

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)

На правах рукописи

Коршунова Майя Ручировна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БИОТОПЛИВНЫХ ДОБАВОК НА
ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И САЖИ
ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛЕНА**

Специальность: 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Михеева Екатерина Юрьевна

Москва – 2023

Оглавление

Аббревиатуры, обозначения и сокращения	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ	13
1.1. Актуальность исследований процессов сажеобразования	13
1.1.1. Образование и рост ПАУ	15
1.1.2. Образование, рост и окисление углеродных наночастиц	18
1.1.3. Сажеобразование при пиролизе этилена	21
1.2. Современные биотоплива как добавка к углеводородным топливам и их влияние на процессы сажеобразования	23
1.3. Экспериментальные методы диагностики образования ПАУ и сажи	27
1.4. Численные методы описания процессов сажеобразования	29
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	31
2.1. Принцип работы ударной трубы	31
2.1.1. Расчет параметров за ударными волнами	34
2.1.2. Экспериментальная установка «ИРИС» на базе ударной трубы	36
2.1.3. Выбор реактора и кинетической схемы, для проведения расчета процессов сажеобразования в ударной трубе	40
2.2. Методы диагностики ПАУ и сажи	43
2.2.1. Метод лазерно-индуцированной флюоресценции и его теоретические основы	43
2.2.2. Реализация метода ЛИФ на ударной трубе	45
2.2.3. Серия экспериментов по измерению ЛИФ при пиролизе смеси бензола	46
2.2.4. Метод лазерно-индуцированной инкандесценции и его теоретические основы	49
2.2.5. Реализация метода ЛИИ на ударной трубе	53
2.2.6. Метод лазерной экстинкции и его теоретические основы	55
2.2.7. Реализация метода лазерной экстинкции на ударной трубе	57
2.2.8. Метод просвечивающей электронной микроскопии	59
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПАУ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛЕНА	61
3.1. Спектры ЛИФ ПАУ при разных температурах	61
3.2. Температурные зависимости оптических плотностей реагирующей газовой среды	62
3.3. Температурная зависимость размеров образующихся углеродных наночастиц	66
3.4. Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ	67
<i>Выводы по исследованию процессов сажеобразования при пиролизе этилена</i>	<i>71</i>
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ БИТОЛИВ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПАУ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛЕНА	73
4.1. <i>Добавки спиртов: метанол и бутанол</i>	<i>73</i>
4.1.1. Температурная зависимость оптической плотности реагирующей газовой среды	73
4.1.2. Температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц	75
4.1.3. Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ	75

<i>Выводы о влиянии добавок метанола и бутанола на сажеобразование при пиролизе этилена</i>	79
4.2. <i>Добавки циклических эфиров: фуран</i>	80
4.3. <i>Добавки циклических эфиров: тетрагидрофуран</i>	82
4.3.1. Спектры ЛИФ ПАУ при разных температурах	82
4.3.2. Температурные зависимости оптических плотностей реагирующей газовой среды	83
4.3.3. Температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц	85
4.3.4. Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ	86
<i>Выводы о влиянии добавок фурана и тетрагидрофурана на сажеобразование при пиролизе этилена</i>	91
4.4. <i>Добавки линейных эфиров: диметиловый эфир</i>	93
4.4.1. Спектры ЛИФ ПАУ при разных температурах	93
4.4.2. Температурная зависимость оптической плотности реагирующей газовой среды	94
4.4.3. Температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц	95
4.4.4. Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ	96
<i>Выводы о влиянии добавки диметилового эфира на сажеобразование при пиролизе этилена</i>	100
4.5. <i>Добавки линейных эфиров: диэтиловый эфир</i>	102
4.5.1. Спектры ЛИФ ПАУ при разных температурах	102
4.5.2 Температурная зависимость оптической плотности реагирующей газовой среды	103
4.5.3. Температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц	104
4.5.4 Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ	105
<i>Выводы о влиянии добавки диэтилового эфира на сажеобразование при пиролизе этилена</i>	109
4.6. <i>Добавки линейных эфиров: диметоксиметан</i>	110
4.6.1. Спектры ЛИФ ПАУ при разных температурах	110
4.6.2. Температурная зависимость оптической плотности реагирующей газовой среды	110
4.6.3 Температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц	112
4.6.4. Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ	113
<i>Выводы о влиянии добавки диметоксиметана на сажеобразование при пиролизе этилена</i>	116
Основные обобщения, выводы и заключения	118
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Классификация ПАУ	121
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Калибровка монохроматора	125
Список использованных источников	126

Аббревиатуры, обозначения и сокращения

ДММ – диметоксиметан, $CH_2OCH_3OCH_2$;

ДМЭ – диметиловый эфир, CH_3OCH_3 ;

ДЭЭ – диэтиловый эфир, $C_2H_5OC_2H_5$;

КВД – камера высокого давления;

КНД – камера низкого давления;

ЛИИ – лазерно-индуцированная инкандесценция;

ЛИФ – лазерно-индуцированная флюоресценция;

ЛЭ – лазерная экстинкция;

НТС – низшая теплотворная способность;

ОУВ – отраженная ударная волна;

ПАУ – полиароматические углеводороды;

ПУВ – падающая ударная волна;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

ТГФ – тетрагидрофуран, C_4H_8O ;

УВ – ударная волна;

УТ – ударная труба;

Ф – фуран, C_4H_4O ;

PM2.5 – particle matter 2,5 – углеродные наночастицы диаметром до 2,5 мкм;

НАСА (hydrogen abstraction and acetylene (or carbon) addition) – аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях отделения водорода и присоединения ацетилена;

DA (Diels-Alder reaction) – аббревиатура названия механизма, основанного на реакции Дильса-Альдера;

HAERA (hydrogen abstraction ethynyl radical addition) – аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях отделения водорода и присоединения этильного радикала;

HAVA (hydrogen abstraction and vinyl acetylene addition) – аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях отделения водорода и присоединения винилацетилена;

MAC (methyl addition/cyclization) – аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях присоединения метильного радикала и циклизации;

PAC (phenyl addition/cyclization) – аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях присоединения фенильного радикала и циклизации;

RSR (resonantly stabilized radicals) – аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях присоединения резонансно-стабилизированных радикалов.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

Исследования формирования углеродных наночастиц и полиароматических углеводородов (основных предшественников образования конденсированной фазы углерода по современным представлениям) важны как с фундаментальной, так и с практической точек зрения: описание процессов сажеобразования необходимо для грамотного моделирования работы двигательных устройств, использующих углеводородные топлива; ПАУ и углеродные наночастицы канцерогенны и токсичны для человека [1], являются загрязнителями окружающей среды [2]; в то же время, технический углерод является коммерческим продуктом и активно используется в химической промышленности [3]. С момента первых попыток описать сажеобразование, модели активно развивались [4], в том числе с точки зрения понимания процессов образования и роста ПАУ [5]. Для построения моделей сажеобразования и их валидации нужны экспериментальные данные о концентрации продуктов промежуточных реакций распада и окисления топлива, температурные зависимости и распределения образующихся углеродных наночастиц по размерам, объемной доли сажи и т.д. В настоящее время накоплено большое количество экспериментальных работ по исследованию сажеобразования [6], были предложены различные теории и кинетические модели [7]. Однако механизм образования сажи и ее предшественников – ПАУ, до сих пор изучен не до конца. Прогресс в понимании сажеобразования сильно ограничивается трудностью экспериментальной диагностики ПАУ *in situ* [8]. Оптические методы диагностики, особенно с применением различных лазерных методик, наиболее подходят для указанных целей и широко применяются среди исследователей [8], [9].

Рассмотрение влияния кислородсодержащих биотоплив как добавок к углеводородному топливу на процессы сажеобразования – другая актуальная сторона таких исследований. Ввиду ограниченности запасов полезных ископаемых, а также широко обсуждаемой повестки климатических изменений активно ведутся поиски альтернативных возобновляемых видов топлив, среди которых особенно выделяются кислородсодержащие биотоплива. Производство таких топлив при переработке биомасс может снизить выбросы парниковых газов или вовсе достичь углеродной нейтральности, а присутствие в молекуле кислорода интенсифицировать окисление и снизить количество образующихся конденсированных частиц сажи. Исследованию влияния добавок кислородсодержащих биотоплив на сажеобразование при горении посвящено большое количество экспериментальных работ. Однако при работе реальных устройств могут возникать условия пиролиза, например, ввиду недостатка/неравномерного распределения окислителя, или при попадании топливной смеси на относительно холодные стенки конструкций. При пиролизе и горении влияние добавки биотоплива на сажеобразование может существенно отличаться, поэтому

исследования влияния добавок биотоплив на сажеобразование в условиях пиролиза являются актуальными.

Разработанность темы

Изучение вопросов образования углеродных наночастиц активно ведется с 1980х годов, с тех пор были разработаны различные модели образования первого ароматического кольца и дальнейшего роста ПАУ и сажи [10]–[12], подходы к реализации численных методов решений задач сажеобразования [13]–[15]. Однако, ряд вопросов до сих пор не находит однозначного ответа, например, переход углерода из газовой фазы в твердую [11]. Среди разных групп исследователей выдвигаются различные гипотезы возможных зародышей: от пирена $C_{16}H_{10}$ до гораздо более крупных молекул [16], [17] и физико-химических механизмов, приводящих к нуклеации. Среди разных углеводородов этилен по совокупности характеристик является наиболее удобным для проведения исследований процесса сажеобразования [15]–[18], дополнительным плюсом является факт того, что иерархически, кинетические модели углеводородов строятся на химической кинетике C_1 - C_3 углеводородов.

Для понимания процессов образования углеродных наночастиц, важным звеном является исследование формирования и роста промежуточных соединений – полиароматических углеводородов. Для их диагностики в пламенах широко применяют методы масс-спектрометрии [19], [20] и лазерно-индуцированной флюоресценции [8], [21]–[23]. Оптическая диагностика ПАУ в настоящее время представляет большую сложность в связи с огромным разнообразием молекул и отсутствием достаточной информации по их оптическим свойствам. Условия пиролиза накладывают дополнительные технические трудности в постановке эксперимента, но получение спектральных свойств ЛИФ ПАУ при повышенных температурах особенно актуально [8].

Помимо исследований процессов формирования и роста ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе и окислении различных типов углеводородов, в литературе широко представлен класс работ по изучению влияния кислородсодержащих биотопливных добавок на процессы сажеобразования. В целом среди таких исследований наблюдается тенденция снижения образования ПАУ и углеродных наночастиц, однако единого мнения, объясняющего механизм такого влияния, нет [24], и в некоторых условиях такие добавки оказывают промотирующее влияние на указанные процессы [25].

Учитывая вышесказанное, данная работа была посвящена экспериментальному и численному исследованию процессов сажеобразования при пиролизе этилена с добавками кислородсодержащих биотоплив различных химических групп. Условия пиролиза воспроизводились при помощи ударной трубы, а для диагностики процессов сажеобразования применялись различные оптические методы, направленные на получение спектральных зависимостей различных классов ПАУ и

температурных зависимостей параметров, отражающих влияние кислородсодержащих добавок на изучаемые процессы.

Цели и задачи работы

Цель работы – исследование влияния добавок кислородсодержащих биотоплив на процессы сажеобразования при пиролизе этилена.

Задачи работы:

1. Реализовать комплексную диагностику формирования ПАУ и углеродных наночастиц методами лазерно-индуцированной флюоресценции (ЛИФ), лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) и лазерной экстинкции в условиях пиролиза углеводородов в ударной трубе.
2. Экспериментально исследовать эволюцию спектров ЛИФ ПАУ в зависимости от температуры и стадии протекания реакции при пиролизе этилена с добавками биотоплив: линейных и циклических эфиров (диметилового эфира, диэтилового эфира, диметоксиметана и тетрагидрофурана). Оценить влияние добавок выбранных кислородсодержащих биотоплив на сигналы ЛИФ ПАУ.
3. Экспериментально исследовать формирование углеродных наночастиц методами лазерной экстинкции и ЛИИ при пиролизе этилена с добавками биотоплив: спиртов (метанола, бутанола), линейных и циклических эфиров (диметилового эфира, диэтилового эфира, диметоксиметана, фурана и тетрагидрофурана). Установить характер влияния добавок выбранных кислородсодержащих биотоплив на формирование конденсированной фазы углерода.
4. Провести численное моделирование для оценки тепловых и кинетических эффектов влияния кислородсодержащих биотоплив на формирование ПАУ и сажи при пиролизе этилена. Установить пути реакций образования ПАУ в исследованных смесях.

Научная новизна работы

При выполнении данной работы для диагностики образования ПАУ и углеродных наночастиц были получены следующие результаты:

1. Метод ЛИФ в ударно-трубном эксперименте впервые применен для регистрации спектров ЛИФ различных классов ПАУ. Измерения проведены в спектральном диапазоне 250-600 нм в смесях этилена с добавками кислородсодержащих биотоплив (диметилового эфира, диэтилового эфира, диметоксиметана и тетрагидрофурана), в зависимости от температуры и времени реакции.
2. При помощи метода ЛИИ получены температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц в диапазоне 2100-2660 К, проведено сопоставление результатов измерений размеров методом ЛИИ с результатами измерений размеров образцов углеродных наночастиц на просвечивающем электронном микроскопе. Впервые проанализировано влияние добавок кислородсодержащих биотоплив (метанола, бутанола, диметилового эфира, диэтилового эфира,

диметоксиметана, фурана и тетрагидрофурана) на размеры образующихся углеродных наночастиц при пиролизе этилена.

3. Методом лазерной экстинкции на длинах волн 405 нм и 633 нм получены температурные зависимости оптической плотности исследуемых реагирующих газовых смесей, выявлена различная склонность кислородсодержащих биотоплив (метанола, бутанола, диметилового эфира, диэтилового эфира, диметоксиметана, фурана и тетрагидрофурана) к сажеобразованию и их влияние на формирование крупных ПАУ и конденсированной фазы при пиролизе этилена.

4. Проведен численный кинетический расчет, на основании результатов которого, опираясь на полученные экспериментальные зависимости, были определены кинетические пути влияния кислородсодержащих биотоплив на формирование ПАУ при пиролизе этилена.

5. На основе полученных экспериментально и численно результатов показано, что в условиях пиролиза выбранные добавки кислородсодержащих биотоплив, а именно: спирты (метанол, бутанол), линейные (диметиловый эфир, диэтиловый эфир, диметоксиметан) и циклические эфиры (фуран и тетрагидрофуран) ускоряют процессы распада этилена и промотируют сажеобразование, за счет образования метильного CH_3 и этильного C_2H_5 радикалов, а также пропилена C_3H_6 в случае бутанола.

Теоретическая и практическая значимость

Данные о ЛИФ ПАУ при различных температурах, в совокупности с температурными зависимостями оптической плотности исследованных смесей и размеров образующихся углеродных наночастиц могут представлять теоретическую значимость с точки зрения развития кинетических моделей сажеобразования и использоваться для валидации разрабатываемых моделей для кислородсодержащих биотоплив. С практической точки зрения, полученные экспериментальные данные ЛИФ различных классов ПАУ могут использоваться для развития средств их оптической диагностики, а температурные зависимости размеров образующихся наночастиц и распределения частиц по размерам – для разработки процессов промышленного производства сажи с заданными свойствами.

Методология и методы исследования

В качестве экспериментального стенда для исследований процессов сажеобразования использовалась экспериментальная установка «ИРИС» на базе ударной трубы стандартной конструкции, располагающаяся в лаборатории «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН. Для исследования процессов сажеобразования, а именно получения спектров ЛИФ ПАУ и температурных зависимостей оптической плотности и размеров образующихся углеродных наночастиц для реагирующих смесей, применялись различные методы оптической диагностики. Измерения сигналов флуоресценции полиароматических углеводородов производились методом

лазерно-индуцированной флюоресценции при помощи Nd:YAG лазера (длина волны 266 нм) и ICCD камеры в спектральном диапазоне 250-600 нм. Этот метод использовался для установления образующихся классов ПАУ в зависимости от температуры, времени протекания реакции и состава исследуемой смеси. Измерения оптической плотности реагирующих газовых смесей проводились методом лазерной экстинкции при помощи диодного и He-Ne лазеров на длинах волн 405 нм и 633 нм соответственно. Измерения на длине волны 405 нм позволяют диагностировать формирование крупных молекул ПАУ и сажи, а на 633 нм – только сажи. Для измерения размеров образующихся углеродных наночастиц методом лазерно-индуцированной инкандесценции использовался Nd:YAG лазер (длина волны 1024 нм) и прибор ЛИИ (состоящий из ФЭУ и интерференционных светофильтров) для регистрации сигналов инкандесценции на длинах волн 450 и 670 нм, а также программное обеспечение, разработанное в лаборатории неравновесных процессов ОИВТ РАН. Помимо этого, для измерения размеров образующихся частиц, образцы углеродных наночастиц исследовались на просвечивающем электронном микроскопе марки *FEI Osiris*, расположенном в Центре коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники» РАН. При помощи данных методов оценивалось влияние кислородсодержащих биотопливных добавок на процессы сажеобразования в этилене.

Для численного моделирования процессов сажеобразования использовалась программа *OpenSMOKE++* [26], и кинетическая модель, описывающая пиролиз и окисление этилена [15], [27], [28]. Для описания процессов сажеобразования в присутствии добавок биотоплив, модель была дополнена блоками реакций пиролиза выбранных веществ из работ [29]–[31]. Численное моделирование использовалось для оценки изменения температуры в реагирующих газовых смесях и установления влияния кислородсодержащих биотопливных добавок на пути роста ПАУ.

Научные положения, выносимые на защиту

- Результаты измерений спектров ЛИФ ПАУ в диапазоне 250-600 нм, оптической плотности на длинах волн 405 нм и 633 нм, и размеров углеродных наночастиц при пиролизе смеси 5% C_2H_4 в Ar с добавками 0,5-1% спиртов CH_3OH/C_4H_9OH , линейных эфиров $CH_3OCH_3/C_2H_5OC_2H_5/CH_3OCH_2OCH_3$ и циклических эфиров C_4H_4O/C_4H_8O за отраженными ударными волнами в температурных диапазонах от 1650 до 2600 К.
- Ускорение образования различных классов ПАУ и сажи при пиролизе этилена в присутствии добавок биотоплив.
- Склонность биотоплив к сажеобразованию в условиях пиролиза: наименьшая у метанола CH_3OH , бутанола C_4H_9OH и диметоксиметана $CH_3OCH_2OCH_3$, средняя у диэтилового эфира $C_2H_5OC_2H_5$ и тетрагидрофурана C_4H_8O , высокая у фурана C_4H_4O .
- Результаты численного моделирования процессов сажеобразования при пиролизе этилена с добавками кислородсодержащих биотоплив, а именно: рассчитано изменение температуры

реагирующей газовой смеси относительно начальной за ОУВ, установлены пути химических реакций роста ПАУ, выявлены ключевые химические реакции влияния биотоплив на формирование ПАУ.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обусловлена использованием современных экспериментальных средств диагностики и методов численного моделирования. В ходе выполнения работ соблюдалась методология проведения эксперимента, в результате чего измерения характеризовались воспроизводимостью полученных результатов и их согласием с проведенным численным моделированием. Кроме того, достоверность результатов подтверждается согласием с имеющимися литературными сведениями.

Значимость обсуждений и выводов в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых журналах и высокими оценками на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Автор принимал активное участие в постановке задач, планировании исследований, проведении экспериментов и численного моделирования, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Все результаты и положения, выносимые на защиту, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его активном участии.

Апробация результатов

Результаты по материалам диссертации докладывались на следующих международных и российских научных конференциях:

- XXXV International Conference on Equations of State for Matter. Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2020 г.
- XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву. Москва, Россия, 2020 г.
- XXXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2021 г.
- XI Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения». Новосибирск, Россия, 2021 г.
- 15 Научной конференции отдела горения и взрыва ФИЦ ХФ РАН. Москва, Россия, 2022 г.
- XXXVII International Conference on Equations of State for Matter. Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2022 г.
- 2nd International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments. Самара, Россия, 2022 г.

– 39th International Symposium on Combustion. Vancouver, Canada, 2022 г.

– XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву. Суздаль, Россия, 2022 г.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, из которых 5 статей принадлежат журналам из списка ВАК РФ, 4 – журналам, индексирующимся в системах цитирования Scopus, 4 – журналам, индексирующимся в системах цитирования Web of Science.

1. A. Drakon, A. Eremin, M. Korshunova, E. Mikheyeva. PAH formation in the pyrolysis of benzene and dimethyl ether mixtures behind shock waves // *Combust. Flame*, 2021, V. 232, 111548.
2. А. Дракон, А. Еремин, М. Коршунова, Е. Михеева. Сажеобразование при пиролизе этилена с добавками фурана и тетрагидрофурана // *Физика горения и взрыва*, 2022, Т. 58, № 4, С. 41-51.
3. А. Еремин, М. Коршунова, Е. Михеева. Сажеобразование при пиролизе этилена с добавками метанола и бутанола // *Горение и взрыв*, 2022, Т. 15, № 1, С. 22-29.
4. D. Nativel, S. Peukert, J. Herzler, A. Drakon, M. Korshunova, E. Mikheyeva, A. Eremin, M. Fikri, C. Schulz. Shock-tube study on the influence of oxygenated co-reactants on ethylene decomposition under pyrolytic conditions // *Proceed. Combust. Inst.*, 2023, V. 39.
5. А. Дракон, А. Еремин, В. Золотаренко, М. Коршунова, Е. Михеева. Экспериментальное исследование образования ПАУ и сажи при пиролизе этилена с добавками ДМЭ, ДЭЭ и ДММ // *Физика горения и взрыва*, 2023, Т.59, №2, С. 69-82.

Соответствие специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Экспериментальные и расчетные исследования кинетики формирования ПАУ и образования конденсированной фазы углерода при пиролизе углеводородов соответствуют направлениям п.1 «Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах» и п.4 «Неоднородные аэродисперсные системы» в соответствии с паспортом специальности 1.3.14.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, 4 главы, заключение, список литературы (232 наименования) и 2 приложения. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 108 рисунков и 2 таблицы с учетом приложения.

В первой главе приводится литературный обзор исследований, рассматривающих различные стадии процесса сажеобразования, экспериментальных средств оптической диагностики и методов численного моделирования, влияния современных кислородсодержащих биотопливных добавок на процессы сажеобразования.

Во второй главе приводится описание экспериментальной установки и используемых оптических методов диагностики (лазерно-индуцированной флуоресценции, лазерной экстинкции и лазерно-индуцированной инкандесценции). Приводятся результаты серии экспериментов по реализации метода ЛИФ ПАУ при пиролизе бензола.

В третьей главе изложены результаты экспериментального и численного исследования процессов образования ПАУ и сажи при пиролизе этилена.

В четвертой главе приводятся результаты экспериментального и численного исследования смесей с кислородсодержащими биотопливами. Проведен анализ влияния рассмотренных биотоплив на образование ПАУ и сажи при пиролизе этилена.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – старшему научному сотруднику лаборатории «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН к.ф.-м.н. Михеевой Екатерине Юрьевне за помощь в постановке задачи исследований и за общее руководство работой; благодарит сотрудников лаборатории Неравновесных процессов ОИВТ РАН – заведующего лабораторией, д.ф.-м.н., профессора Александра Викторовича Еремина за участие в обсуждении результатов и ценные комментарии, старшего научного сотрудника, к.ф.-м.н. Дракона Александра Всеславовича за помощь и полезные замечания при проведении численных расчетов, благодарит научного сотрудника Колотушкина Романа Николаевича за помощь в обработке экспериментальных результатов.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1. Актуальность исследований процессов сажеобразования

В настоящее время и, вероятно, в ближайшем будущем ископаемые углеводороды по-прежнему будут обеспечивать наибольшую часть мирового спроса на топлива, сырье для производства энергии и химической промышленности. Одним из основных вопросов изучения процессов горения углеводородов является образование углеродных наночастиц. При использовании углеводородов в качестве топлива сажа является нежелательным побочным продуктом, образующимся при неполном сгорании или пиролизе в различных видах двигательных установок. В дополнение к проблемам выбросов парниковых газов, образование углеродных наночастиц (сажи) может снижать эффективность и надежность работы различных двигательных устройств. Например, отложения сажи в топливных форсунках могут привести к преждевременному воспламенению, пропуску зажигания и неисправности двигателя [32]. Образование сажи в результате пиролиза топлива (коксования) в двигателях гиперзвуковых самолетов или ракет стало одним из основных ограничений на пути внедрения новых технологий охлаждения топлива [33]. Кроме того, известно, что частицы сажи, выбрасываемые в атмосферу, оказывают серьезное негативное воздействие на окружающую среду, климат и здоровье человека [1], [2]. В частности, мелкие частицы диаметром менее 2,5 микрон (PM_{2,5}), могут проникать в легкие человека и вызывать различные проблемы с дыханием и сердечно-сосудистой системой [34].

Необходимость обеспечивать эффективное использование ископаемых топлив, контролировать выбросы продуктов их сгорания, представляющих опасность для окружающей среды и здоровья, требует понимания физических и химических процессов сажеобразования. В последние годы было проведено много исследовательских работ по изучению механизма образования сажи [10], [35]–[37], процесс условно разделили на следующие стадии [38]: 1) образование газофазных прекурсоров сажи; 2) образование «зародышей» сажи или центров нуклеации; 3) поверхностный рост «зародышей» и их коагуляция; 4) окисление углеродных наночастиц. Эти этапы (см. рисунок 1.1) подробно описаны в обзорах по теме образования сажи и будут описаны в разделах 1.1.1-1.1.2.

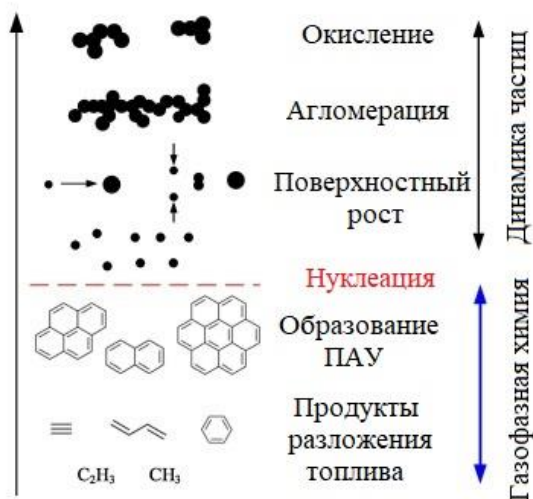


Рисунок 1.1 – Схема этапов образования углеродных наночастиц [39]

Другим фактором, стимулирующим развитие обсуждаемых процессов, является экологический вопрос. Во многих исследованиях было доказано отрицательное влияние ПАУ на окружающую среду и здоровье человека [1], [2]. Среди молекул ПАУ, состоящих из 2-6 колец, многие вызывают немедленное воздействие на организм: например, $C_{10}H_8$ или $C_{14}H_{10}$ воздействуют на центральную нервную и дыхательную системы, желудочно-кишечный тракт, вызывая лейкоцитоз, фотодерматит и эритему [40]. Наиболее выраженное канцерогенное воздействие на организм человека относят группе молекул-изомеров бензо(б)флуорантена ($C_{20}H_{12}$), бензо(ж)флуорантена ($C_{20}H_{12}$), бензо(к)флуорантена ($C_{20}H_{12}$); холантрону ($C_{20}H_{14}$) и дибенз(а,н)пирену ($C_{24}H_{14}$). Мониторинг ПАУ в окружающей среде начался с 1976 года, когда Министерство охраны окружающей среды США (EPA) создало список из 16 приоритетных (наиболее токсичных) ПАУ (часто называемых «родительскими ПАУ») [41], [42] (см. рис.1.2).

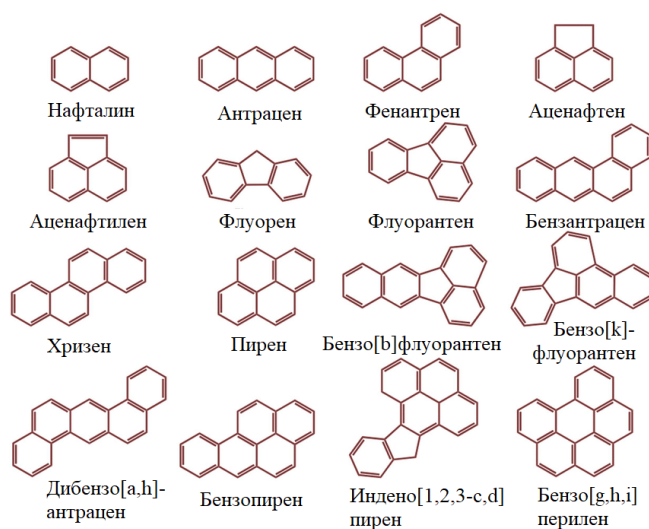


Рисунок 1.2 – Список 16 приоритетных ПАУ

Современные исследования настоятельно указывают на необходимость расширения этого списка [43], и заключают, что канцерогенная активность ПАУ увеличивается с увеличением количества ароматических колец [44]. Основные источники выбросов ПАУ различны по странам, поскольку они напрямую зависят от типа систем производства энергии. Более 80% выбросов приходится на развивающиеся страны, источником половины из них – сжигание биомассы и угля. Выбросы ПАУ в развитых странах также значительны, источниками служат транспортные средства, бытовые и промышленные системы отопления [45]. Правильное моделирование химического состава ПАУ позволяет снизить выбросы сажи, образующейся при горении [46] (посредством достоверного учета влияния параметров и условий работы систем сжигания), начиная с 1980-х годов активно ведутся разработки различных кинетических моделей их образования. Дополнительно к моделям, позволяющим предварительно оценивать выбросы ПАУ и сажи, важным аспектом с экологической точки зрения является развитие средств и методов их мониторинга. На данный момент времени, анализ содержания ПАУ в образцах воздуха осуществляется при помощи методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии [47], [48], которые предполагают процедуры отбора проб, что может приводить к возникновению дополнительных погрешностей. Поэтому важно развивать оптические *in situ* методы диагностики ПАУ.

Образование углеродных наночастиц имеет и широкое практическое применение: технический углерод используется в качестве наполнителя резиновых изделий или красок для печати, углеродные наночастицы используют в качестве катализаторов на катодах в солнечных батареях или топливных элементах [3], изучение процессов их формирования связано с производством углеродных нанотрубок, фуллеренов, графена [49], находящих применение в областях материаловедения и микроэлектроники.

В последнее десятилетие было опубликовано большое количество обзорных работ [7], [9]–[11], отражающих современный прогресс в развитии понимания кинетики сажеобразования. Но поскольку такие процессы очень сильно зависят от условий их протекания, исследования сажеобразования являются актуальными как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

1.1.1. Образование и рост ПАУ

Несмотря на разнообразие молекул ПАУ, образование первого ароматического кольца (молекулы бензола или ее радикала – фенила) является важным этапом в процессах образования ПАУ, поскольку первое ароматическое кольцо служит «строительным блоком» для роста последующих более крупных молекул. На начальных этапах изучения формирования бензола была предложена концепция полииновых путей, которая предполагала формирование C_6H_6 за счет реакций полимеризации ацетилена [50]. Позже, для описания каналов образования бензола или его радикала было предложено множество реакций [7], [10], [11], среди которых особенно выделяется

реакция рекомбинации пропаргила C_3H_3 [51] или его реакции с аллильными радикалами, которая является доминирующей при пиролизе многих углеводородов.



Помимо бензола, и другие ароматические углеводороды могут выступать в роли первичных соединений, дающих начало росту крупных ПАУ, не проходя через бензол в качестве промежуточного соединения. Например, при циклизации ненасыщенных алифатических радикалов могут образовываться такие соединения как фенилацетилен [52]. Другим примером могут служить циклические молекулы с нечетным количеством атомов углерода, к образованию которых приводит цепочка реакций [53]:



После образования первого ароматического кольца, предложено несколько основных химических путей формирования более крупных ПАУ: НАСА (hydrogen abstraction and acetylene (or carbon) addition) [54], [55], DA (Diels-Alder reaction) [56], НАВА (hydrogen abstraction and vinyl acetylene addition), НАЕРА (hydrogen abstraction ethynyl radical addition) [57], МАС (methyl addition/cyclization) [19], ПАС (phenyl addition/cyclization) [58], [59], RSR (resonantly stabilized radicals) [60], [61].

Механизм НАСА (в рамках рассмотрения реакций роста ПАУ) представляет собой последовательность реакций отсоединения водорода (образование радикала ПАУ) и последующей реакции радикала ПАУ с ацетиленом. Поскольку ацетилен часто является продуктом реакций, протекающих при пиролизе/окислении различных углеводородов, канал роста ПАУ посредством механизмов НАСА является очень распространённым [12], [62]. Слабой стороной данного механизма является низкая скорость обратных реакций, что приводит к непрекращающемуся росту ПАУ. Реакции добавления ацетилена имеют низкие энергетические барьеры и высокую экзотермичность, что поддерживает этот эффект. В работах [12], [63] указывалось, что данный механизм занижает скорость образования ПАУ и сажи относительно экспериментальных данных. Такой эффект связан с возможностью механизма описывать процессы сажеобразования в различных углеводородах с разной степенью точности. В работе [64] было исследовано образование ПАУ в смесях этилена, и было установлено, что НАСА является основным механизмом в условиях пиролиза и окисления этилена (с избытком топлива). Авторы [65] изучая реакции радикалов $C_{10}H_7$ с ацетиленом установили, что доминирующим продуктом среди аценафтилена $C_{12}H_8$, антрацена

$C_{14}H_{10}$ и фенантрена $C_{14}H_{10}$ является $C_{12}H_8$ (имеет в составе кольцо из 5 атомов углерода). Позже было выдвинуто предположение [66], что после образования $C_{10}H_7$, для молекулы ПАУ благоприятен рост не в сторону линейного «вытягивания» молекулы или реакции «bay surface site» (см. рисунок 1.3), а реакций типа «armchair surface site».

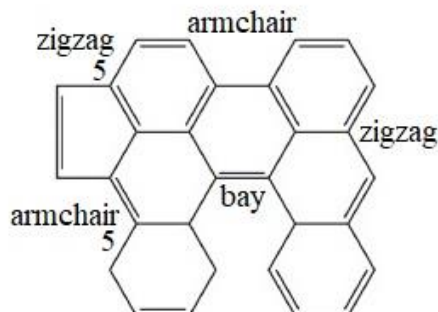


Рисунок 1.3 – Возможные присоединения радикалов к молекуле ПАУ для ее дальнейшего роста («5» - образуется кольцо из 5 атомов углерода [67])

Аналогичные НАСА каналы роста были предложены в схеме Биттнера–Говарда [68]. Отличие от НАСА заключается в месте присоединения второй молекулы ацетилена: две молекулы ацетилена образуют C_4H_4 , что приводит к дальнейшему замыканию цепи с образованием второго кольца. Последующий анализ [69] предложенного механизма показал, что образующийся радикал C_8H_7 нестабилен при температурах пламени, что накладывает ограничения на его применение.

Авторы [56] предположили, что механизм реакций Дильса-Альдера (DA) является доминирующим при присоединении ацетилена в область «bay surface site» и может хорошо дополнять механизм НАСА. Однако в работе [70] было показано, что путь реакций DA не может конкурировать с механизмом НАСА в образовании соединений $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$, $C_{16}H_{10}$ из-за высокого энергетического барьера реакций и их низкой скорости протекания.

Поскольку в условиях пиролиза и горения образуется множество радикалов помимо ацетилена, на базе механизма НАСА были предложены другие. Например, механизм НАВА подразумевает добавление к радикалу ПАУ винилацетилена C_4H_4 или винильного радикала C_2H_3 (НАВА*). Поскольку C_4H_4 и C_2H_3 , как и ацетилен, являются распространёнными продуктами горения различных углеводородов, рост ПАУ посредством этого механизма может не уступать НАСА. Преимущество НАВА заключается в том, что крупная молекула ПАУ может быть образована за 1 реакцию добавления винилацетилена с последующим замыканием кольца, а двойные и тройные связи в молекуле увеличивают ее реакционную способность. Механизм присоединения винильного радикала объясняет пути образования крупных ПАУ, имеющих в своем составе кольца из 5-ти атомов углерода, окруженные бензольными кольцами (например, как флуорантен или кораннулен [71]) и может конкурировать с механизмом НАСА [72].

Механизм МАС – еще один механизм роста ПАУ, рассматривающий реакции присоединения не ацетилена, а метильного радикала. Авторы [19], основываясь на результатах своих экспериментальных измерений, предложили механизм, рассматривающий рост ПАУ через реакции присоединения метила, с последующим отделением водорода, в котором замыкание нового бензольного кольца происходит за 2-3 промежуточных шага. Одним из достоинств механизма является то, что он предлагает путь реакций разложения кольца из 5 атомов углерода, с последующим образованием кольца из 6 атомов (пути образования $C_{10}H_8$ из C_9H_8 , $C_{12}H_{10}$ из $C_{13}H_{10}$). Однако образование молекулы пирена вероятнее протекает через механизм НАСА [73], поскольку ацетилен быстрее образует кольцо, попадая в «armchair surface site».

Авторы [58], основываясь на своих исследованиях продуктов пиролиза толуола и бензола, предложили механизм роста ПАУ посредством добавления фенила и последующей циклизацией (РАС). В рамках данного механизма образование стабильной молекулы ПАУ происходит с повышением температуры, когда (после присоединения фенильного радикала), происходит отделение водорода и бензольное кольцо замыкается. РАС не может описать образование симметричных молекул (например таких, как коронен).

Резонансно стабилизированные радикалы (RSR) – еще одна важная группа молекул, принимающая участие в росте ПАУ. Эти радикалы могут присутствовать в высоких концентрациях в пламени из-за их относительно стабильной природы [60], внося существенный вклад в процессы формирования и роста ПАУ. Одним из таких радикалов является упомянутый выше пропаргил – его рекомбинация рассматривается как один из наиболее существенных каналов образования бензола [74], в работе [11] рассмотрен его возможный вклад в рост молекул ПАУ. Другие пути роста ПАУ включают реакции образования ковалентно-связанных комплексов за счет реакций резонансно стабилизированных радикалов с нечетным количеством атомов углерода C_3H_5 , C_5H_5 , C_7H_7 , C_9H_8 [5], [38], [75], [76]. В работе [76] указывается, что *c*- C_5H_5 является важным радикалом при образовании второго кольца в условиях горения многих углеводородов.

1.1.2. Образование, рост и окисление углеродных наночастиц

Основным дискуссионным вопросом в отношении процессов сажеобразования остается переход углерода из газовой фазы в твердую. На данный момент развития моделей сажеобразования этот этап остается наименее понятным, поскольку нет четкой границы между предшественниками сажи и частицами сажи. С физической точки зрения «зрелые» частицы сажи обычно имеют диаметр >10 нм, в то время как в моделях сажеобразования часто предполагается, что зарождающиеся частицы имеют диаметр в диапазоне 1-5 нм [6], [77]. Исследования показали, что такие «ранние» частицы (или «молодая» сажа) являются жидкоподобными и легко подвергаются деформации [78], и поэтому их иногда называют наночастицами или nanoорганическим углеродом, а не частицами

сажи [18]. Химически частицы сажи и ее предшественники состоят в основном из углерода и некоторого количества водорода. Зарождающиеся частицы могут иметь отношение водорода к углероду ($H/C \geq 0,5$), хотя по мере созревания сажи она подвергается дегидрированию, и отношение H/C зрелых частиц обычно составляет $\leq 0,125$ [79].

В литературе, посвящённой процессам нуклеации углеродных наночастиц, приняты 3 основных гипотезы, описывающих такие процессы: нуклеация путем образования двумерных изогнутых фуллерен-подобных структур ПАУ [80], нуклеация за счет процессов химических реакций присоединения ПАУ в трехмерные структуры [6], [11], нуклеация посредством физических процессов коалесценции ПАУ средних размеров [81].

Первая гипотеза предполагает, что при характерных температурах пламени, будут иметь место реакции дегидрирования, а ПАУ с кольцами из 5 атомов углерода в составе, могут способствовать образованию сферических стабильных углеродных структур [82], удовлетворяющих требованиям валентности. Такие структуры состоят из олигомеров ПАУ, а условия пламени (температура, давление, концентрация ненасыщенных углеводородов) будет определять дальнейший путь их роста: образование «луковичных» сажевых структур происходит из-за «неправильного» роста фуллерена [83] и реакций олигомеров с легкими углеводородами, приводящих к росту сажи. Однако медленная скорость образования таких структур не соответствует наблюдаемым скоростям образования сажи в экспериментах [77].

В пользу двух оставшихся гипотез, подразумевающих процессы димеризации, косвенно свидетельствуют некоторые эксперименты, в которых распределение частиц по размерам имеет бимодальный характер [84]–[86]. В работе 1985 года авторы [87], проанализировав термодинамические свойства различных молекул углеводородов $C_{2n}H_{2m}$, ($n=1..21$, $m=1..8$) в диапазоне температур 1500–3000 К, и исследовав химические пути образования крупных ПАУ, предложили ряд наиболее стабильных ПАУ, в число которых вошел пирен $C_{16}H_{10}$ и коронен $C_{24}H_{12}$, в последующем такие частицы стали основными кандидатами на роль димеров. В работах [88], [89] рекомбинация пирена рассматривается как возможный путь образования зародышей сажи. Но позже было определено, что легкие ПАУ имеют низкую энергию Ван-дер-Ваальсовых дисперсионных связей для образования стабильного димера при характерных температурах пламени [86], [90]. Теоретические доказательства против гипотезы рекомбинации пирена были представлены в [91]–[93], где обсуждалось, что температурные условия пламени не подходят для димеризации пирена, и в качестве зародышей могут выступать гораздо более крупные соединения, такие как $C_{54}H_{18}$. Для оправдания предположения образования димеров пирена была выдвинута вспомогательная гипотеза: образование ионных связей [94]. Несмотря на многочисленную критику, пирен часто включается в механизмы, как начальный компонент для образования зародышей сажи.

В работах [95], [96] авторы подчеркивают важность химических связей на концах молекул ПАУ, для осуществления процессов нуклеации: алифатические фрагменты упрощают физический процесс слипания ПАУ в кластеры при высоких температурах, образуя ароматические алифатически-связанные углеводороды. Результаты исследований образцов сажи на атомно-силовом микроскопе показали [16], [97], что даже на начальном этапе сажеобразования в пламени присутствуют такие структуры. Данный факт подтверждает гипотезу, что плоские молекулы могут изгибаться, образуя двумерные структуры, называемые *E-bridge*. На данный момент времени такая теория образования центров нуклеации является распространенной [5], [81]: молекулы ПАУ (размеров до 5-6 колец) сталкиваются и образуют угловатую структуру, соединённую «мостиком» (надо заметить, что в качестве «мостиков» рассматриваются и отдельные радикалы), затем отделение атома водорода в области мостика приводит к выравниванию молекулы в плоскую [98], к тому же такая молекула может быть достаточно большой для димеризации. В работе [99] отмечалось, что для процессов нуклеации углеродных наночастиц из ПАУ, скорее всего, нужны необратимые химические реакции, которые обеспечат достаточное количество центров нуклеации по отношению к концентрациям реагирующих газовых частиц, а механизм димеризации стабильного конкретного ПАУ с образованием гомогенных зародышей является маловероятным.

После образования «зародышей» сажи из газовой фазы происходит их дальнейший рост за счет поверхностных реакций присоединения и коагуляции частиц, включающей слияние и образование агрегатов сажи. С терминологической точки зрения под коагуляцией подразумевают процессы «слипания» частиц, такие как коалесценция, агрегация и агломерация. Коалесценция подразумевает процессы слияния зарождающихся углеродных наночастиц, когда граница между ними перестает существовать в результате столкновений. Агломерация относится к образованию группы частиц, слабо удерживаемых вместе за счет Ван-дер-Ваальсовых сил, которые в последствии могут объединяться в более крупные сферические частицы или агломерироваться с образованием агрегатов сажи [100]. Агрегаты сажи обычно представляют собой цепеобразные скопления частиц сажи длиной ≥ 100 нм. Для изучения вопросов поверхностного роста важным является установление реакционной способности поверхности, представляющей число активных центров для химической реакции поверхностного роста [77], [88]. Основным механизмом, описывающим поверхностный рост, является механизм «surface НАСА» [101], в котором, по аналогии с механизмом роста ПАУ, основной молекулой является ацетилен. Позже была подчеркнута роль радикалов CH_3 , C_2H , C_3H_3 в реакциях поверхностного роста [102]. Параллельно с процессами поверхностного роста происходит коагуляция частиц, которая определяет размер и структуру сажи, сильно влияет на скорость поверхностного роста частиц. Поскольку описание коагуляции сильно зависит от физических условий протекания реакций, морфологии образующихся

частиц, их распределения по размерам, на данный момент развития моделей сажеобразования точное описание таких процессов затруднительно.

Сферическая форма углеродных наночастиц изначально трактовалась лишь процессами коалесценции (процесс характеризуется увеличением массы частицы, но не площади ее поверхности). Однако более поздние работы показали, что образование сфероподобных частиц возможно в процессах агрегации, а реакции поверхностного роста могут быстро сглаживать образующуюся поверхность в сферическую.

Окисление углеродных наночастиц – процесс обратный их росту. Основными окислителями сажи являются радикал OH и молекула O_2 , а также O , H_2O , CO_2 и NO_2 [103], [104]. В процессах окисления часть углерода связывается и «удаляется» из цепочки образования сажи еще в газовой фазе. Помимо окисления, посредством O_2 может протекать фрагментация крупных частиц на более мелкие: молекула кислорода может «проникать» в зарождающиеся частицы и окислять их, либо разрушать связи между частицами агрегата. Поэтому, применительно к условиям горения в двигательных установках, исследование кислородсодержащих топлив является актуальной темой последних десятилетий, что будет рассмотрено ниже.

1.1.3. Сажеобразование при пиролизе этилена

Как «модельный» углеводород в данной работе применялся этилен C_2H_4 . Он широко применяется среди исследователей для изучения процессов сажеобразования, в силу подходящих физико-химических характеристик для таких исследований. Дополнительным плюсом является факт того, что иерархически кинетические модели строятся на кинетике легких C_1 - C_3 углеводородов и этилен входит в их число. В работах авторов [20], [105] при окислении этилена в широком диапазоне давлений было показано, что основным продуктом его распада является винильный радикал C_2H_3 . Авторы [71] рассматривали рост ПАУ посредством различных радикалов C_2H_x и установили, что при пиролизе этилена радикал C_2H_3 имеет важную роль в таких процессах. В работах [106], [107] в проточных типах реакторов при пиролизе этилена проводились измерения различных классов ПАУ, в [106] показано, что основными образующимися соединениями, в десятки раз превышающими по концентрации более крупные, в температурном диапазоне 1073-1323 К являлись $C_{10}H_8$ и $C_{12}H_8$, среди более крупных ПАУ преобладали бенз[а]пирен $C_{20}H_{12}$, индено[1,2,3-с,d]пирен $C_{22}H_{12}$ и бензо[g,h,i]перилен $C_{22}H_{12}$. В работе [108] изучающей образование ПАУ методом ЛИФ при горении предварительно перемешанных ламинарных пламен этилена было показано, что на более поздних стадиях сажеобразования (при измерениях на больших высотах пламени) сигнал ЛИФ сдвигался в область больших длин волн, в области спектра 340 нм сигнал ЛИФ был постоянен почти на всей высоте пламени и соотносился с молекулой $C_{10}H_8$. При помощи времяпролетной масс-спектрометрии [71] было показано, что при пиролизе этилена рост ПАУ,

содержащих кольца из 5-ти атомов углерода, обусловлен реакциями присоединения радикалов C_2H и C_2H_3 . В работе [17] авторы, изучив этиленовое пламя, обнаружили, что «легкие» ПАУ присутствуют в пламени в гораздо больших концентрациях, что позволило сделать вывод о незначительном значении более крупных ПАУ в процессах образования сажи. В работах [109], [110], в том же типе реактора, при исследованиях горения этилена, концентрация пирена и его изомеров была очень маленькой. Авторы [18], проводя измерения лазерной экстинкции на разных длинах волн в предварительно-перемешанном пламени этилена показали, что среди образующихся углеродных наночастиц существует 2 класса: углеродные наночастицы сажи, поглощающие во всем спектральном диапазоне и, так называемый, nanoорганический углерод, размером 2-3 нм, прозрачный в видимом спектральном диапазоне. В работе отмечается, что концентрация двух классов таких соединений сопоставима между собой, и образование углеродных наночастиц является следствием процессов коагуляции nanoорганического углерода, а не процессов поверхностного роста. В работе [16] наименьшим соединением, представляющим зародыш сажи, был найден $C_{24}H_{12}$. В работах [111], [112] представлены температурные зависимости выхода сажи при пиролизе смесей этилена за отраженными ударными волнами, показано, что имеет место существенное падение температуры, влияющее на температурный вид зависимости, максимум выхода сажи соответствует температуре за отраженной ударной волной 2180-2200 К. В работе [111] была получена зависимость размеров образующихся углеродных наночастиц при пиролизе этилена, которая показывала линейный характер уменьшения размеров с ростом температуры в диапазоне 25-35 нм.

1.2. Современные биотоплива как добавка к углеводородным топливам и их влияние на процессы сажеобразования

Еще в начале 20 века кислородсодержащее топливо (спирт) боролось с бензином за роль автомобильного топлива. В конструкции первого автомобиля Генри Форда предусматривалась гибкая топливная система, дающая возможность работать как на спирте, так и на бензине (в наши дни такие конструкции двигателей вновь обретают популярность [113]). Спирт и в качестве топливной добавки обладал ценным преимуществом: октановое число спирта 105, в то время как у бензина первых лет использования оно составляло 50. Но более высокая компрессия приводила к детонации, конструкторы и исследователи предотвратили это явление в двигателях позже, а бензин закрепился в качестве основного вида топлива.

Один из первых изобретателей электрических автомобилей – Педро Салом, говорил о загрязнении, вызываемом работой ДВС, но поиск возобновляемых и экологически чистых источников энергии в качестве замены традиционным видам топлив стал актуальной задачей только в течение последних десятилетий. Добиться снижения сажеобразования или углеродной нейтральности пытаются разными способами: исследователи предлагают изменить условия работы двигателей [32], [114], внедрить особые способы фильтрации выхлопов [115], [116], использовать топливные присадки для снижения образования углеродных наночастиц или модифицировать состав топлива [117], перейти к использованию безуглеродных видов топлив [118]. Однако такие методы обладают высокой себестоимостью и стоимостью внедрения, а модернизация оборудования требует времени к адаптации, много большего, чем ускорение требований к снижению норм выбросов. С этой точки зрения особый интерес представляют технологии переработки биомассы (особенно таких, как ферментация и катализ [119]) и получение кислородсодержащего биотоплива. К тому же, топлива из биомассы являются возобновляемым ресурсом, имеющим «нулевой углеродный след» [120], что делает их исследования особенно интересными с экологической точки зрения. Работы авторов [121]–[124] показывают, что присутствие кислородсодержащей добавки улучшает свойства топлива и работу двигателя. Недостатком биомассы для производства топлив является требуемое количество земляных и водных ресурсов, присутствие воды в ней может ухудшать характеристики получаемого топлива. Многие группы веществ, представляющих биотоплива, являются растворителями, что может оказывать негативное воздействие на материалы двигателей.

Среди кислородсодержащих биотоплив выделяют разные химические группы веществ: спирты ($R-OH$), простые ($R-O-R$), сложные ($R-C(=O)-OR$) и циклические эфиры, карбонаты ($R-O-C(=O)-O-R$) и кетоны ($R-C(O)-R$). Химическая структура молекулы играет важную роль в ее эффективности снижения образования сажи [125], [126]: «сажеподавление» выше, если в молекуле

нет связей C-C. В работах [24], [127], [128] исследовалась тенденция к сажеобразованию различных веществ, содержащих кислородные группы. В [129] отмечалась следующая последовательность (в порядке увеличения выхода сажи): спирты < кетоны < эфиры. В работе [130] отмечается почти прямая корреляция между эффективностью подавления сажеобразования в зависимости от содержания кислорода в биотопливной добавке.

Несмотря на наблюдаемую тенденцию снижения образования ПАУ и углеродных наночастиц в присутствии кислородсодержащих топливных добавок, не существует единого мнения касательно возможных физико-химических механизмов такого эффекта [24]. Главным выводом работ [108], [121], [131]–[134], в которых было изучено влияние кислородсодержащих добавок на процессы сажеобразования в различных реакторах и двигателях, является то, что характер эффекта от присутствия в смеси биотоплива сильно зависит от физических условий эксперимента (типа пламени/конструкции двигателя, степени разбавления/исходного углеводорода топливной смеси). Снижение выхода сажи может происходить за счет замещения исходного углеводорода и уменьшения отношения C/H , или за счет реакций окисления исходного углеводорода [135] и его распад на более мелкие углеводороды, в то же время, смесь с большей вязкостью может приводить к закоксовыванию форсунок, что приводит к ухудшению распыла топлива и увеличению сажеобразования, продукты пиролиза кислородсодержащей молекулы могут промотировать сажеобразование [32], [33].

Важным аспектом для рассмотрения «экологичности» биотоплива является его влияние не только на выбросы ПАУ и углеродных наночастиц, но и на NO_x . Количество выбросов NO_x сильно зависит от химической структуры добавки и режимов работы двигателя, часто, снижая выбросы тех или иных углеродных наночастиц, добавки приводят к увеличению выбросов NO_x [136].

В данной работе для исследования влияния кислородсодержащих добавок на процессы сажеобразования были выбраны вещества, представляющие разные химические группы: метиловый и бутиловый спирты, линейные эфиры: диметиловый, диэтиловый и диметоксиметан, а также циклические эфиры – фуран и тетрагидрофуран. *Метанол* – спирт, широко использующийся в наши дни в химической промышленности, масштабируемость его производства – одна из причин исследований его применения в качестве транспортного топлива, с возможностью дальнейшего перехода технологий его производства на возобновляемые. Его октановое число (~110) и теплотворная способность (низшая теплотворная способность (НТС) – 20 МДж/кг), жидкое состояние при стандартных условиях и относительно низкая температура воспламенения также способствуют рассмотрению метанола в качестве замены традиционному топливу, хотя токсичность, летучесть и низкое давление паров (теплота испарения – 1100 кДж/кг) способствуют ограничению возможных условий применения. Поскольку в его молекуле только 1 атом углерода, он может приводить к снижению выбросов сажи [133], [135]. *Бутанол* – спирт, молекула которого

больше метанольной, позволяет рассматривать его и как дизельное биотопливо (октановое число ~ 98 , цетановое число ~ 20 , теплота испарения – 585 кДж/кг). Давление паров позволяет избежать проблемы холодного запуска, а химическое строение молекулы снизить выбросы углеводородов [137]–[139]. НТС бутанола составляет 33 МДж/кг, он менее летуч и хуже смешивается с водой, следовательно, характеристики выходной мощности двигателя и расхода топлива лучше, относительно метанола. Использование спиртов в качестве топливной добавки широко распространено в США, Бразилии, Франции, Германии, Индии и Австралии, согласно различным экономическим данным, себестоимость производства (1 л) этанола из кукурузы составляет $\sim 1\$$, однако производство сырья для биотоплив первого поколения (к которым относят спирты, произведенные при переработке кормовых структур) может конкурировать с продовольственными нуждами.

С развитием технологий производств возобновляемых источников энергии, после первого поколения биотоплив, производство которых основано на переработке кормовых структур, биотоплива второго поколения, к которым относятся эфиры, представляют наибольший интерес ввиду большего числа вариантов переработки и лучших свойств молекул (например, относительного содержания кислорода в молекуле), с точки зрения склонности к сажеобразованию [121], [140]. Среди простых эфиров наибольшую популярность как альтернативное дизельное топливо получил *диметиловый эфир* (ДМЭ) [141], [142] (НТС – 28 МДж/кг, цетановое число ~ 55). С точки зрения его применения есть один существенный недостаток – ДМЭ газообразен при стандартных условиях. Молекула ДМЭ не имеет *C-C* связей, что способствует сокращению выбросов сажи при его использовании, однако в работах указывается различный эффект его добавки на процессы сажеобразования [132], [143], [144]. В работе [145], изучающей влияние ДМЭ на сажеобразование в предварительно перемешанном пламени этилена указывалось, что ДМЭ может способствовать образованию окисленных ПАУ, что предотвращает поверхностный рост сажи. *Диэтиловый эфир* (ДЭЭ) и *диметоксиметан* (ДММ) – представители простых эфиров и перспективных биотоплив [146]–[148], находящиеся в жидком состоянии при стандартных условиях (НТС – 34/22 МДж/кг, цетановое число $\sim 125/30$ соответственно). В ряде работ [131], [149] было исследовано влияние ДЭЭ на сажеобразование и показано, что добавление к дизельному топливу снижает выбросы *COx* и сажи, а в некоторых режимах и *NOx*. В статье [146] указывалось, что в зависимости от тестового режима работы двигателя, добавки ДММ могут оказывать различный характер на выход сажи, а также увеличивают количество образующихся ПАУ.

Помимо простых линейных эфиров, при переработке лигноцеллюлозы, целлюлозы и гемицеллюлозы можно получить ряд циклических эфиров (фуран C_4H_4O и его производные), которые тоже рассматриваются как альтернативные биотоплива. Например, в работе [150] было установлено, что 2,5-диметилфуран (октановое число ~ 120 , НТС – 34 МДж/кг) оказывает больший

эффект подавления сажеобразования нежели бутанол, имея лучшие термодинамические топливные свойства. *Тетрагидрофуран* (ТГФ) – C_4H_8O , насыщенный углеводород, производное фурана, рассматривается как эффективная добавка к дизельному топливу (цетановое число ~ 32 , НТС – 35 МДж/кг) [151], [152]. Авторы [153] изучили продукты окисления ТГФ, среди которых были C_1 - C_2 углеводороды, в работе [154] было получено, что добавка ТГФ привела к снижению образования углеродных наночастиц, но увеличила выход NO_x , в работе [155] напротив, добавка ТГФ улучшила термодинамические свойства топливной смеси, но увеличила образование углеродных наночастиц.

Среди литературных источников об экспериментальных исследованиях влияния той или иной кислородсодержащей добавки, часто рассматриваются условия окисления, но в условиях работы двигателей, могут наблюдаться и другие, (например, избыток топлива или холодные стенки конструкции) соответствующие условиям пиролиза смеси. Помимо этого, среди полученных результатов нет однозначного о влиянии конкретного вещества на конкретный углеводород, поэтому изучение сажеобразования в условиях пиролиза этилена с добавками кислородсодержащих биотоплив является актуальной задачей.

1.3. Экспериментальные методы диагностики образования ПАУ и сажи

Результаты экспериментальной диагностики процессов образования ПАУ и сажи очень важны для построения численных моделей сажеобразования. Используемые экспериментальные методы диагностики зависят, помимо прочего, от типа реактора (физических условий эксперимента), в которых проводятся исследования. Например, применительно к пламенным реакторам широко используются методы масс-спектрометрии/спектроскопия комбинационного рассеяния, в то время как на ударной трубе эти методы не распространены в силу технических трудностей реализации. В целом, методы оптической диагностики играют важную роль в исследованиях процессов образования и роста ПАУ и углеродных наночастиц. Такие методы не требуют подготовки образцов для исследования, измерения осуществляются *in situ* (в режиме реального времени), не оказывая заметного возмущения реагирующего объема. Ниже будут кратко описаны основные методы анализа сажеобразования, реализуемые на ударных трубах и в пламенах.

Определить объемную долю образующихся углеродных наночастиц (то есть оценить долю углерода, перешедшую в твердую фазу) можно при помощи регистрации спектров излучения сажи на разных длинах волн [156]–[158]. Например, *методом измерения спектрального излучения сажи* определяется ее температура путем подгонки функции Планка к измеренным сигналам, предполагая зависимость излучательной способности сажи от длины волны. Если температура частиц известна, абсолютная величина сигнала может быть использована для определения объемной доли. Неопределенность в оптических свойствах частиц по мере их эволюции в пламени, а также самопоглощение и рассеяние в оптически плотном пламени могут привести к неопределенности в предполагаемой температуре частиц, что приводит к большим ошибкам в результатах [156], [157]. *Лазерно-индуцированная инкаандесценция (ЛИИ)* – метод диагностики сажи, основанный на нагреве частиц импульсным лазерным излучением и анализе сигналов теплового излучения частиц в процессе их охлаждения, может использоваться и как способ измерения объемной доли частиц [159], и как способ определения их размера (метод ЛИИ использовался в такой постановке в данной работе, подробнее реализация будет описана в главе 2). Амплитуда сигнала излучения линейно пропорциональна объемной доле углеродных наночастиц, если мощность лазерного излучения достаточна для «мгновенного» нагрева частиц. Для количественной трактовки сигналов ЛИИ, помимо знаний об оптических свойствах частиц, требуется калибровка. Недостатком метода ЛИИ может являться тот факт, что «зарождающиеся» частицы могут не поглощать лазерное излучение в видимом или ИК диапазоне (типичном для реализации метода ЛИИ), а разрушаться под его действием из-за слабых Ван-дер-Ваальсовых сил связи [160], а также могут излучать не соответствуя модели черного тела. Однако, в ряде работ (например, [161]) предполагается, что сигнал ЛИИ принадлежит частицам диаметром меньше 10 нм.

Одновременное измерение *лазерной экстинкции* может снизить погрешность измерений спектрального излучения [162] или использоваться для калибровки метода ЛИИ. Помимо этого, метод лазерной экстинкции широко применяется как самостоятельный метод измерения объемной доли углеродных наночастиц на длине волны 633 нм [163]–[165] (метод использовался в данной работе и будет описан подробнее в главе 2), реализуя измерения экстинкции на разных длинах волн, можно определить некоторые оптические свойства частиц (такие как коэффициент экстинкции [18], величину функции коэффициента преломления частиц или ширину запрещенной зоны сажи, отображающую ее «зрелость» [166]). Реализуя измерения экстинкции на разных длинах волн газофазные молекулы, например, ПАУ [36], могут вносить погрешность в результаты измерения поглощения. Кроме того, при обработке сигналов лазерной экстинкции нужно либо вводить допущения о пределе Рэлея, позволяющие пренебречь рассеиванием частиц, либо учитывать его, что не всегда доступно.

На измерении упругого рассеивания света частицами основаны методы диагностики агрегатов сажевых частиц: свет определенной длины волны, под фиксированным углом создает определенную картину рассеивания, по которой оценивают размер и структуру образца (см., например, [167] или спектроскопия комбинационного рассеяния [168]).

Анализируя вынужденное излучение, индуцированное лазером в УФ или видимой области спектра, как в методе *лазерно-индуцированной флюоресценции* (ЛИФ), можно получить спектральные зависимости сигналов флюоресценции, форму и спектральное положение которых можно соотнести с определенной молекулой [21]. Для количественной оценки концентрации образующихся частиц метод ЛИФ требует калибровки, что не всегда возможно с точки зрения технической реализации, поэтому, часто он используется в сочетании с методами масс-спектрометрии или хроматографии (метод ЛИФ применялся в данной работе и подробнее будет описан в главе 2).

Метод масс-спектрометрии [20], [169] основывается на ионизации исследуемой смеси с последующей «сортировкой» ионов на основе их характеристики отношения массы к заряду. По кривизне траектории движущегося в магнитном поле иона, можно определить отношение массы к заряду данной частицы. Результатом исследования масс-спектроскопией является зависимость интенсивности ионного тока от отношения массы к зарядовому числу иона, по которому судят о составе исследуемой смеси.

1.4. Численные методы описания процессов сажеобразования

Поскольку процессы сажеобразования сильно зависят от физических условий протекания реакций и дальнейшей динамики частиц, для прогнозирования таких процессов необходимы математические модели и численные методы их решения [170]. Для численного описания процессов коагуляции была предложена статистическая модель Смолуховского [171], в рамках которой система уравнений баланса фракций частиц (*population balance equation*) решается тем или иным численным методом. Например, *метод моментов (methods of moments MOM* [13]) основан на аппроксимации: после образования «зародышей» сажи (в рамках численного метода выбираются молекулы, выступающие в этой роли) молекулы углеводородов рассматриваются как множество векторов с распределением по некоторым параметрам, а именно концентрация частиц (*number density function NDF*) как функция времени, внешних и внутренних координат (в зависимости от типа выбранного для расчета реактора, в котором задаются фиксированные параметры). В случае, если характерными параметрами являются объем/масса/размер частиц, то задача сводится к получению аппроксимации функции распределения частиц по размерам (*particle size distribution PSD*), определяющейся несколькими первыми моментами расчета, в рамках которых проводится аппроксимация и нахождение заданной функции распределения. Однако классический метод моментов не используется для поиска *PSD*, т.к. обладает рядом недостатков, например, не учитывает влияние окисления частиц, и как следствие, уменьшение их количества, или требует дополнительных замыкающих уравнений, поэтому в литературе предложены «расширенные» методы MOM (например, [35]).

Альтернативно, уравнения баланса фракций частиц сажи можно рассматривать через статистический способ, подобным методу Монте-Карло (*Monte Carlo MC* [14]). В данном методе решения, процессы, способствующие образованию и окислению частиц сажи, рассматриваются вероятностным образом, что обеспечивает с одной стороны, большую точность расчета, а с другой, требует больших вычислительных мощностей, что накладывает ограничения на возможные типы реакторов, к которым целесообразно применять данный метод.

Другой статистический подход заключается в рассмотрении сажи как суммы углеводородных соединений и трактовке их взаимодействия как химических реакций. Однако из-за очень большого числа соединений, потенциально необходимых для описания сажи, общепринятым подходом является разделение диапазона молекулярных масс на классы (*BIN*) и представление соединений, принадлежащих к одному диапазону масс, одним классом (BIN_i), как это делается в дискретном секционном подходе (*Discrete Sectional Model (DSM)* [15]). Поскольку в данной работе при моделировании процессов сажеобразования использовался этот подход, остановимся на его описании подробнее. Тяжелые ПАУ и наночастицы разных размеров делятся на 25 псевдоклассов,

масса которых удваивается от одного класса к другому ($BIN_1 - 20$ атомов углерода, $BIN_2 - 40$ атомов углерода и т.д.). Каждый класс включает фиксированное количество атомов углерода и водорода, для описания разной степени зрелости частицы, внутри класса вводится три группы (А, В, С) с разным соотношением H/C ($BIN_{1A} - H/C=0,8$; $BIN_{1B} - H/C=0,5$; $BIN_{1C} - H/C=0,3$). Термохимические свойства классов определены по методу групповой аддитивности, и авторы утверждают, что эти свойства не оказывают влияния на прогнозируемые свойства сажи, и могут оказывать его только на тепловые эффекты в условиях пиролиза. Наибольшим газофазным «легким» ПАУ в данной модели выступает терфенил $C_{18}H_{14}$, тяжелые газофазные ПАУ, выступающие в роли зародышей, представлены первыми 4 группами BIN , частицы сажи представляются как сферические, с плотностью $1,5 \text{ г/см}^3$, и массой, соответствующей $BIN_5 - BIN_{12}$ (где BIN_5 – частица, размером порядка 2 нм, а BIN_{12} – частица диаметром 10 нм, принята как составляющая агрегатов $BIN_{13} - BIN_{25}$ (N_p – характерный параметр агрегата, отражающий число входящих в него частиц BIN_{12}). Для каждого BIN_i и его радикала рассматривается 6 типов реакций: 1) реакции модели НАСА; 2) для тяжелых ПАУ ($i < 5$) – реакции образования зародышей сажи; 3) поверхностный рост посредством присоединения радикалов, ПАУ и радикалов ПАУ; 4) реакции дегидрирования; 5) реакции коалесценции и образования агрегатов; 6) реакции окисления.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Среди лабораторных экспериментальных установок, дающих возможность изучать процессы сажеобразования, широко распространены пламена различных конфигураций, проточные реакторы и ударные трубы. Большим достоинством пламенных и проточных типов реакторов является относительно простая реализация различных методов отбора проб, позволяющая достоверно определять продукты протекающих реакций на разных стадиях сажеобразования. Помимо этого, такие реакторы позволяют учитывать реакции окисления, и такие исследования могут в относительно большей степени соответствовать процессам, протекающим в энергетических установках и двигателях. Однако, при проведении таких исследований нет возможности широкого варьирования температурных условий протекающих реакций, а проведение исследований при повышенных давлениях требуют дополнительных модернизаций. Поскольку процессы сажеобразования сложные, и характер наблюдаемых явлений сильно зависит от физических условий эксперимента, каждый тип реакторов занимает свою нишу исследований обсуждаемых процессов.

2.1. Принцип работы ударной трубы

Ударная труба (УТ) является удобным инструментом в исследованиях физико-химических процессов, протекающих в газах, так как с ее помощью легко варьировать и надежно контролировать такие параметры как давление, температуру и концентрацию исследуемых веществ.

Звуковая волна в газе распространяется в виде слабого изоэнтропического (адиабатического) сжатия. В этом процессе имеют место лишь малые продольные волны смещения молекул газа и отсутствует общее движение или течение газа в направлении распространения волны. Физическое состояние газа в звуковой среде меняется мало, а сам процесс является обратимым.

Когда возмущение распространяется со скоростью большей, чем характеристическая скорость звука, газ претерпевает слабое сжатие, и в газе образуется волна совершенно другой природы. Под природой такой волны понимается все то, что называется ударной волной (УВ). При образовании ударной волны давление, плотность и температура увеличиваются, поскольку молекулы газа могут перемещаться от фронта лишь со звуковой скоростью. Поэтому молекулы будут скапливаться во фронте ударной волны и возникает поток газа в направлении ее распространения. Эта особенность и большие изменения в физическом состоянии движущегося газа отличают ударную волну от звуковой волны.

Ударная труба – устройство, в котором в результате разрыва диафрагмы, разделяющей газы под высоким и низким давлением, образуется плоская ударная волна. Камера низкого давления (КНД) наполняется исследуемым газом, а камера высокого давления (КВД) содержит в себе

толкающий газ (в кинетических исследованиях инертный). В процессе разрыва диафрагмы в камере низкого давления формируется волна сжатия, которая, быстро увеличивая свою крутизну, образует фронт ударной волны. Одновременно в камеру высокого давления движется волна разрежения. Фронт этой волны в толкающем газе распространяется со скоростью звука; при этом давление плавно падает, а не скачкообразно, как во фронте ударной волны. Схема распространения фронта ударной волны, контактной поверхности и волн разрежения показана на рисунке 2.1 (а). На рисунке 2.1 (б, в, г, д) представлены профили давления и температуры для разных промежутков времени: в момент после разрыва диафрагмы (б, в), после отражения УВ от торцевой поверхности фланца ударной трубы (г, д).

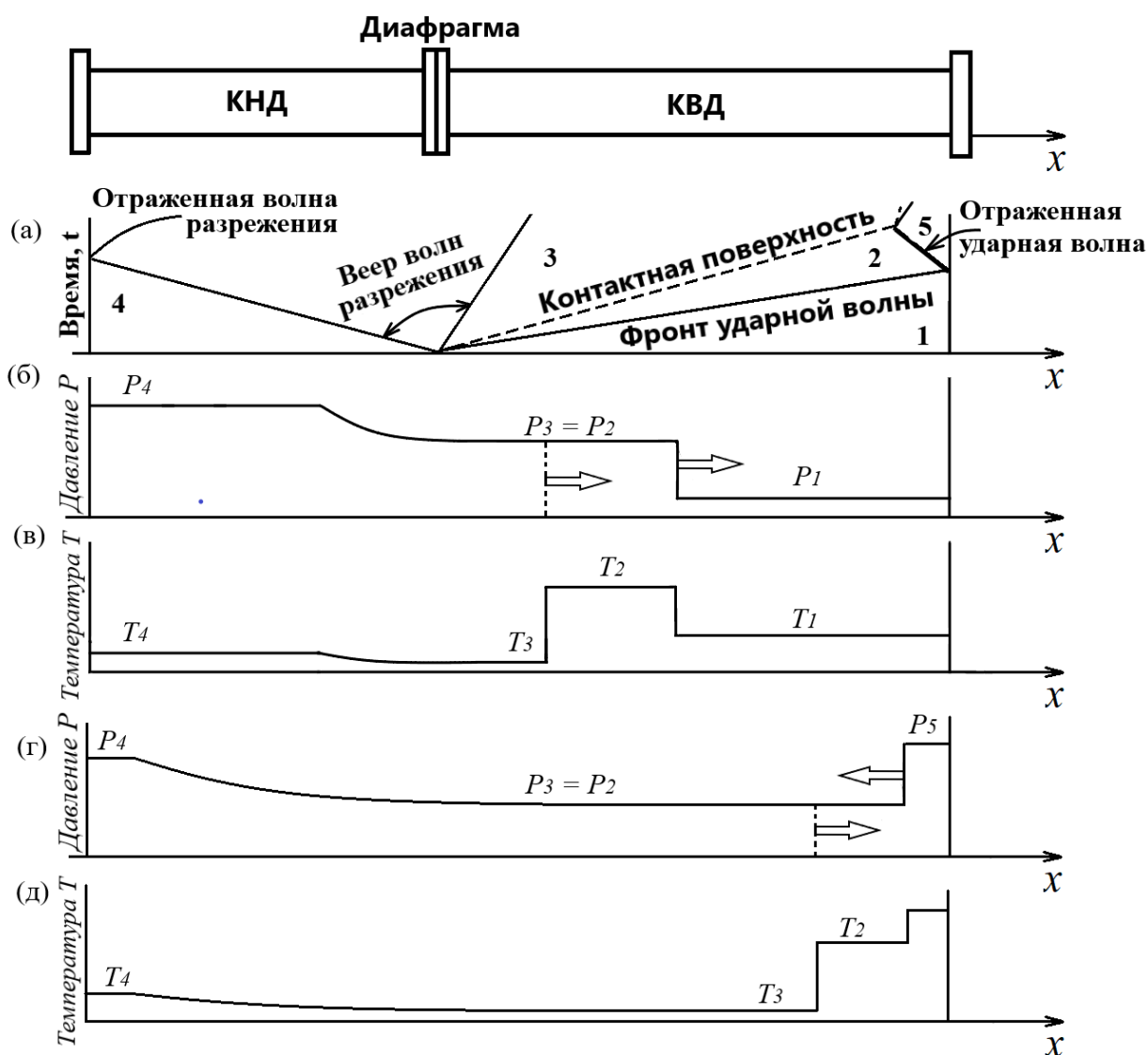


Рисунок 2.1 – Схема действия ударной трубы: а – x,t -диаграмма распространения ударной волны, контактной поверхности и веера волн разрежения в некоторый момент времени; б, в – профили давления в некоторый момент после разрыва диафрагмы; г, д – профили давления и температуры в некоторый момент после отражения ударной волны от торцевого фланца трубы

В литературе [172] приняты следующие обозначения для индексов: 1 – параметры, соответствующие начальному состоянию исследуемого газа в КНД до разрыва диафрагмы; 2 – равновесное состояние газа за фронтом падающей ударной волны (ПУВ); 3 – состояние газа, находящегося между контактной поверхностью и верром волн разрежения; 4 – начальное состояние в КВД до разрыва диафрагмы; 5 – равновесное состояние за фронтом отраженной ударной волны (ОУВ).

Первичная, или падающая ударная волна, достигнув торца ударной трубы, отражается от него и распространяется по газу, уже нагретому падающей волной. Это приводит к дальнейшему повышению температуры, давления и плотности газа. Таким образом, отраженная ударная волна служит удобным средством получения повышенных температур в реальных многоатомных газах. Поскольку с повышением давления газа степень диссоциации уменьшается, можно достичь более высоких эффективных температур; для получения тех же самых параметров за ПУВ потребовались бы очень большие значения отношения давлений на диафрагме и числа Маха. Высокие значения температуры и плотности газа за ОУВ способствуют широкому использованию ее при исследовании спектров излучения газов, которые слабо возбуждаются ПУВ.

Другое интересное свойство отраженной ударной волны заключается в том, что после ее прохождения исследуемый газ находится в состоянии покоя относительно стенок ударной трубы. Это обстоятельство иногда бывает чрезвычайно полезно, так как дает возможность проводить наблюдения над фиксированной группой молекул в течение всего времени дополнительного сжатия и нагрева; иной характер носят наблюдения за процессами в падающей ударной волне, когда движение газа за фронтом не позволяет следить за определенным элементарным объемом газа.

При обычных исследованиях высокотемпературных реакций газ нагревается при соприкосновении с горячей поверхностью; при этом его температура за короткое, но конечное время поднимается до необходимой величины. В ударной трубе нагрев происходит почти мгновенно (за время, много меньше одной микросекунды – за время нескольких соударений молекул) независимо от влияния стенок, так что при заданной температуре основные процессы могут быть изучены без учета реакций на поверхности и процессов, протекающих при промежуточных значениях температуры. В ударной трубе можно получить очень высокие температуры, тогда как в обычных газодинамических экспериментах редко достигается температура выше 1500 К.

Наиболее интенсивные ударные волны можно получить при использовании толкающего газа с большой скоростью звука и малым значением отношения удельных теплоемкостей (будет показано в 2.1.1, уравнение 2.13). Именно поэтому чаще всего для создания сильных ударных волн применяют легкие газы – водород и гелий. Поднимая температуру толкающего газа и,

следовательно, скорость звука в нем, можно увеличить интенсивность ударных волн. С этой целью в некоторых ударных трубах предусмотрены устройства для подогрева толкающего газа.

Таким образом, ударные трубы обладают большими потенциальными возможностями при химических исследованиях в области высоких температур. Особенно полезным оказывается применение ударной трубы в исследованиях сажеобразования при пиролизе углеводородов. Наиболее серьезным недостатком является то, что в ударной волне трудно получить поток, по продолжительности превосходящий несколько сотен микросекунд - это привело к развитию и созданию методов, позволяющих следить за состоянием реагирующего газа, как, например, методов исследования спектров излучения и поглощения, измерений температур, давления и плотности газа; с помощью этих методов можно получить обширные сведения о протекающих химических реакциях.

2.1.1. Расчет параметров за ударными волнами

Расчет параметров за УВ производился в рамках одномерной газодинамической модели без учета протекания химических реакций [172]. Для проведения кинетических исследований смеси были сильно разбавлены (94-97,5%) аргоном, а так как аргон – инертный газ, его можно считать идеальным при тех плотностях среды, которые имели место за фронтом ударной волны в условиях данного исследования. Влияние неидеальности из-за существования межмолекулярных сил в реальном газе незначительно, поэтому для расчетов применялось термическое уравнение состояния Менделеева-Клапейрона:

$$P = \rho RT \quad 2.1$$

где P – давление газа [Па], ρ – плотность газа [кг/м³], R – газовая постоянная смеси [Дж/кг·К], T – температура газа [К].

При переходе через ударную волну должны выполняться общие законы сохранения массы, импульса и энергии. Соответствующие условия на поверхности волны – непрерывность потока вещества, потока импульса и потока энергии:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \quad 2.2$$

$$P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_2 + \rho_2 u_2^2 \quad 2.3$$

$$H_1 + \frac{u_1^2}{2} = H_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad 2.4$$

где u – скорость газа относительно системы координат, связанной с фронтом ударной волны [м/с], H – удельная энтальпия газа [Дж/кг].

Индексом «1» и «2» отмечены начальные и конечные параметры исследуемого газа. Уравнение (2.4) записано в предположении отсутствия теплообмена за фронтом ударной волны. Потерей теплоты путем теплопроводности в стенках пренебрегают в силу малости времени измерений – порядка миллисекунды.

Теплообмен излучением считается незначительным ввиду малой излучательной способности газа. В приближении невязкой среды конвективным теплообменом со стенками трубы также можно пренебречь. Энтальпия системы определяется как:

$$H = E + RT \quad 2.5$$

где E – внутренняя энергия газа [Дж/кг].

Для идеального газа справедливы соотношения:

$$H = C_p T \quad 2.6$$

$$E = C_v T \quad 2.7$$

где C_p , C_v – удельные теплоемкости газа при постоянном давлении и постоянном объеме [Дж/кг·К]. Все параметры состояния перед скачком в области 1 известны (методика проведения эксперимента будет описана ниже). Газ в КНД, по которому распространяется ударная волна, в лабораторной системе координат покоится, таким образом, скорость u_1 (скорость газа относительно системы координат, связанной с фронтом ударной волны) равна скорости распространения фронта ударной волны. Скорость ПУВ измерялась экспериментально, методика будет описана ниже (см. 2.1.2). В системе уравнений (2.2-2.4) остается четыре неизвестных: P_2 , ρ_2 , T_2 , u_2 . Для удобства проведения расчета также вводят следующие физические параметры: показатель адиабаты γ и число Маха M :

$$\gamma = C_p / C_v \quad 2.8$$

$$M = u/a \quad 2.9$$

где a – скорость звука в среде [м/с].

Если выразить энтальпию через температуру с помощью уравнений (2.5-2.7), то можно получить следующие соотношения для расчета давления, плотности газа и температуры за фронтом ПУВ:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad 2.10$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma + 1)M_1^2}{(\gamma - 1)M_1^2 + 2} \quad 2.11$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\left(\gamma M_1^2 - \frac{\gamma - 1}{2}\right) \left(\frac{\gamma - 1}{2} M_1^2 + 1\right)}{\left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^2 M_1^2} \quad 2.12$$

Давление, температура и скорость газа после прохождения скачка сжатия неограниченно возрастают при увеличении интенсивности скачка. В это же время плотность возрастает лишь в конечное число раз, сколь бы ни была велика интенсивность скачка. Количественно увеличение плотности зависит от молекулярных свойств среды.

Связь интенсивности ударной волны или ее числа Маха с начальным отношением давлений газа на диафрагме:

$$\frac{P_4}{P_1} = \frac{2\gamma_1 M_1^2 - (\gamma_1 - 1)}{(\gamma_1 + 1)} \left\{ 1 - \frac{\gamma_4 - 1}{\gamma_1 + 1} \frac{a_1}{a_4} \left(M_1 - \frac{1}{M_1} \right) \right\}^{\frac{2\gamma_4}{\gamma_4 - 1}} \quad 2.13$$

Рассмотрим нормальное отражение ударной волны от торца ударной трубы. Распространение ОУВ по газу, предварительно нагретому ПУВ, приводит к дальнейшему повышению температуры, давления и плотности газа. За фронтом ОУВ справедливы уравнения (2.1-2.4). Граничные условия у стенки состоят в том, что в этом месте газ до и после встречи с ударной волной должен оставаться невозмущенным. Если газ покоится до прихода падающей ударной волны, он должен оставаться неподвижным и за фронтом отраженной ударной волны. Давление и температуру газа за ОУВ через число Маха падающей УВ и начальные значения давления и температуры можно рассчитать по соотношениям:

$$\frac{P_5}{P_1} = \left\{ \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \right\} \left\{ \frac{(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)}{(\gamma - 1)M_1^2 + 2} \right\} \quad 2.14$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\{2(\gamma - 1)M_1^2 + (3 - \gamma)\}\{(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)\}}{(\gamma + 1)^2 M_1^2} \quad 2.15$$

Таким образом, параметры состояния в области 5 (за ОУВ) определены однозначно. Отметим, что приведенный алгоритм описан для случая идеального газа, когда зависимость теплоемкости веществ от температуры не учитывается. Для того, чтобы учесть данную зависимость, в программном коде, реализованном в лаборатории Неравновесных процессов, применяется итерационный подход, описанный в [172]. Данный подход итерационно решает приведенную систему уравнений 2.2-2.4 при помощи записи зависимости давления и энтальпии ПУВ через плотность, что позволяет учесть зависимость теплофизических свойств веществ от температуры.

2.1.2. Экспериментальная установка «ИРИС» на базе ударной трубы

Установка «ИРИС» (схема изображена на рисунке 2.2), представляет собой ударную трубу стандартной конструкции, сечение ударной трубы постоянное по длине с внутренним диаметром 50 мм. Длина КВД составляет 1,5 м, длина КНД составляет 4,5 м. В качестве диафрагмы

использовалась отожженная алюминиевая фольга толщины 0,07 мм. В зависимости от типа и толщины диафрагмы, а также давления исследуемой смеси (P_1) можно варьировать скорость ПУВ и соответственно параметры за ПУВ: давление (P_2) и температуру (T_2). После отражения от торцевого фланца отраженная ударная волна (ОУВ) повторно сжимала и нагревала исследуемый газ до давления $P_{OUB}=P_5$ и температуры $T_{OUB}=T_5$. Все измерения проводились за ОУВ.

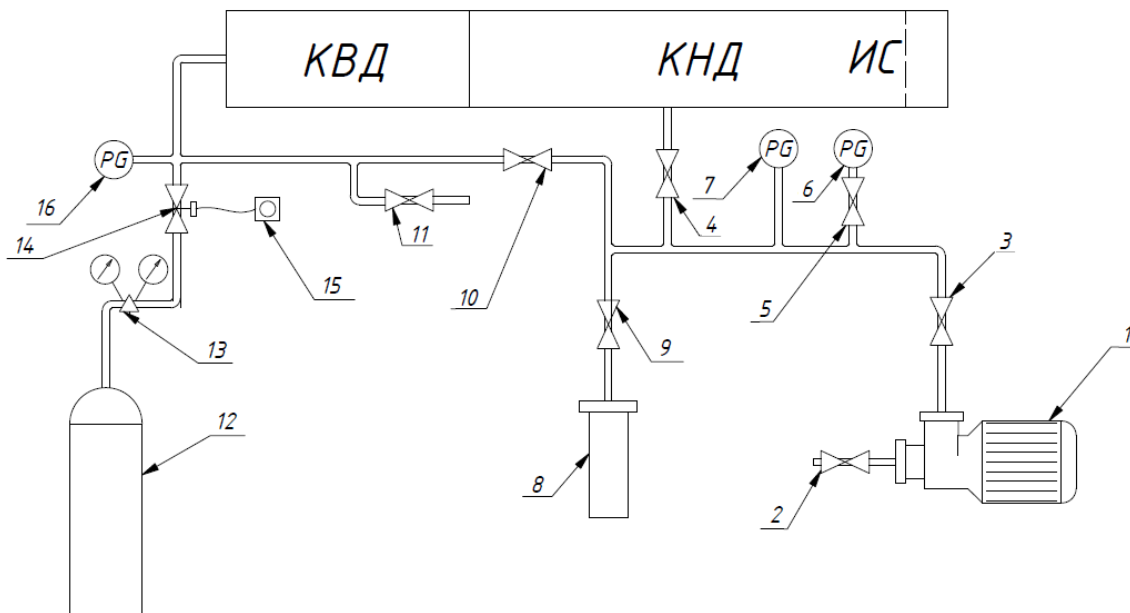


Рисунок 2.2 – Схема ударной трубы ИРИС с системой газоподвода и вакуумирования

На рисунке 2.2 изображена схема УТ, включающая систему газоподвода и вакуумирования, пунктиром обозначено расположение исследовательского сечения (ИС); индексы обозначают следующее: 1 – пластинчато-роторный вакуумный насос; 2 – вентиль для соединения объема насоса с атмосферой; 3 – вентиль, отсекающий насос от системы газоподвода; 4 – вентиль, соединяющий систему газоподвода с КНД; 5 – вентиль отсекающий вакуумметр 6 от остальной системы газоподвода; 6, 7 – вакуумметры; 8 – баллон с исследуемой смесью; 9 – вентиль, соединяющий баллон 8 с трубопроводом; 10 – вентиль, ведущий к системе газоподвода толкающего газа и к КВД; 11 – вентиль, открывающий выход в атмосферу; 12 – баллон с гелием (толкающий газ); 13 – газовый редуктор; 14 – электромагнитный клапан; 15 – кнопка, открывающая клапан 14; 16 – датчик давления.

Перед экспериментом труба откачивается с помощью пластинчато-роторного вакуумного насоса 1 марки *Value VRD-16*. Вентиль 2 на насосе служит для сообщения его объема с атмосферой. Для вакуумирования объема трубы и системы газоподвода открывают вентиль 3, отсекающий насос от остальной системы, вентиль 4, ведущий к камере низкого давления трубы, вентиль 9, для откачки объема трубопровода, соединяющего установку с баллоном с исследуемой газовой смесью,

вакуумный вентиль 10, ведущий к системе газоподвода толкающего газа и к КВД. Остальные краны остаются закрытыми. По вакуумметру 7 (*Pfeifer vacuum CMR 361*, диапазон работы 1..1000 мбар) следят за уровнем давления примерно до 10 мбар. Затем открывают вентиль 5, чтобы дальнейший уровень вакуума до 10^{-3} мбар можно было отслеживать по датчику 6 (*Pfeifer vacuum TPR280* диапазон работы $5 \cdot 10^{-4}$.. 10^3 мбар). После достижения требуемой степени вакуума, камеру низкого давления заполняют исследуемой смесью.

Газовые исследуемые смеси готовят отдельно в 7-литровом смесевом баке из нержавеющей стали манометрическим способом и разбавляют аргоном (чистота 99,999%), ввиду относительно большой молярной массы, химической инертности и недорогой стоимости. Степень разбавления выбирается, исходя из возможности проведения оптических измерений, и удовлетворения условий расчета параметров УВ в приближении идеального газа. Поскольку бензол, метанол, бутанол, диэтиловый эфир, диметоксиметан, фуран и тетрагидрофуран при комнатной температуре находятся в жидком агрегатном состоянии, для приготовления газовых исследуемых смесей с ними используются их насыщенные пары. Составы исследованных смесей представлены в таблице 2.1. До проведения экспериментов приготовленная исследуемая смесь выдерживается не менее 12 часов для ее полной гомогенизации.

Для реализации оптических методов диагностики ударная труба ИРИС оснащена исследовательским сечением, в котором перпендикулярно друг другу установлено четыре окна из CaF_2 диаметром 6 мм. Помимо этого, для определения скорости ПУВ и дальнейшего определения физических параметров эксперимента установлено 2 пьезоэлектрических датчика давления модели *PCB113B26*, один из которых установлен в исследовательском сечении, на расстоянии 45 мм от торцевого фланца, а второй на расстоянии 139 мм от торцевого фланца. Сигналы с датчиков давления записывались при помощи осциллографа *Tektronix TDS 2014B* с полосой пропускания 100 МГц. Зная расстояние между датчиками давления, и измерив время между сигналами скачка давления от прихода ПУВ, можно определить скорость ПУВ.

Для исследований процессов сажеобразования в качестве «модельного» углеводорода был выбран этилен, поскольку как было сказано выше, среди легких углеводородов он по совокупности характеристик является наиболее удобным для проведения таких исследований, а детальные кинетические механизмы иерархически строятся на кинетике водорода и C_1 - C_3 углеводородов. В качестве кислородсодержащих добавок, актуальность которых описана в 1.2 [7], использовались такие соединения как: метанол, бутанол, тетрагидрофуран, диметилловый и диэтиловый эфиры, диметоксиметан.

Таблица 2.1. Состав исследованных смесей и параметры проведенных экспериментов

Газовая смесь	Давление за ОУВ, P_{OVB} , атм	Температура за ОУВ, T_{OVB} , К	Обозначение
Тестовая серия измерений (C_6H_6 - бензол)			
1% C_6H_6 + 99% Ar	4,3-5,7	1330-1790	
Основной углеводород (C_2H_4 – этилен)			
5% C_2H_4 + 95% Ar	2,4-3,6	2031-2497	Смесь 1
Добавки спиртов (CH_3OH – метанол, C_4H_9OH - бутанол)			
5% C_2H_4 + 1% CH_3OH + 94% Ar	3,0-3,6	2030-2510	Смесь 2
5% C_2H_4 + 1% C_4H_9OH + 94% Ar	2,9-3,5	2010-2435	Смесь 3
Добавки циклических эфиров (C_4H_4O – фуран, C_4H_8O - тетрагидрофуран)			
1% C_4H_4O + 99% Ar	3,0-4,2	1631-2042	Смесь 4
5% C_2H_4 + 1% C_4H_4O + 94% Ar	2,5-3,4	1890-2550	Смесь 5
2,5% C_4H_8O + 97,5% Ar	3,1-4,2	1487-2407	Смесь 6
4% C_2H_4 + 0,5% C_4H_8O + 95,5 % Ar	3,2-4,0	1725-2055	Смесь 7
5% C_2H_4 + 1% C_4H_8O + 94% Ar	2,7-3,4	2118-2507	Смесь 8
Добавки линейных эфиров (CH_3OCH_3 – диметилвый эфир, $C_2H_5OC_2H_5$ – диэтиловый эфир, $C_3H_8O_2$ - диметоксиметан)			
5% CH_3OCH_3 + 95% Ar	2,9–3,6	1940–2340	Смесь 9
4% C_2H_4 + 1% CH_3OCH_3 + 95% Ar	3,0–3,7	1705–2550	Смесь 10
5% C_2H_4 + 1% CH_3OCH_3 + 94% Ar	2,6-3,4	2025-2610	Смесь 11
2,5% $C_2H_5OC_2H_5$ + 97,5% Ar	2,7–3,5	2000–2380	Смесь 12
4% C_2H_4 + 0,5% $C_2H_5OC_2H_5$ + 95,5% Ar	3,0–3,8	1650–2355	Смесь 13
5% C_2H_4 + 1% $C_2H_5OC_2H_5$ + 94% Ar	2,3-3,1	2095-2660	Смесь 14
3,5% $C_3H_8O_2$ + 96,5% Ar	2,9–3,5	1845–2340	Смесь 15
4% C_2H_4 + 0,7% $C_3H_8O_2$ + 95,3% Ar	2,9–3,8	1685–2305	Смесь 16
5% C_2H_4 + 1% $C_3H_8O_2$ + 94% Ar	2,6-3,5	1985-2455	Смесь 17

Для заполнения КНД смесью закрывают вентили 5 и 3, а вентиль 9 открывают. За давлением в КНД при наливке исследуемой смеси следят по датчику давления 7 (напускалась исследуемая смесь давлением $P_1 = 50-150$ мбар). После этого для наполнения КВД толкающим газом (гелием, 99,99% чистоты) открывают баллон с гелием 12. При нажатии кнопки 15 открывается электромагнитный клапан 14 и КВД наполняется гелием из баллона 12 через редуктор 13. За давлением в КВД можно следить по датчику давления 16 (*Swagelok 1105MDF6*, диапазон работы 0..160 бар). При достижении определенной разности давлений между КВД и КНД (зависящей от толщины алюминиевой

диафрагмы) мембрана между камерами самопроизвольно разрушается. После проведения эксперимента избыточное давление в трубе сбрасывают, открывая вентиль 11, сообщая объем трубы с атмосферой, а внутренняя поверхность трубы очищается этанолом или ацетоном.

2.1.3. Выбор реактора и кинетической схемы, для проведения расчета процессов сажеобразования в ударной трубе

Для описания процессов, протекающих в ударной трубе, могут использоваться реакторы и постоянного объема [173], и постоянного давления [174]. Рассмотрим их разницу [175]. Для реакции вида $A \rightarrow rB$, в случае реактора постоянного объема, система уравнений, описывающих изменение концентрации, имеет вид:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^n \quad 2.16$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{d(C_A * V)}{dt} = V \frac{dC_A}{dt} = -kC_A^n * V; \quad \frac{dC_A}{dt} = -kC_A^n \quad 2.17$$

$$\frac{dN_B}{dt} = \frac{d(C_B * V)}{dt} = V \frac{dC_B}{dt} = rkC_A^n * V; \quad \frac{dC_B}{dt} = rkC_A^n \quad 2.18$$

$$C_A = N_{A,0}(1 - x)/V \quad 2.19$$

В случае реактора постоянного давления система уравнений, описывающих изменение концентрации, имеет вид:

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A^n * V \quad 2.20$$

$$\frac{dN_B}{dt} = rkC_A^n * V \quad 2.21$$

$$N_{A,0} = \frac{V_0 P_0}{RT} \quad 2.22$$

$$V = V_0 \frac{N_A + N_B}{N_{A,0}} \quad 2.23$$

$$C_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \frac{P}{RT} \quad 2.24$$

$$C_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \frac{P}{RT} \quad 2.25$$

где $C_{A,B}$ – концентрации продуктов и реагентов [моль/л], $N_{A,B}$ – число молей продуктов и реагентов [моль], V – объем реактора [л], индекс «0» соответствует начальным параметрам в реакторе, k – константа скорости реакции, n – порядок реакции, r – стехиометрический коэффициент для реагента B .

Для изотермической реакции первого порядка время достижения заданного преобразования одного вещества в другое одинаково для реакторов с постоянным давлением и постоянным объемом. Кроме того, время преобразования одинаково для реакции любого порядка, если

количество молей не меняется. Если количество молей увеличивается и порядок реакции больше 1, то для достижения одинаковой степени превращения в реакторе постоянного давления требуется больше времени, поскольку объем увеличивается по мере протекания реакции, что приводит к уменьшению концентрации реагента и снижению скорости реакции. При пиролизе этилена возникают существенные эндотермические эффекты из-за теплопоглощения на распад реагирующей газовой смеси, выражающиеся в падении температуры относительно начальной за ОУВ (см., например, [164], [176]), что в случае расчета с использованием реактора постоянного давления может усилить эффект снижения скорости протекающих реакций, и как следствие, привести к занижению концентрации реагентов. Поэтому в качестве реактора был выбран реактор постоянного объема.

При моделировании процессов пиролиза в программе реализуется расчет концентраций компонент в заданных условиях, по кинетической заданной схеме, состоящей из элементарных реакций. Для каждого такого компонента необходимо задать термодинамические параметры, которые используются для расчета констант равновесия. Константа скорости элементарной прямой реакции находится из обобщенного уравнения Аррениуса:

$$k = AT^n \exp(-E_a/RT) \quad 2.26$$

где A – предэкспоненциальный коэффициент, n – температурный показатель степени, E_a – энергия активации – константы, заданные в рамках кинетической схемы. В стандартном термодинамическом методе расчета константа равновесия рассчитывается через соотношение с энергией Гиббса, для ее определения используются заданные в термодинамическом файле полиномиальные зависимости для расчета теплоемкости, энтропии, энтальпии как функций температуры.

Моделирование сажеобразования требует подробной кинетической модели, включающей в себя необходимый набор различных реагентов и элементарных химических реакций между ними, описываемых набором констант A , n и E_a , однозначно их определяющих, а также набором полиномиальных коэффициентов, описывающих термодинамические свойства каждого реагента. К настоящему времени было разработано большое число механизмов для различных типов углеводородов в различных диапазонах давлений, включающих различный состав ПАУ и рассматривающих различные пути их роста. В силу доступных программных пакетов и кинетических схем, которые могут использоваться применительно к ним, в рамках данной работы для проведения численного моделирования была выбрана схема группы *CRECK* версии 2020 года [15], [27], [28]. Данная кинетическая схема была валидирована по экспериментальным данным горения этилена, включает в себя реакции роста ПАУ и углеродных частиц не только посредством механизма НАСА, но и НАВА и RSR. В работе [177] проведен анализ различных кинетических схем сажеобразования на согласие результатов кинетического моделирования образования ПАУ и сажи

с экспериментальными данными об окислении этилена, показано, что схема *CRECK* хорошо воспроизводит экспериментальные результаты. Дополнительным плюсом является факт того, что схема включает в себя реакции, относящиеся к окислению/пиролизу метанола/этанола/бутанола, поэтому содержит обширный блок реакций с метильным радикалом, в том числе, участвующем в росте ПАУ. Кинетическая схема разложения и окисления ДМЭ была взята из работ [31], ДЭЭ из [29], ДММ из [30]. Для подблока реакций с ДМЭ валидация для условий пиролиза была выполнена в работе [178], блок реакций ДЭЭ был протестирован авторами механизма в условиях пиролиза схожих с условиями, проводимых в данной работе экспериментов, подблок реакций разложения и окисления ДММ тестировался авторами на экспериментальных данных проточного реактора. Для выполнения расчета использовался программный пакет *OpenSMOKE++* [26].

Для анализа температурных зависимостей расчетного выхода крупных молекул ПАУ или сажи (отражающего долю углерода крупных ПАУ или перешедшего в твердую фазу), в данной работе применялась формула 2.27:

$$Y^* = \sum_i^{25} W_{BINi} / W_c \quad 2.27$$

где W_{BINi} – массовая доля i -ого *BIN*; W_c – массовая доля углерода в смеси.

Суммирование в случае расчетного выхода крупных ПАУ проводилось с учетом молекул $C_{12}H_8$, $C_{14}H_{10}$, $C_{16}H_{10}$ и BIN_{1-25} , а в случае расчетного выхода сажи от BIN_5 – наименьшей твердой сферической наночастицы, содержащей 320 атомов углерода, размер которой составляет 2,04 нм.

2.2. Методы диагностики ПАУ и сажи

2.2.1. Метод лазерно-индуцированной флюоресценции и его теоретические основы

Люминесценция – испускание фотонов из электронно-возбужденных состояний – делится на два типа в зависимости от природы основного и возбужденного состояний. В синглетном возбужденном состоянии электрон на энергетически более высокой орбитали и второй электрон на орбитали с более низкой энергией имеют противоположную ориентацию спинов. Говорят, что эти электроны «спарены». В триплетном состоянии эти электроны не спарены, т.к. и спины имеют одинаковую ориентацию. При возвращении электрона из возбужденного синглетного состояния в основное ориентация его спина не должна меняться. Изменение ориентации спина необходимо при переходе из триплетного состояния в синглетное основное состояние. Флуоресценция – испускание, происходящее при возвращении спаренного электрона на более низкую орбиталь. Такие переходы квантовомеханически «разрешены», а типичные величины скоростей испускания приводят к временам затухания для них ~ десятков нс. Время жизни – средний период времени, в течение которого флуорфор находится в возбужденном состоянии. Фосфоресценция – испускание, происходящее при переходе между состояниями различной мультиплетности, как правило из возбужденного триплетного в синглетное основное. Такие переходы не разрешены квантомеханически, и их скорости испускания малы.

Метод лазерно-индуцированной флюоресценции (ЛИФ) относится к методам лазерной молекулярной спектроскопии и эффективно используется в различных областях науки. Данный метод заключается в воздействии лазерным излучением определенной длины волны (соответствующей переходам с нижнего электронного состояния на определенный колебательно-вращательный уровень верхнего) на объем с исследуемыми молекулами. В веществах, проявляющих значительную флуоресценцию, электроны в основном делокализованы и формально расположены на сопряжённых двойных связях. Флуоресценция возникает при обратных переходах на уровни нижнего электронного состояния и может существовать в течение времени жизни активных молекул после лазерного импульса. Анализируя полученные спектры ЛИФ (область спектра, его форму, амплитуду), можно идентифицировать отдельные молекулы, их температуру и концентрацию.

Поглощение и испускание света хорошо иллюстрирует диаграмма уровней энергии, предложенная Яблонским [179]. Рассмотрим различные процессы, приводящие к испусканию флуоресценции (см. рисунок 2.3).

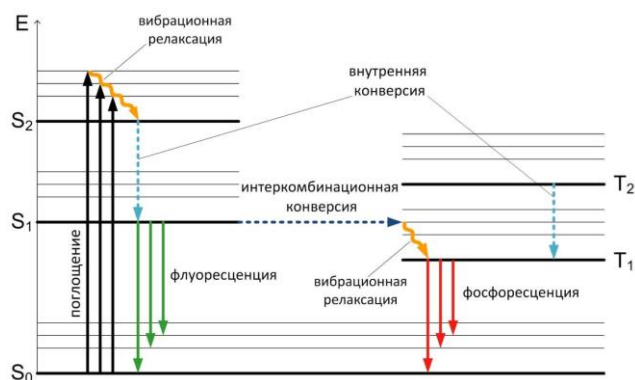


Рисунок 2.3 – Диаграмма уровней энергии Яблонского

При поглощении фотона, молекула, изначально находившаяся в своем основном состоянии S_0 , совершает переход в одно из своих возбужденных состояний S_n (S_1 , S_2 и тд.). Каждый из этих уровней энергии в свою очередь может состоять из множества колебательных энергетических уровней. Переходы между различными электронными уровнями обозначены вертикальными линиями. Такое представление используется, чтобы наглядно показать мгновенную природу поглощения света. Этот процесс происходит за характерное время $\tau \sim 10^{-15}$ с, слишком короткое для заметного смещения ядер (принцип Франка-Кондона). Молекула может оказаться на любом из колебательных уровней состояния S_n (следствие принципа Франка-Кондона), причем вероятность этого пропорциональна интегралу перекрытия колебательных волновых функций исходного и конечного состояний. В этот момент молекула быстро релаксирует до самого низкого колебательного уровня электронно-возбужденного состояния S_n (колебательная релаксация $\tau \sim 10^{-15} - 10^{-12}$ с). Оттуда она переходит от самого низкого колебательного уровня S_n к высокому колебательному уровню уровня S_1 посредством безызлучательного процесса (внутренняя конверсия $\tau \sim 10^{-12} - 10^{-10}$ с). Наконец, молекула может релаксировать посредством колебательной релаксации до самого низкого колебательного уровня S_1 и далее может до S_0 с помощью интеркомбинационной конверсии или с помощью излучения фотонов. Последнее явление – флуоресценция, $\tau \sim 10^{-10} - 10^{-8}$ с, интенсивность которого пропорциональна коэффициенту Франка-Кондона на длине волны излучения. Квантовый выход флуоресценции таким образом, определяется как отношение между скоростью затухания флуоресценции и суммой скоростей радиационного и нерадиационного затухания.

ПАУ являются хорошими кандидатами для диагностики с помощью метода ЛИФ, поскольку они обладают высокими коэффициентами поглощения и квантовыми выходами [180]. Поглощение ультрафиолетового и видимого излучения в органических молекулах ограничено определенными функциональными группами, которые содержат валентные электроны с низкой энергией возбуждения. УФ-видимый спектры ПАУ основаны на $\pi^*-\pi$ переходах (для таких переходов необходима ненасыщенная группа в молекуле, чтобы обеспечить π -электроны). Спектр ПАУ

широкий и непрерывный. Это происходит потому, что наложение вращательных и колебательных переходов на электронные переходы дает комбинацию перекрывающихся линий.

Поскольку спектры ЛИФ ПАУ основаны на $\pi^*-\pi$ переходах, увеличенный размер ПАУ уменьшает разницу между энергиями орбиталей, что расширяет их полосы поглощения и смещает полосы излучения в сторону более длинных волн [181]. Следовательно, даже если может быть достигнута определенная селективность обнаружения, измерение ПАУ остается сложной задачей в условиях высоких температур из-за расширения полос ЛИФ, а также из-за отсутствия спектроскопических данных при высоких температурах.

Методы диагностики делят на *in situ* и *ex situ*, предполагающие измерения «онлайн» или при извлечении частиц из зоны реакции, соответственно. Одним из главных достоинств оптических методов, и ЛИФ, в частности, является возможность проведения *in situ* диагностики.

Оптическая диагностика образования разных классов ПАУ в пламенах осуществляется при помощи комбинации узкополосных фильтров [8], [23], [182]. Например, в работе [183] флюоресценция в области 320-380 нм соответствовала ЛИФ ПАУ 1-2 колец, а в области 420-480 – ЛИФ ПАУ 3ех и более колец. Осуществляя возбуждение ЛИФ ПАУ в видимом диапазоне спектра, можно диагностировать более крупные соединения [184]. Интерпретация полученных сигналов ЛИФ в ударно-трубной постановке данной работы строилась на зависимости положения спектра флюоресценции молекул ПАУ от их размера. На рисунке 2.4. представлены данные положения спектра ЛИФ ПАУ в зависимости от их размера, собранные из литературы.

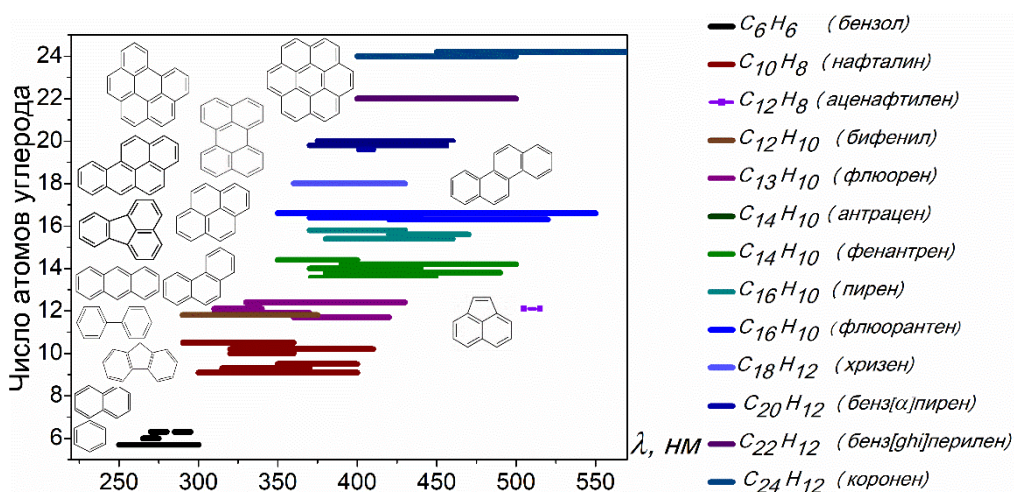


Рисунок 2.4 – Спектры ЛИФ ПАУ в зависимости от числа атомов углерода по данным [22], [23], [185]–[199]

2.2.2. Реализация метода ЛИФ на ударной трубе

Схема экспериментальных измерений ЛИФ ПАУ представлена на рисунке 2.5.

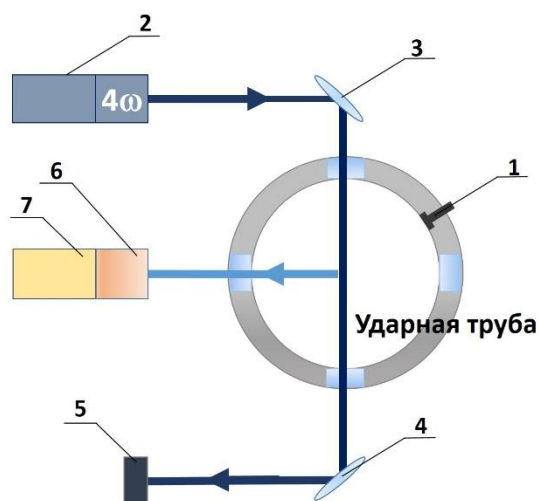


Рисунок 2.5 – Схема исследовательского сечения УТ с оптической диагностикой ЛИФ (1 – датчик давления; 2 – Nd:YAG лазер; 3,4 – лазерные зеркала на 266 нм; 5 – пирозлектрический датчик для измерения энергии лазера; 6 – спектрограф; 7 – ICCD камера)

Как правило, для возбуждения флюоресценции используют УФ область спектра [22], [185]–[187], [200]. В данной работе использовалась 4-я гармоника Nd:YAG лазера (266 нм) с длительностью импульса 12 нс и плотностью энергии 20 мДж/см^2 , которая контролировалась пирозлектрическим измерителем лазерной энергии *Thorlabs ES145C*. Контроль энергии осуществлялся для корректного сопоставления амплитуды полученных сигналов ЛИФ, а также для возможности контролировать, весь ли исследуемый объем возбуждался лазером. Излучение из исследовательского окна ударной трубы с помощью линзы собиралось на входное окно спектрографа *ACTON SP 150* (с дифракционной решеткой 300 штр/мм) и раскладывалось в спектр, который далее фокусировался на входное окно оптической ICCD камеры *K008UV*. Диапазон спектральной чувствительности фотокатода камеры составляет 220–880 нм, размер кадра $13,8 \times 14,3 \text{ мм}$. Время лазерного импульса составляло 10–12 нс, длительность накопления сигнала ЛИФ составляла 300 нс. Спектрограф был откалиброван по известным спектральным линиям ртути с помощью регистрации излучения от разрядной ртутной лампы (см. приложение 2). Пространственное разрешение спектральных измерений составило $\pm 3\text{--}5 \text{ нм}$. Синхронизация лазера и камеры с моментом прохождения ударной волны осуществлялась с помощью генератора импульсов и задержек *BNC Model 575*. Измерения ЛИФ проводились с различными задержками после прохождения фронта отраженной ударной волны в диапазоне от 153 до 1153 мкс, что соответствовало различным стадиям процесса пиролиза и образования ПАУ (минимальное время задержки регистрации определялось техническими характеристиками Nd:YAG лазера).

2.2.3. Серия экспериментов по измерению ЛИФ при пиролизе смеси бензола

Перед проведением основной серии экспериментов с этиленом, для отладки оптической диагностики метод ЛИФ, на ударной трубе была проведена тестовая серия экспериментов. В

качестве исходного углеводорода в пробной серии экспериментов был выбран бензол. Выбор бензола связан с несколькими причинами: во-первых, бензол флюоресцирует при комнатной температуре в области 250-300 нм [23], [188], [192], (см. рис. 2.6) что сильно упрощает настройку экспериментальной оптической диагностики; во-вторых, бензол имеет циклическую структуру, что приводит к относительно высокому количеству образующихся молекул ПАУ, а это в свою очередь позволяет получать высокую амплитуду сигналов ЛИФ ПАУ.

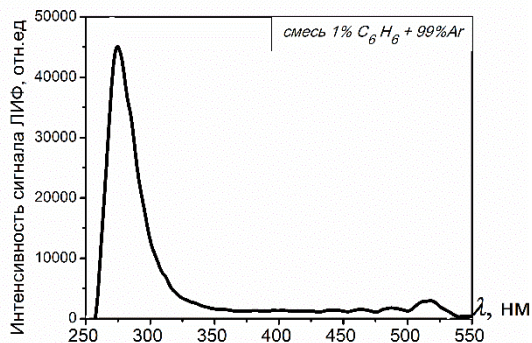


Рисунок 2.6 – Сигнал флуоресценции бензола при комнатной температуре

Регистрируемый при пиролизе исследуемой смеси сигнал ЛИФ представляет собой сумму сигналов от различных компонент, концентрация которых неизвестна, спектры различных соединений ПАУ перекрывают друг друга, амплитуда ЛИФ тех или иных компонент различна, поэтому такие измерения носят только качественный характер. В данной работе все полученные спектральные зависимости ЛИФ ПАУ нормировались на максимальную амплитуду сигнала той или иной серии, для более корректного сопоставления и наглядного представления полученных результатов в разных экспериментальных условиях. Полученные сигналы были сглажены при помощи метода Савицкого-Голея [201] полиномом второй степени по 150 точкам.

Экспериментальные спектры ЛИФ ПАУ, полученные при разных температурах и временах измерений относительно фронта ОУВ в смеси $1\% C_6H_6 + 99\% Ar$ представлены на рис. 2.7 и рис. 2.8. Каждая кривая получена в отдельном эксперименте при определенной температуре за ОУВ и задержке измерений ЛИФ относительно фронта ОУВ. Кривые, представленные на рисунке 2.7, отображают температурную эволюцию спектров, при различных моментах протекания реакции. Каждый полученный спектр ЛИФ ПАУ, представленный на рис. 2.7, был отнормирован на свое максимальное значение. На рис. 2.8 каждый график демонстрирует временную зависимость сигналов, полученных при одинаковых температурах, а полученные спектры ЛИФ ПАУ были отнормированы на максимальную амплитуду в каждой серии.

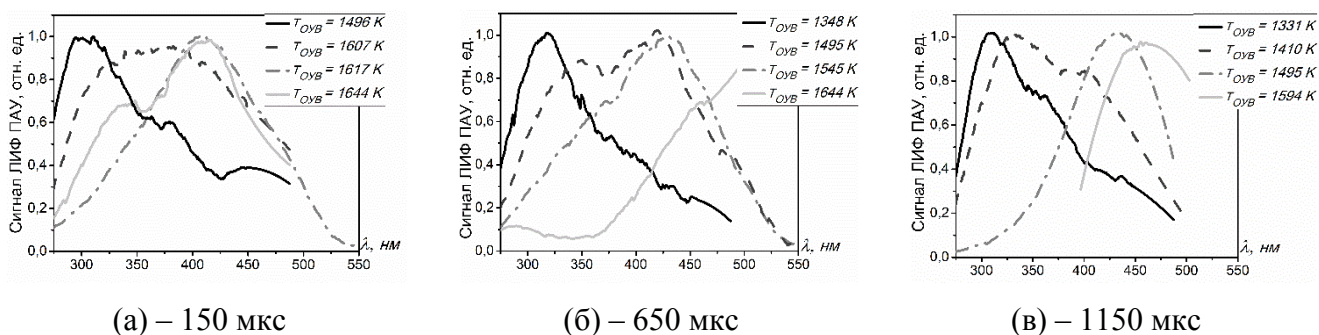


Рисунок 2.7 – Температурные зависимости спектров ЛИФ ПАУ, полученные в смеси $1\%C_6H_6+99\%Ar$ при разных задержках измерений относительно фронта ОУВ

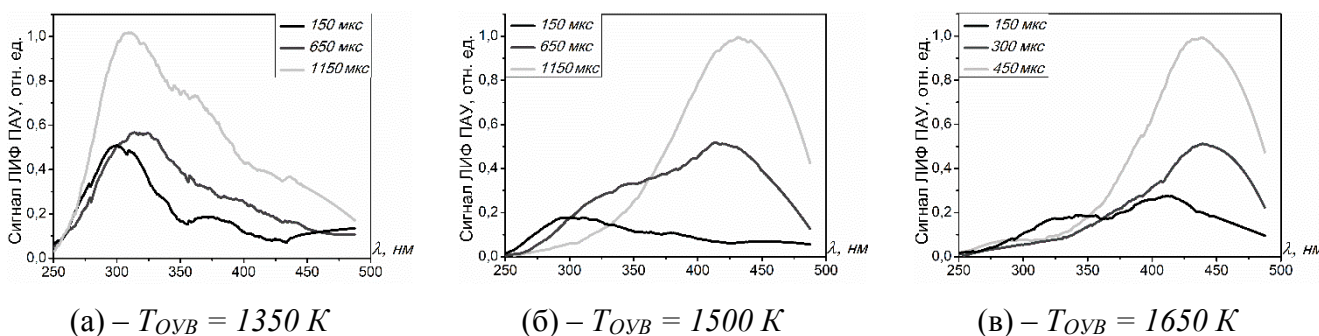


Рисунок 2.8 – Спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси $1\%C_6H_6+99\%Ar$ при разных задержках измерений относительно фронта ОУВ и одинаковой температуре

Для смеси бензола при $T_{OVB}=1350$ К максимум спектра соответствует 290-320 нм (рис. 2.8). При таких невысоких температурах за короткое время ударно-трубного эксперимента распад бензола незначителен, и наблюдаемые спектры, по всей видимости, соответствуют бензолу (расширение спектра при задержке измерений 1153 мкс может быть связано с образованием ПАУ 2ух колец в небольших концентрациях). С увеличением температуры до $T_{OVB}=1650$ К максимум спектра сдвигается на 420-440 нм для всей серии экспериментов при различных временах измерений относительно прохождения ОУВ (см. рис. 2.7 и 2.8). Согласно данным, приведенным на рис.2.4, это соответствует соединениям из 3х, 4х колец и более крупным ПАУ. При более высоких температурах измерения ЛИФ в смеси $1\%C_6H_6+99\%Ar$ было сделать невозможно из-за появления сигнала теплового излучения появившихся конденсированных наночастиц углерода, перекрывающий сигналы ЛИФ, поэтому на рисунке 2.8 измерения ограничиваются задержкой 450 мкс. Анализируя полученные спектральные зависимости ЛИФ ПАУ в диапазоне температур $T_{OVB}=1400-1600$ К и различных задержках измерений, можно заметить плато или появление нескольких максимумов в диапазоне 325-425 нм (см. рис. 2.7.а ($T_{OVB}=1617$ К); 2.7.б ($T_{OVB}=1495$ К, 1545 К); 2.7.в ($T_{OVB}=1410$ К)). Такая тенденция отражает эволюцию роста ПАУ от одного до 4ех и более колец.

Таким образом, в ходе выполнения тестовой серии экспериментов с применением ЛИФ диагностики, была показана принципиальная возможность проведения исследований процессов образования и роста ПАУ при пиролизе бензола в ударно-трубной постановке.

2.2.4. Метод лазерно-индуцированной инкандесценции и его теоретические основы

При помощи излучения лазера можно нагреть углеродные наночастицы, вызвав их последующее тепловое излучение. Метод, носящий название лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ), позволяет определить размеры наночастиц непосредственно в процессе их формирования за ударными волнами. В основе метода лежит связь между скоростью остывания частиц, мгновенно разогретых наносекундным лазерным импульсом, и их размером (более крупные наночастицы обладают большим отношением объёма к площади поверхности и остывают медленнее, чем малые). Интенсивность сигнала ЛИИ пропорциональна объёмной концентрации конденсированной фазы, а время его спада зависит от размера наночастиц.

Количественные измерения размеров производятся путем регистрации времяразрешенного сигнала излучения лазерно-нагретых наночастиц и сравнения его с рассчитанной зависимостью излучения наночастиц с учетом процесса их нагрева и охлаждения. В использующейся в данной работе модели метода ЛИИ делается несколько предположений:

- скорость нагрева наночастиц в коротком лазерном импульсе (несколько наносекунд) в рэлеевском пределе не зависит от их размера;
- при температурах частиц ниже температуры сублимации (как было в проведенной серии экспериментов), процесс остывания преимущественно определяется передачей тепла в столкновениях с окружающим газом;
- интенсивность излучения частиц подчиняется закону Планка.

В рамках модели решается система уравнений, состоящая из закона сохранения энергии (2.28) и массы (2.29) в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения сферической наночастицы:

$$\frac{d(m_c C_p T_p)}{dt} = q_{abs} - q_{rad} - q_{conv} - q_{evap} \quad 2.28$$

$$\frac{dm_p}{dt} = -j_{evap} \quad 2.29$$

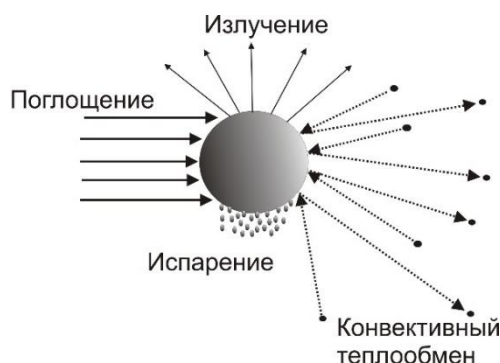


Рисунок 2.9 – Схема теплообмена наночастиц в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения [202]

В уравнениях (2.16-2.17) m_p , C_p , T_p – масса [кг], теплоемкость [Дж/К] и текущая температура наночастицы [К], j_{evap} – поток массы с поверхности наночастицы в процессе испарения [кг/с], q_{abs} – поток энергии лазера, поглощенный наночастицей [Вт], q_{conv} – поток энергии в процессе конвективного теплообмена [Вт], q_{evap} – поток энергии с поверхности наночастицы в процессе испарения [Вт], q_{rad} – поток энергии теплового излучения с поверхности наночастицы [Вт], t – время [с]. Энергия наночастиц, полученная в результате нагрева лазерным импульсом, расходуется в процессе конвективного теплообмена наночастиц с молекулами окружающего газа, в процессе теплового излучения наночастиц и при испарении материала наночастиц. Форма наночастиц в модели является сферической, что позволяет существенно упростить модель.

Поглощение лазерного излучения сферической наночастицей в пределе Рэлея ($d_p \ll \lambda_{laser}$) описывается соотношением 2.30:

$$q_{abs} = \frac{\pi^2 d_p^3 E(m) R_0 g(t)}{\lambda_{laser} g_1} \quad 2.30$$

где d_p – диаметр наночастицы, λ_{laser} – длина волны нагревающего лазера, R_0 – интегральная плотность энергии лазера, $g(t)$ – нормированный временной профиль энергии лазерного излучения, g_1 – интеграл временного профиля энергии лазерного излучения, $E(m)$ – функция, зависящая от коэффициента преломления наночастицы m , определяемого комплексным числом $m = n - ik$:

$$E(m) = \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \quad 2.31$$

В качестве $g(t)$ в модели применяется реальный временной профиль плотности энергии. Для расчета потока энергии, поглощенного наночастицей (2.30), необходимы знания о величине $E(m)$, которая априори может быть неизвестна, поскольку данные о коэффициенте преломления произвольных наночастиц отсутствуют в литературе. Для определения величины $E(m)$ в модели производится сравнение рассчитанной и измеренной экспериментально максимальной температуры нагрева наночастиц лазерным излучением, которая соответствует максимуму амплитуды сигнала ЛИИ. Измерение максимальной температуры нагрева наночастиц производится при помощи метода двухлучевой пирометрии. Измерение максимальной амплитуды сигнала ЛИИ проводят на двух длинах волн. В данной работе были выбраны длины волн 450 нм и 670 нм. Они были выбраны таким образом, чтобы исключить пересечение с линиями кластеров C_2 и C_3 , образующихся вследствие сублимации углеродных наночастиц при воздействии наносекундного импульсного лазерного нагрева, а также они соответствуют наибольшей интенсивности излучения углеродных частиц при их характерной $T \sim 4000$ К.

Конвективный теплообмен наночастиц с окружающей газовой средой происходит в свободно-молекулярном режиме. Тепловой поток с поверхности наночастицы может быть представлен в виде:

$$q_{cond} = \alpha \pi \frac{d_p^2}{8} p_g c_t \frac{(\gamma + 1)}{(\gamma - 1)} \left(\frac{T_p}{T_g} - 1 \right) \quad 2.32$$

$$c_t = \sqrt{\frac{8RT_g}{\pi\mu_g}} \quad 2.33$$

где c_t – средняя тепловая скорость молекул газа, p_g – общее давление смеси газов, γ – показатель адиабаты газовой среды (5/3 для аргона), α – коэффициент аккомодации тепловой энергии молекул окружающего газа на поверхности наночастиц, R – универсальная газовая постоянная, μ_g – молекулярный вес окружающего газа, T_p – текущая температура наночастицы, T_g – температура окружающего газа.

Основная неопределенность при расчете конвективного теплообмена в свободно-молекулярном режиме связана с величиной коэффициента аккомодации. По литературным данным [159], значения этого коэффициента для углеродных (сажевых) наночастиц в различных условиях изменяются в диапазоне от 0,23 до 0,5. В данном исследовании величина коэффициента была принята равной 0,44 в соответствии с исследованием [203].

Если нагрев наночастиц происходит до температур, превышающих температуру испарения, то атомы или более крупные кластеры могут покидать поверхность наночастицы. Потери тепловой энергии в результате испарения зависят от молярной массы испаренных частиц W_V (атомы, кластеры), энтальпии парообразования ΔH_V и скорости уноса массы dm_p/dt :

$$q_{evap} = - \frac{\Delta H_V}{W_V} \frac{dm_p}{dt} \quad 2.34$$

Предполагается, что испаренная с поверхности наночастицы масса вещества будет оставаться в газовой фазе, при этом температура паров у поверхности равна температуре наночастицы, тогда

$$\frac{dm_p}{dt} = -\pi d_p^2 p_V \sqrt{\frac{W_V}{2RT_p}} \quad 2.35$$

где W_V – молярная масса частиц пара, а давление пара над поверхностью частицы p_V рассчитывается при помощи уравнения Клапейрона-Клаузиуса:

$$p_V = p_{ref} \exp \left(- \frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \quad 2.36$$

где p_{ref} и T_{ref} – температура и давление испарения углеродной наночастицы. В соответствии с измерениями, проведенными в работе [204] для этиленового пламени, температура T_{ref} была принята равной 4300 К.

Для расчета потока теплового излучения с поверхности наночастиц во всем спектральном диапазоне в модели используется выражение, основанное на законе Планка:

$$q_{rad} = \pi d_p^2 \int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda} \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5 [\exp(\frac{hc}{\lambda k_B T}) - 1]} d\lambda \quad 2.37$$

Для определения спектрального коэффициента излучения ε_{λ} используется приближение Рэлея:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{4\pi d_p E(m)}{\lambda} \quad 2.38$$

Для решения уравнений (2.28-2.29) необходимы данные о теплоемкости и плотности наночастиц. Для углеродных наночастиц в модели используется температурная зависимость теплоемкости графита, аппроксимированная при помощи полиномиальной зависимости:

$$C_p = a_{pp} + b_{pp} T_p + \frac{c_{pp}}{T_p^2} \quad 2.39$$

где a_{pp} , b_{pp} и c_{pp} – эмпирические коэффициенты (в данной работе $a_{pp} = 1878$, $b_{pp} = 0,1082$, $c_{pp} = 1,52 \cdot 10^8$ Дж/кг·К).

В качестве функции распределения наночастиц по размерам в модели применена логнормальная функция распределения:

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_p \ln \sigma_g} \exp\left[-\frac{(\ln d_p - \ln CMD)^2}{2(\ln \sigma_g)^2}\right] \quad 2.40$$

где CMD – средний размер частиц, σ_g – геометрическое отклонение от среднего размера. Правомерность использования данной функции распределения подтверждается многочисленными измерениями распределения размеров наночастиц на электронных микроскопах.

Для расчета сигнала ЛИИ находится решение системы дифференциальных уравнений (2.16-2.17) методом Рунге–Кутты 2-го порядка относительно текущей температуры наночастиц. Сигнал ЛИИ от одиночной сферической наночастицы с диаметром d_p на длине волны λ , с точностью до константы S , определяется выражением, основанным на законе Планка:

$$S_d(t) = C \left[\frac{d_p^3}{\exp\left(\frac{\chi T_g}{T_p(t)} - 1\right)} - \frac{d_{p0}^3}{\exp(\chi - 1)} \right] \quad 2.41$$

$$\chi = \frac{hc}{\lambda k_B T_g} \quad 2.42$$

где $S_d(t)$ – расчетный сигнал ЛИИ от одиночной сферической наночастицы, d_{p0} – начальный размер наночастицы до начала процесса испарения.

Интегральный сигнал от ансамбля наночастиц, распределение по размерам которых описывается функцией (2.40), равен

$$S(t) = \int_{d_1}^{d_2} S_d(t) df \quad 2.43$$

2.4.5. Реализация метода ЛИИ на ударной трубе

Схема измерения методом ЛИИ представлена на рисунке 2.10. Для нагрева частиц был использован Nd:YAG лазер, излучающий на длине волны 1064 нм. Длительность импульса составляла 12 нс. Измерения проводились при плотности энергии лазерного излучения не более 0,1 Дж/см² [205], [206] для исключения испарения наночастиц, при которой осложняется интерпретация ЛИИ сигналов. Сигналы инкаандесценции регистрировались с помощью двух фотоэлектронных умножителей *Hamamatsu H6780-20*, имеющих временное разрешение 0,78 нс, с использованием узкополосных оптических фильтров с центрами пропускания на 450 и 670 нм. Запись сигналов производилась на осциллографе *LeCroy WaveRanner 6060A* с полосой пропускания 500 МГц. Энергия лазера контролировалась при помощи пироэлектрического датчика энергии *THORLABS ES145C*. Измерения ЛИИ были синхронизированы с датчиком давления, находящимся в исследовательском сечении, при помощи генератора импульсов и задержек, момент измерений осуществлялся через 1.5 мс после прихода ОУВ в исследовательское сечение.

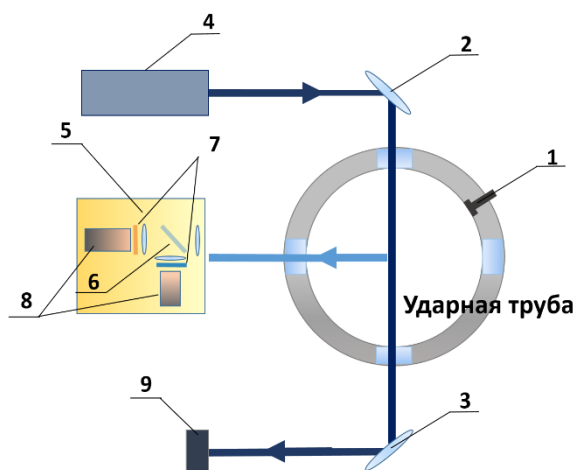


Рисунок 2.10 – Схема измерений при помощи ЛИИ: 1 – датчик давления, 2,3 – лазерное зеркало на 1064 нм, 4 – Nd:YAG лазер, 5 – прибор ЛИИ, состоящий из: 6 – разделитель луча, 7 – узкополосные оптические фильтры, 8 – ФЭУ, 9 – пирозлектрический датчик энергии лазера.

Экспериментально измеренный сигнал ЛИИ (см. рисунок 2.11) на выбранной длине волны аппроксимируется расчетной кривой (2.43) при варьировании среднего размера частиц и геометрического отклонения (пример реализации представлен на рисунке 2.12).

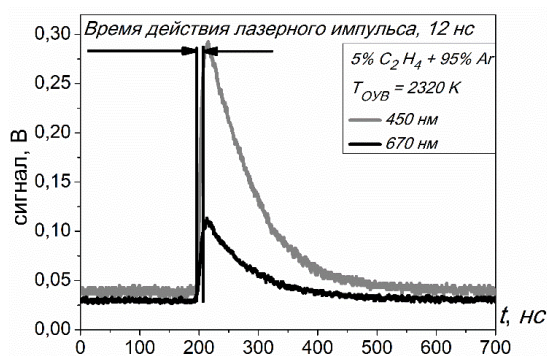


Рисунок 2.11 – Пример экспериментального профиля сигналов ЛИИ

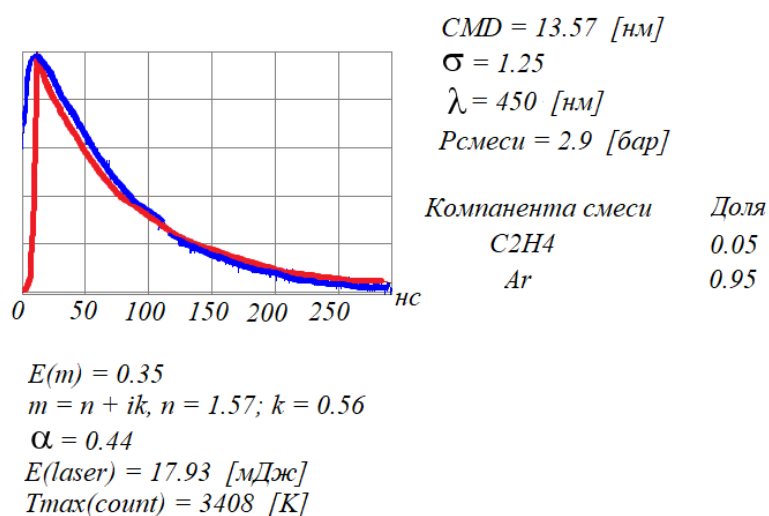


Рисунок 2.12 – Пример результата расчета размера сферической углеродной наночастицы (синяя кривая – экспериментальный сигнал, красная – расчетная кривая).

В поле решений CMD и σ методом наименьших квадратов находится наилучшее решение. Функция коэффициента преломления углеродных наночастиц была принята равной $E(m) = 0,35$ в соответствии с измерениями [207]. В связи с неоднозначностью значений оптических и термодинамических свойств углеродных наночастиц, входящих в систему решаемых уравнений, погрешность измерений размеров углеродных частиц при условиях данных экспериментов составила от -34% до +27%.

2.4.6. Метод лазерной экстинкции и его теоретические основы

Появление крупных молекул ПАУ и конденсированной фазы углерода в газе сопровождается существенным падением прозрачности среды для оптического излучения. В силу относительной простоты, дешевизны и информативности широкое применение нашёл метод лазерной экстинкции (ЛЭ). К недостаткам метода следует отнести невозможность получения количественной информации о концентрации частиц.

Метод лазерной экстинкции основан на ослаблении лазерного излучения за счет поглощения и рассеяния света углеродными наночастицами. В рамках приближения Рэля (если размер частицы много меньше длины волны зондирующего излучения), слагаемым, отвечающим за рассеяние, можно пренебречь. Ослабление зондирующего излучения связывается с объемной долей образующихся частиц при помощи закона Ламберта-Бугера-Бера (2.44):

$$I_0/I_t = \exp(l * f_V * k_{ext}(\lambda, E(m, d))) \quad 2.44$$

где I_0 – падающий сигнал лазерного излучения; I_t – прошедший сигнал лазерного излучения в момент времени t ; l – длина оптического пути, равная диаметру ударной трубы; f_V – объемная доля образующихся частиц; k_{ext} – коэффициент экстинкции, зависящий от $E(m)$ – функция коэффициента преломления углеродных наночастиц, λ – длина волны зондирующего излучения; d – характерный размер частиц. Коэффициент экстинкции k_{ext} , отражает зависимость поглощения от длины волны зондирующего излучения и оптических свойств поглощающих частиц, определяется соотношением:

$$k_{ext}(\lambda, E(m, d)) = -\frac{6\pi}{\lambda} * E(m) \quad 2.45$$

Объемная доля конденсированной углеродной фазы рассчитывается по формуле 2.46 [208]:

$$f_V = \frac{\ln(I_0/I_t)\lambda}{6\pi E(m)l} \quad 2.46$$

Особенность данных измерений заключается в том, что исследуемая среда может содержать частицы разного размера и плотности в зависимости от температуры, при которой формируются

наночастицы. Более того, на настоящий момент нет однозначных данных о зависимости оптических свойств частиц от их внутренней структуры [209]–[212]. Поэтому в данной работе при анализе процессов образования сажи применялась величина оптической плотности среды D , как меры поглощения зондирующего излучения углеродными наночастицами, определяемая соотношением (2.47):

$$D = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{[C] * l} \quad 2.47$$

где $[C]$ – концентрация атомов углерода в смеси. Нормировка на концентрацию атомов углерода необходима для возможности проведения сравнения величины оптической плотности в смесях с разным количеством атомов углерода.

Для анализа процессов сажеобразования метод ЛЭ широко применяется с использованием He-Ne лазера [163], [164], [213], [214] (длина волны излучения 632.8 нм) или источниками ИК излучения (например, 1.15 или 3.39 мкм) [215], [216]. Сравнение сигналов поглощения, проведенных на разных длинах волн в диапазоне УФ и видимой области спектра, позволяет отличить вклад сажи, от вклада крупных молекул, поглощающих в УФ диапазоне.

Поскольку молекулы ПАУ, содержащие от 5 ароматических колец, могут поглощать в спектральном диапазоне от 400 нм, в данной работе проводились измерения лазерной экстинкции на длине волны 405 нм. На рис. 2.13 представлены литературные данные о поглощении крупных молекул ПАУ на разных длинах волн [217], [218].

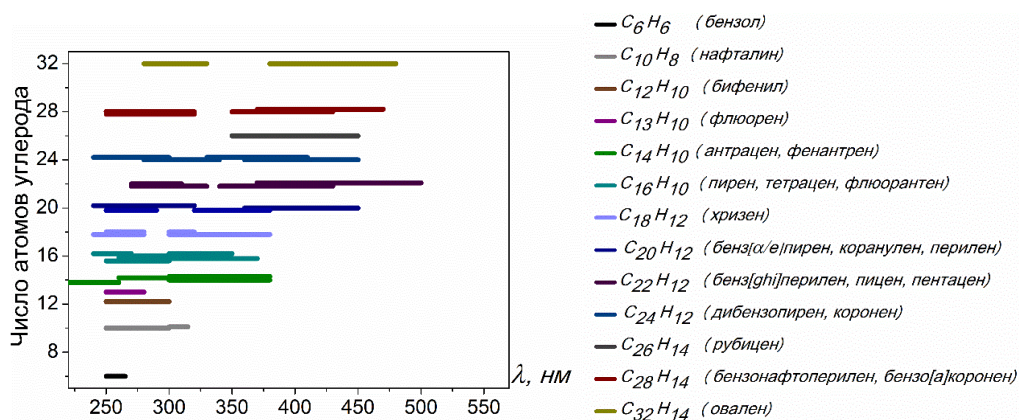


Рисунок 2.13 – Спектральная зависимость поглощения молекулами ПАУ, в зависимости от их размера

Поглощение на длине волны 633 нм связывается с формированием углеродных наночастиц, поэтому регистрация временных профилей экстинкции на данной длине волны позволяет определить значения периодов индукции $\tau_{инд}$ появления конденсированной фазы углерода (см. рис. 2.14).

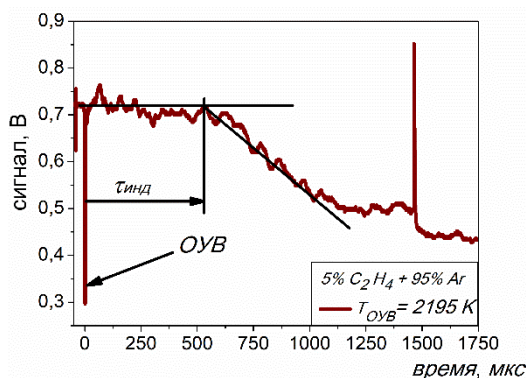


Рисунок 2.14 – Осциллограмма экстинкции на длине волны 633 нм, полученная в смеси 5% C_2H_4 в Ar , при $T_{OUB} = 2195 K$ и методика определения периода индукции

Если построить температурную зависимость периодов индукции в координатах Аррениуса, при помощи зависимости (2.48) по углу наклона кривой можно определить эффективную энергию активации начальных реакций пиролиза исследуемой смеси [163] (рис. 2.15):

$$1/\tau_{инд} = A \exp(-E_{эфф}/RT) * c^{-1} \quad 2.48$$

$\tau_{инд}$ – период индукции появления конденсированной фазы, A – предэкспоненциальный множитель, $E_{эфф}$ – эффективная энергия активации начальных реакций пиролиза, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, c – концентрация атомов углерода в смеси.

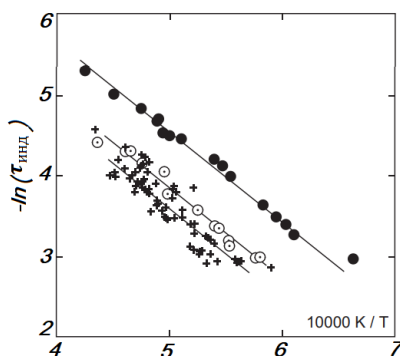


Рисунок 2.15 – Температурная зависимость периодов индукции в координатах Аррениуса из работы [163] для разных углеводородов

2.2.7. Реализация метода лазерной экстинкции на ударной трубе

Схема измерений ЛЭ на установке ИРИС представлена на рис.2.16.



Рисунок 2.16 – Схема измерений диагностикой ЛЭ: 1 – лазер (HeNe или диодный), 2 – узкий интерференционный светофильтр, 3 – фотодетектор.

Для контроля начала появления крупных ПАУ и углеродных наночастиц, а также измерения температурной зависимости оптической плотности исследуемых смесей, проводилось измерение временного профиля лазерной экстинкции. Пример осциллограммы экстинкции представлен на рис. 2.17.

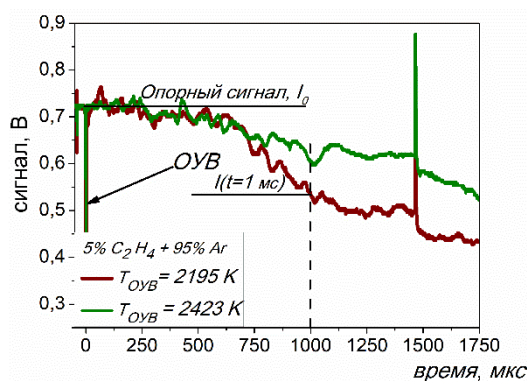


Рисунок 2.17 – Пример осциллограммы экстинкции на 633 нм

Излучение диодного ($\lambda = 405$ нм) или HeNe ($\lambda = 633$ нм) лазеров, проходившее через исследовательское сечение ударной трубы, фокусировалось на фотодетектор *THORLABS PDA10A-ES* (с временем нарастания сигнала 10 нс), оснащенный узкополосным интерференционным светофильтром для подавления сигнала теплового излучения углеродных наночастиц. Предполагалось, что на длине волны 633 нм зондирующее лазерное излучение могут поглощать углеродные наночастицы, а на длине волны 405 нм – также и крупные ПАУ (см. рис. 2.12). Для оценки вклада углеродных наночастиц в поглощение на 405 нм проводилась оценка зависимости коэффициента экстинкции k_{ext} от длины волны в соответствии с формулой (2.45) и измерениями соотношения $E(m)$ на разных длинах волн, приведенных в работе [207], по измерениям поглощения на 633 нм, где поглощают только конденсированная фаза. Зависимость ослабления сигнала

лазерной экстинкции (2.44) на разных длинах волн определяется соотношением коэффициентов экстинкции (поскольку остальные параметры, входящие в (2.44) в рамках одного эксперимента одинаковы). Поэтому, определив соотношение коэффициентов экстинкции на разных длинах волн (в данном случае на длине волны 405 нм и 633 нм), можно определить отношение оптических плотностей (рис. 2.18):

$$\frac{D(405 \text{ нм})}{D(633 \text{ нм})} = \frac{633}{405} * \frac{E(m, 405)}{E(m, 633)} \sim 1,7 \quad 2.49$$

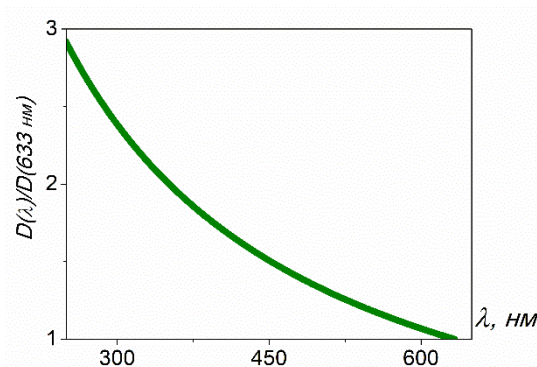


Рисунок 2.18 – Зависимость отношения оптических плотностей на разных длинах волн с учетом изменения оптических свойств частиц, полученная экстраполяцией данных из работы [207]

2.2.8. Метод просвечивающей электронной микроскопии

Помимо метода ЛИИ, для определения размеров образующихся углеродных наночастиц применялся метод отбора проб и их анализа на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Настройка метода ЛИИ позволяет измерить размеры в широком диапазоне температур, в то время как осуществить отбор проб для их анализа на электронном микроскопе во всем диапазоне температур в условиях ударной трубы проблематично: в условиях относительно низких и высоких температур не удается собрать достаточно материала для анализа. Поэтому в данной работе определение размеров методом ПЭМ осуществлялось при одной температуре, соответствующей максимуму сажеобразования. Метод ПЭМ широко используется в пламенах [219], работ по применению ПЭМ в ударных трубах в литературе представлено мало. Авторы [216], [220] впервые внедрили этот метод для измерений в ударной трубе.

В рамках данной работы для осуществления анализа углеродных наночастиц методом ПЭМ образцы осевших на стенки ударной трубы частиц сажи собирались на медные сеточки для просвечивающего электронного микроскопа с ультратонкой поддерживающей углеродной пленкой. Микрофотографии разного разрешения были получены на микроскопе марки *FEI Osiris* с ускоряющим напряжением 200 кВ в Центре коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники»

РАН. Примеры полученных микрофотографий представлены на рисунке 2.19. На фотографии более высокого разрешения хорошо различимы сферические углеродные наночастицы.

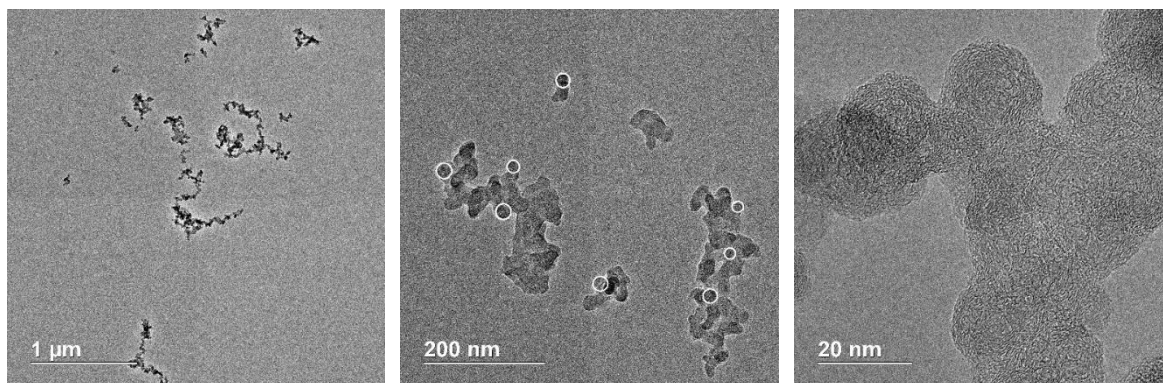


Рисунок 2.19 – Микрофотографии разного разрешения углеродных наночастиц, полученных при пиролизе смеси 5% C_2H_4 + 95% Ar

Для получения гистограммы распределения наночастиц по размерам использовались фотографии разрешения 2048*2048 пкс (1 нм ~ 4 пкс в случае фотографии с разрешением 200 нм), которые обрабатывались в программе ImageJ, пример гистограммы представлен на рис. 2.20. Полученное распределение аппроксимировалось логнормальной функцией распределения.

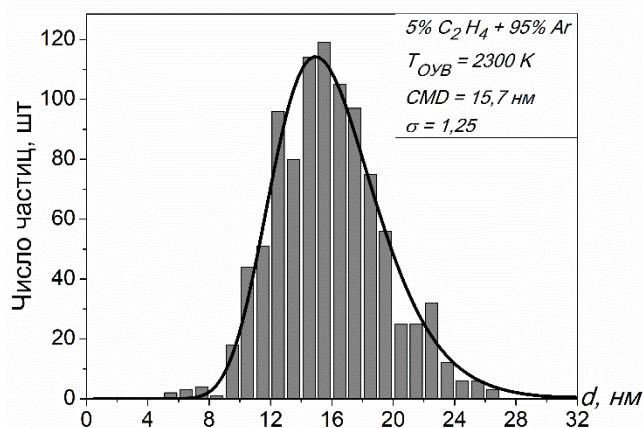


Рисунок 2.20 – Гистограмма распределения углеродных наночастиц по размерам, полученная при анализе микрофотографий образцов при пиролизе смеси 5% C_2H_4 + 95% Ar .

Из логнормального распределения определялся средний размер частиц CMD и геометрическое отклонение от среднего размера. Результаты, полученные при помощи метода ПЭМ, сопоставлялись с результатами, полученными методом ЛИИ.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПАУ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛЕНА

Описанные в главе 2 методы оптической диагностики были реализованы на ударной трубе для исследования процессов формирования ПАУ, а также процессов сажеобразования.

Далее в разделах 3.1.1 – 3.1.3 будут изложены результаты экспериментальных исследований, а в 3.1.4. – результаты численного моделирования для данной смеси.

3.1. Спектры ЛИФ ПАУ при разных температурах

На рисунке 3.1 представлены спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси $5\%C_2H_4+95\%Ar$ при различных температурах T_{OVB} и задержках времени измерений. Как было сказано ранее, для корректного сопоставления спектров, полученных в разных экспериментальных условиях, в данной работе они нормировались. Полученные спектры на рисунке 3.1 были нормированы на амплитуду максимального сигнала в данной серии (например, на рис. 3а все спектры нормированы на амплитуду сигнала при $T_{OVB} = 2120$ К).

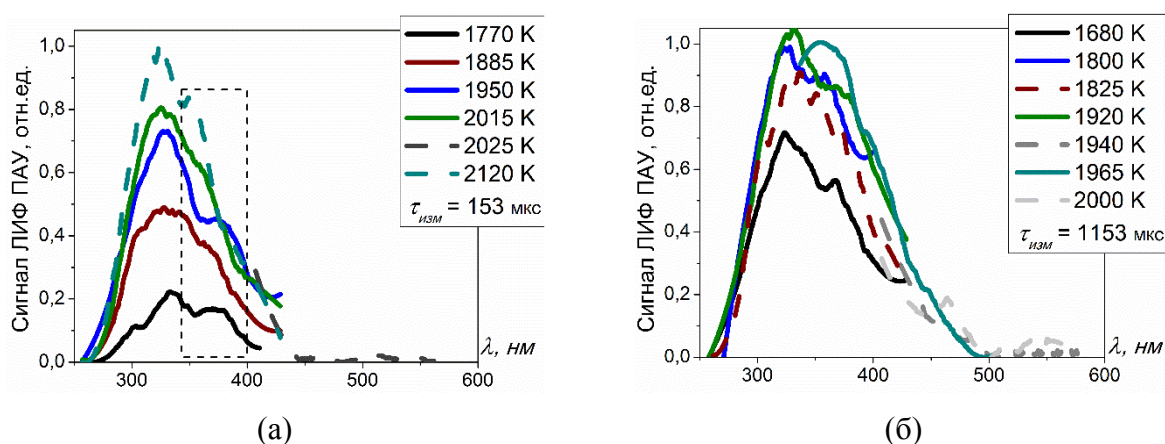


Рисунок 3.1 – Спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси $5\%C_2H_4+95\%Ar$ (смесь 1) при различных температурах (обозначены в легенде) и задержках времени измерений: (а) – 153 мкс, (б) – 1153 мкс

Для измерений с задержкой 153 мкс (соответствующей начальной стадии пиролиза) при $T_{OVB} = 1715$ К не было зарегистрировано сигнала ЛИФ, следовательно, ПАУ размером 1-2 кольца образуются в смеси на начальных стадиях пиролиза в количестве, достаточном для регистрации, только после температуры $T_{OVB} \sim 1750$ К. С увеличением температуры спектр ЛИФ ПАУ не сдвигается (см. рамку на рисунке 3.1а), его максимум находится в районе 320-340 нм, что соответствует ПАУ размером 1-2 кольца (см. рис. 2.4), а ПАУ размером 3-4 и более колец еще не успевают сформироваться в заметном количестве. С увеличением задержки измерений до 1153 мкс начальная температура регистрации сигналов ЛИФ уменьшается ($T_{OVB} \sim 1700$ К), относительная амплитуда сигналов увеличивается, а максимум спектра расширяется (например, кривые на рис.

3.1а для $T_{OVB} = 1950$ К, и на рис. 3.1б для $T_{OVB} = 1920$ К), что свидетельствует о формировании ПАУ, состоящих из 3-4 колец (см. рис. 2.4). Помимо увеличения массы образующихся молекул ПАУ, расширение спектров ЛИФ может быть связано с образованием этинильных групп на молекулах ПАУ (например, этинил-нафталина/фенантрена [221]). При более высоких температурах регистрация ЛИФ ПАУ невозможна, т.к. сигнал искажен самопоглощением в реагирующей газовой смеси (см. рис. 3.2), но факт дальнейшего роста ПАУ подтверждается измерениями лазерной экстинкции на длине волны 405 нм (рис. 3.3).

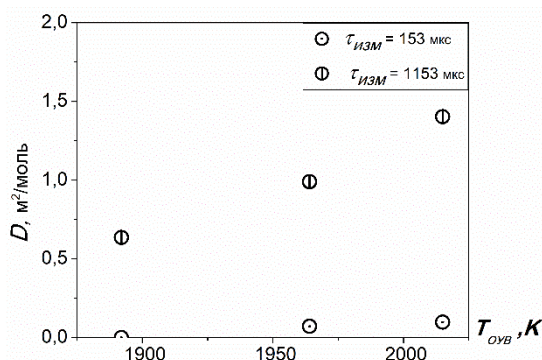


Рисунок 3.2 – Температурная зависимость оптической плотности на длине волны 352 нм в смеси $5\%C_2H_4$ при времени измерений 153 и 1153 мкс.

3.2. Температурные зависимости оптических плотностей реагирующей газовой среды

На рисунке 3.3 представлены температурные зависимости оптической плотности, полученные в смеси $5\%C_2H_4+95\%Ar$. Все полученные зависимости оптической плотности смесей на разных длинах волн имеют колоколообразную форму, что согласуется с литературными источниками [111], [112]. Предполагается, что левая «растущая» ветвь колокола соответствует увеличению степени распада исходного углеводорода, и, соответственно, увеличению объемной доли углеродных наночастиц, а правая «ниспадающая» часть отражает увеличение количества центров нуклеации [222], и соответственно уменьшению размеров образующихся наночастиц. На рисунке 3.3 и далее, на температурных зависимостях оптической плотности, по экспериментальным точкам для удобства чтения зависимостей будут проведены интерполирующие кривые. Напомним, в данной работе предполагалось, что на длине волны 405 нм зондирующее излучение поглощали крупные ПАУ и углеродные наночастицы, а на 633 нм – углеродные наночастицы.

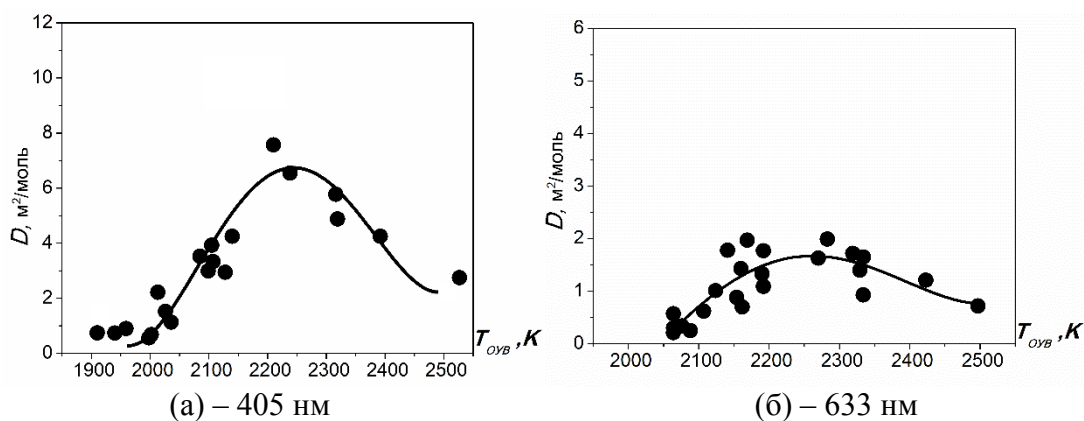


Рисунок 3.3 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б), построенные от T_{OVB} , при времени измерений 1 мс, полученные в смеси 5% C_2H_4 +95% Ar (смесь 1). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Из представленных зависимостей видно, что уровень оптической плотности на длине волны 405 нм в разы больше уровня на длине волны 633 нм. По методике, описанной в разделе 2.4.6, был оценен вклад углеродных наночастиц в поглощение на длине волны 405 нм (см. рис. 3.4 – красная кривая).

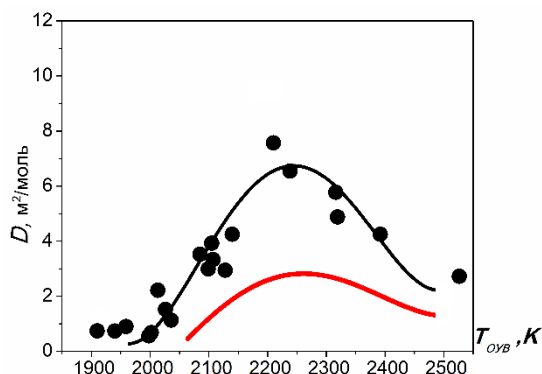


Рисунок 3.4 – Температурные зависимости оптической плотности, полученные в смеси 5% C_2H_4 +95% Ar (смесь 1), построенные от T_{OVB} , при времени измерений 1 мс (черным – измеренная оптическая плотность смеси на длине волны 405 нм, красным – экстраполированная зависимость оптической плотности на 405 нм при поглощении углеродными наночастицами).

Полученный результат показывает, что вклад в поглощение на 405 нм от углеродных наночастиц составляет примерно треть (36%).

Поглощение на длине волны 405 нм начинается при $T_{OVB} = 1900$ К и до $T_{OVB} = 2050$ К принадлежит лишь крупным молекулам ПАУ. Согласно рисунку 2.13 поглощение может принадлежать молекулам $C_{18}H_{12}$ и более крупным ПАУ. На температурной зависимости оптической плотности смеси на 633 нм, видно, что начало формирования углеродных наночастиц соответствует $T_{OVB} = 2050$ К. Анализируя зависимости на рисунке 3.4 можно сделать вывод, что образование крупных молекул ПАУ предшествует появлению углеродных наночастиц. Центр зависимостей (рис. 3.3), отражающий температуру, при которой образуется наибольшая объемная доля углеродных наночастиц, соответствует температуре $T_{OVB} \sim 2250$ К.

Как было сказано в главе 2, главным недостатком ударной трубы в исследованиях процессов сажеобразования является время ее работы, накладывающее ограничение на возможное время проведения регистрации временных профилей сигналов экстинкции. Оптимальное время измерений на ударной трубе ИРИС, когда газодинамические эффекты не вносят погрешности в проводимые измерения, составляет 1 мс. Однако, для более полного анализа сажеобразования имеет смысл рассмотреть температурные зависимости оптической плотности при более позднем времени протекания химических реакций, приняв во внимание возможные погрешности. На рисунке 3.5 представлены температурные зависимости оптической плотности смеси $5\%C_2H_4+95\%Ar$, полученные при времени измерений 1,5 мс.

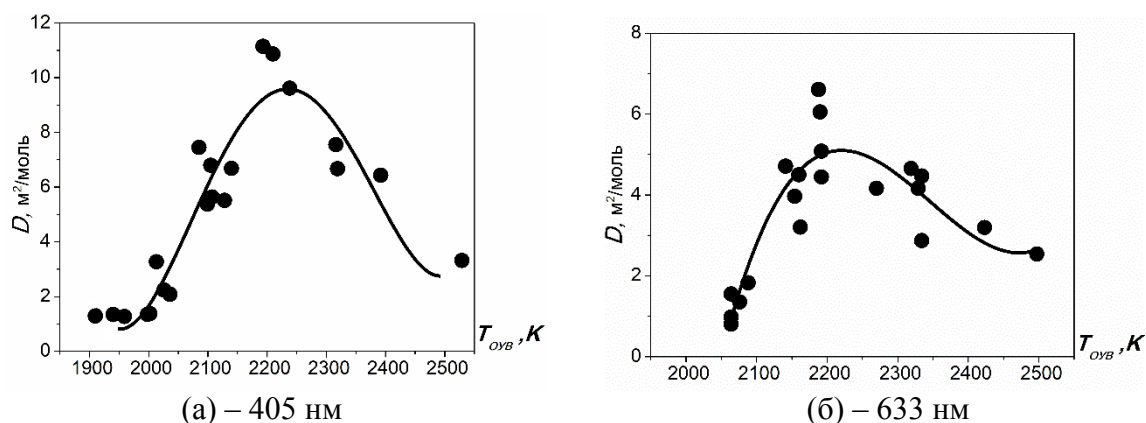


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б), построенные от T_{OVB} , при времени измерений 1,5 мс, полученные в смеси $5\%C_2H_4 + 95\%Ar$ (смесь 1). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Сопоставляя полученные температурные зависимости оптической плотности при разных временах измерений (1 и 1,5 мс) можно сделать вывод, что к моменту времени 1 мс основная часть молекул, поглощающих лазерное излучение на длине волны 405 нм сформировалась, в то время как оптическая плотность смеси на длине волны 633 нм существенно (в ~ 3 раза) увеличивается от 1 до 1,5 мс времени измерений в смеси $5\%C_2H_4+95\%Ar$. Проводя оценку вклада углеродных наночастиц в поглощение на длине волны 405 нм при времени измерений 1,5 мс (рис. 3.6 красная кривая) видно, что основной вклад (80%) принадлежит им, что подтверждает сделанный ранее вывод о формировании крупных молекул ПАУ до 1 мс.

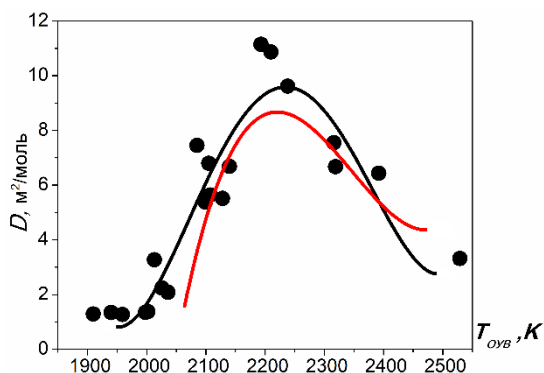


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости оптической плотности, полученные в смеси $5\%C_2H_4$ (смесь 1), построенные от T_{OVB} , при времени измерений 1,5 мс (черным – измеренная оптическая плотность смеси на длине волны 405 нм, красным – экстраполированная зависимость оптической плотности на 405 нм при поглощении углеродными наночастицами).

Отметим, что полученные результаты измерений оптической плотности на 633 нм смеси 1 при 1,5 мс данной работы находятся в хорошем согласии с литературными источниками (см. рис. 3.7).

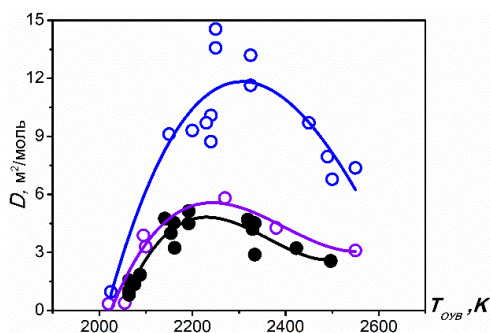


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости оптической плотности, полученные в смеси $5\%C_2H_4+95\%Ar$ (смесь 1), при времени измерений 1,5 мс на 633 нм в разных источниках (черным – измеренная оптическая плотность в данной работе, фиолетовым – точки из работы [165], p_{OVB} – 3 бар, синим – точки из работы [223], p_{OVB} – 5,25 бар).

Помимо получения оптической плотности, при измерении лазерной экстинкции на 633 нм можно получить зависимость времени индукции появления конденсированной фазы (см. раздел 2.4.6). На рисунке 3.8 представлена такая зависимость для обсуждаемой смеси этилена.

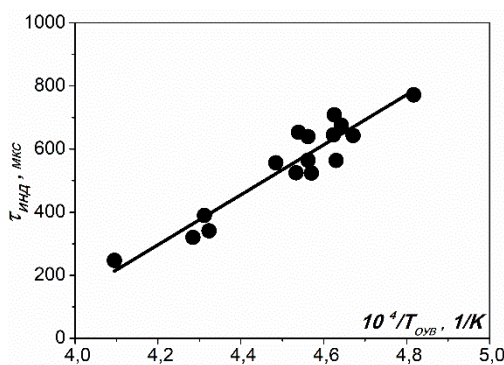


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость времени индукции появления конденсированной фазы в смеси $5\%C_2H_4+95\%Ar$ (смесь 1). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Извлеченное численное значение эффективной энергии активации для смеси $5\%C_2H_4+95\%Ar$ составляет 49 ± 8 кДж/моль. Ее величина соответствует характерной реакции пиролиза этилена:



для которой разброс литературных данных составляет 43–62 кДж/моль.

3.3. Температурная зависимость размеров образующихся углеродных наночастиц

На рисунке 3.9 представлены результаты измерений размеров углеродных наночастиц методом ЛИИ на временах 1,5 мс. Из анализа микрофотографий, полученных с помощью ПЭМ, были извлечены средние размеры наночастиц для смеси этилена и условий, соответствующих температурному максимуму сажеобразования. На рисунке 3.9 результат измерений, соответствующий ПЭМ, отображен красной точкой.

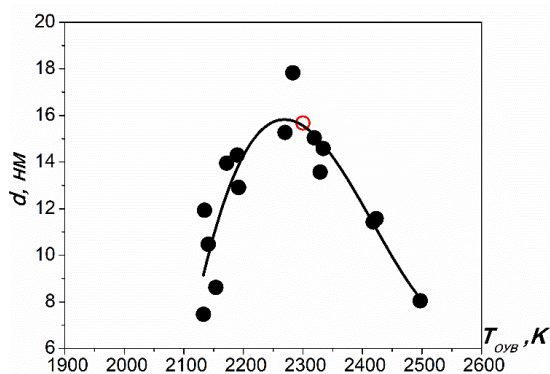


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость размеров углеродных наночастиц, полученная в смеси $5\%C_2H_4+95\%Ar$ (смесь 1) при времени измерений 1,5 мс. Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Средний размер частиц, определенный при обработке фотографий, полученных на ПЭМ, составил 15,7 нм, что хорошо согласуется с результатами измерений методом ЛИИ. Как видно из рисунка 3.9, вид зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц имеет колоколообразную форму, как и температурная зависимость оптической плотности. Сопоставляя зависимости оптической плотности смеси на 633 нм (рис. 3.5б) с полученными размерами видно, что «начальные/зарождающиеся» углеродные наночастицы, поглощающие лазерное излучение в температурном диапазоне $T_{OVB} = 2050-2150$, согласно измерениям данной работы, имеют размер менее 7 нм. В данном температурном диапазоне не удалось зарегистрировать сигналы ЛИИ. Максимум размеров частиц, приходится на температурную область ($T_{OVB} \sim 2300$). Правая ветвь зависимости размеров показывает уменьшение размеров частиц, и отображает увеличение центров нуклеации, что приводит к формированию большего числа частиц, но меньших размеров.

3.4. Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ

Для определения температурных эффектов, возникающих при пиролизе исследуемых смесей, и для анализа путей химических реакций было проведено численное моделирование в программе *OpenSMOKE++*.

Для определения влияния эндотермических эффектов пиролиза на полученные температурные зависимости оптической плотности было проведено кинетическое моделирование с расчетом изменения температуры. Здесь и далее, температура, рассчитанная при помощи кинетического моделирования, будет обозначаться $T_{РАСЧ}$. Под эндотермическими эффектами в данном случае подразумевается падение температуры газовой смеси вследствие протекания химических реакций пиролиза исходных компонент. На рисунке 3.10 приведены полученные зависимости оптических плотностей смесей, построенные от рассчитанной температуры на момент 1 мс.

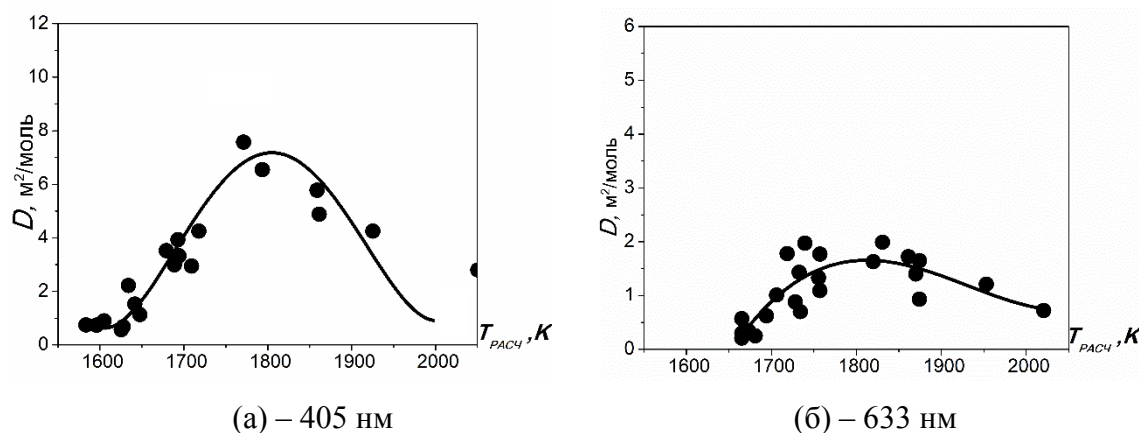
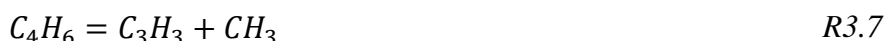
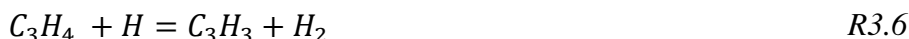


Рисунок 3.10 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б), полученные в смеси 5% C_2H_4 +95% Ar (смесь 1), построенные от $T_{РАСЧ}$, при времени измерений 1 мс. Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Из данных зависимостей видно, что при пиролизе этилена имеет место существенный сдвиг температурной зависимости «колоколов», наблюдаемый на рис.3.2-3.6, составляющий порядка 300-400 К. Максимум оптической плотности на обеих длинах волн находится в диапазоне $T_{РАСЧ} \sim 1800$ К.

При помощи ROP анализа скоростей образования и расходования ключевых промежуточных соединений (в момент их максимальной концентрации) в смеси чистого этилена было установлено, что основной канал образования и роста ПАУ, а затем и сажевых наночастиц, протекает через образование бензольного кольца. Этилен имеет два основных канала распада: с образованием винильного радикала C_2H_3 (R3.1) и ацетилена C_2H_2 вследствие реакции (R3.2). Ацетилен и винил в свою очередь участвуют в образовании пропина C_3H_4 (R3.3) [224] и бутадиена C_4H_6 (R3.4). После появления указанных радикалов образование бензольного кольца могло бы протекать посредством

реакций циклизации ненасыщенных алифатических радикалов, однако, в последующих стадиях образуется более стабильный радикал пропаргил C_3H_3 (R3.5- R3.7), и его рекомбинация в бензол (R1.1-R.1.2):



На рисунках 3.11-3.12 приведены временные зависимости мольных долей основных ПАУ, образующихся при пиролизе этилена, а на рисунке 3.13 – схема их образования и роста. Начальная температура для расчета в подписи к рисункам обозначена как T_0 , схема роста ПАУ (рис.3.13) была получена при $T_0 = 2100$ К (температура начала образования углеродных наночастиц в соответствии с экспериментальными данными составляла 2100 К). Временной масштаб приведенных зависимостей мольных долей выбирался для удобства представления качественных тенденций.

Анализируя временные профили мольных долей некоторых ПАУ при разных температурах расчета ($T_0 = 1700$ К и $T_0 = 2100$ К) на рисунке 3.11 видно, что концентрация соединений, состоящих из 1-3 колец (C_6H_6 , $C_{12}H_8$, $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$) сильно увеличивается с ростом температуры (см. рис. 3.11 а – кружочки на кривых соответствуют температуре $T_0 = 1700$ К, квадраты – $T_0 = 2100$ К). Такой результат коррелирует с полученными экспериментально тенденциями – амплитуда сигнала ЛИФ при начальных стадиях пиролиза этилена увеличивалась с ростом T_{OVB} (см. рис. 3.1а). Помимо соединений 1-3 колец, с увеличением временного интервала расчета и ростом температуры, также на порядки увеличиваются мольные доли более крупных соединений – $C_{16}H_{10}$, $C_{18}H_{10}$, $C_{20}H_{10}$ (рис. 3.11б), что может объяснять расширение максимума спектральной зависимости полученных сигналов ЛИФ ПАУ (см. рис. 3.1 б).

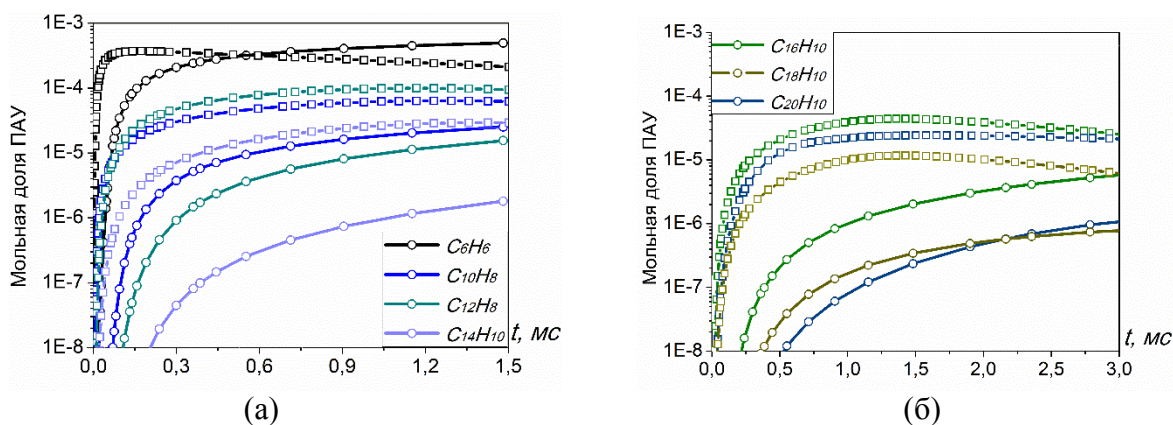


Рисунок 3.11 – Временные профили мольных долей некоторых ПАУ при разных температурах расчета ($T_0 = 1700$ К – круглые символы на кривых, $T_0 = 2100$ К – квадратные символы на кривых), полученные для смеси 5% C_2H_4 (смесь 1).

Как видно из зависимости 3.12, мольная доля некоторых ПАУ (мольные доли в порядке уменьшения: C_6H_6 , $C_{12}H_8$, $C_{10}H_8$, $C_{16}H_{10}$, $C_{14}H_{10}$, $C_{20}H_{10}$, $C_{18}H_{10}$) в разы превышает остальные, а поскольку амплитуда сигнала ЛИФ прямо пропорциональна концентрации флюоресцирующей молекулы, зарегистрированные экспериментально сигналы скорее всего принадлежат совокупности этих молекул. Исключением является молекула $C_{12}H_8$, поскольку ее квантовая эффективность флюоресценции низка при возбуждении в УФ диапазоне, и для регистрации ее спектра используют длины волн, соответствующие видимому спектру излучения [23].

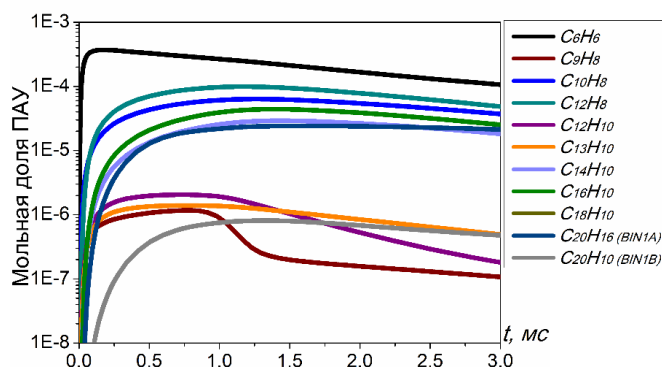


Рисунок 3.12 – Временные зависимости мольных долей основных ПАУ, образующихся при пиролизе смеси 5% C_2H_4 , условия расчета: $T_0 = 2100\text{ K}$, $p_0 = 4\text{ бар}$.

Анализируя пути образования и роста данных ПАУ при помощи ROP анализа и оценки реакций с максимальным вкладом (обведены в рамку на рис. 3.13) можно сделать вывод, что основной вклад вносят пути типа НАСА и РАС.

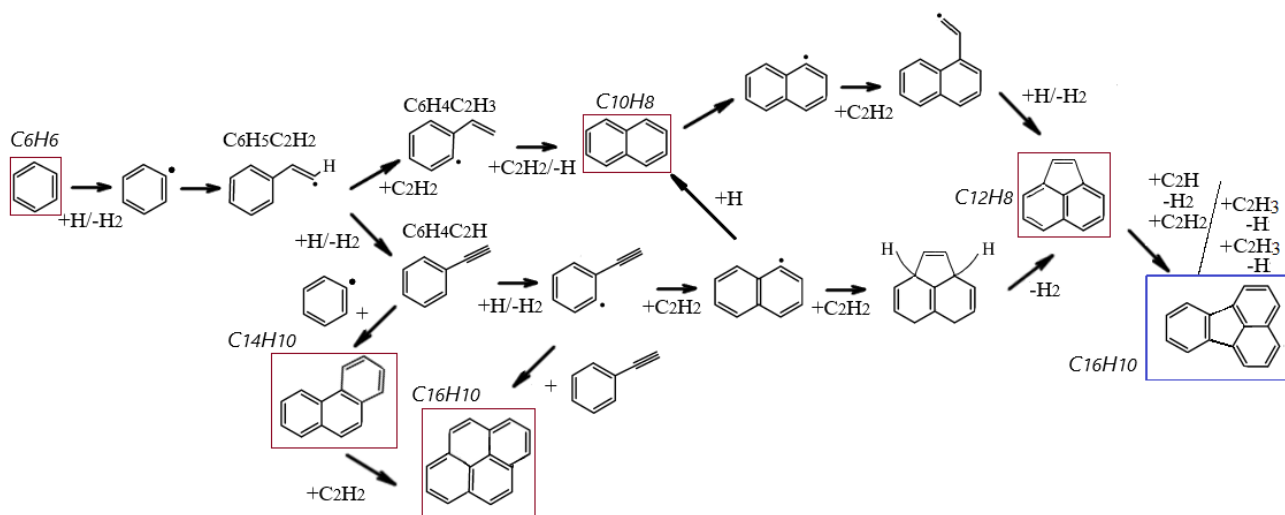


Рисунок 3.13 – Схема образования и роста ПАУ, образующихся при пиролизе смеси 5% C_2H_4 +95%Ar

После образования радикала $C_6H_5C_2H_2$, протекают либо реакции НАСА образования молекулы $C_{10}H_8$, либо молекулы $C_{14}H_{10}$, посредством механизма РАС [88]. Преобладание мольной доли молекулы $C_{12}H_8$ согласуется с полученной схемой роста (рис. 3.13), и подтверждает гипотезу [66] роста ПАУ не в сторону «вытягивания» молекулы, а реакций типа «armchair surface site» (рис.

1.3). Поскольку в используемой модели изомеры молекулы $C_{16}H_{10}$ не разделены, невозможно выделить конкретный путь образования конкретного изомера. Помимо выделенного канала образования пирена, в условиях пиролиза этилена возможно образование флюорантена (выделено синим) [71], который является наиболее вероятным предшественником молекулы бензо[g,h,i]флюорантена $C_{18}H_{10}$ – одной из наиболее токсичных для человека. Пути образования молекулы $C_{20}H_{10}$, в механизме фигурирующей как мнимой, но имеющей ряд действительных представителей, (например, коранулен) записаны в механизме при помощи химических реакций НАСА, отражающих лишь баланс масс, однако, в исследуемых условиях данная молекула может образовываться посредством реакций бензо[g,h,i]флюорантена $C_{18}H_{10}$ с радикалом C_2H_3 .

На рисунке 3.14 представлено сравнение полученных температурных зависимостей оптической плотности смеси на длине волны 405 нм (построено от T_{OVB}) и расчетной температурной зависимости выхода крупных молекул ПАУ (построено от T_0 – начальной температуры расчета, аналогичной T_{OVB}) для разных моментов времени расчета: а – 1 мс, б, – 1,5 мс.

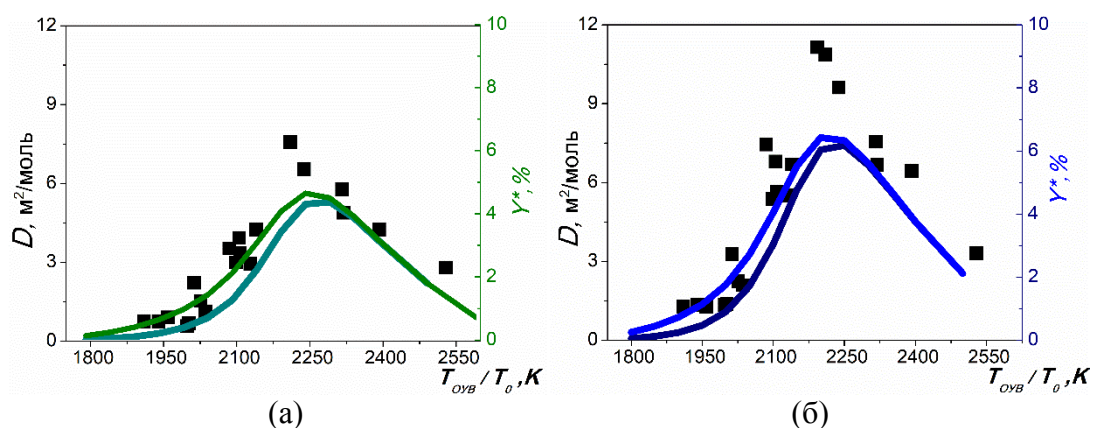


Рисунок 3.14 – Сопоставление температурных зависимостей оптической плотности на 405 нм и расчетного выхода крупных ПАУ 5% C_2H_4 +95%Ar (точки – эксперимент, цветные кривые – расчет) на момент времени 1 (а) и 1,5 (б) мс.

Зеленая и бирюзовые кривые на рис. 3.14а и темно-синяя и синяя кривые на рис. 3.14б отражают результаты суммирования разных компонент при определении расчетного выхода ПАУ: бирюзовая и темно-синяя кривые получены суммированием псевдочастиц BIN_{1-25} , представляющих в модели тяжелые газофазные ПАУ и углеродные наночастицы, размером более 20 атомов углерода, а зеленая и синяя – помимо псевдочастиц BIN_{1-25} , учитывает более легкие ПАУ 3-4 кольца (молекулы $C_{14}H_{10}$, $C_{16}H_{10}$ и $C_{18}H_{14}$). Из данных зависимостей видно, что тенденция температурной зависимости оптической плотности частиц, полученная экспериментально, лучше описывается набором ПАУ, с учетом молекул 3-4 колец. Температурные зависимости расчетного выхода ПАУ без учета молекул $C_{14}H_{10}$, $C_{16}H_{10}$ и $C_{18}H_{14}$ (бирюзовая кривая на рис.3.14а и темно-синяя кривая на рис.3.14б) сдвинуты в область меньших температур относительно зависимости оптической плотности смеси на 405 нм. На рисунке 3.15 представлено сравнение полученных температурных

зависимостей оптической плотности смеси на длине волны 633 нм (построено от T_{OUB}) и расчетного выхода сажи (построено от T_0 – начальной температуры расчета, аналогичной T_{OUB}) для разных моментов времени расчета: а – 1 мс, б – 1,5 мс. Суммирование при вычислении расчетного выхода сажи, как указывалось ранее, проводилось от наименьшей сферической твердой углеродной наночастицы, представленной в модели как BIN_5 .

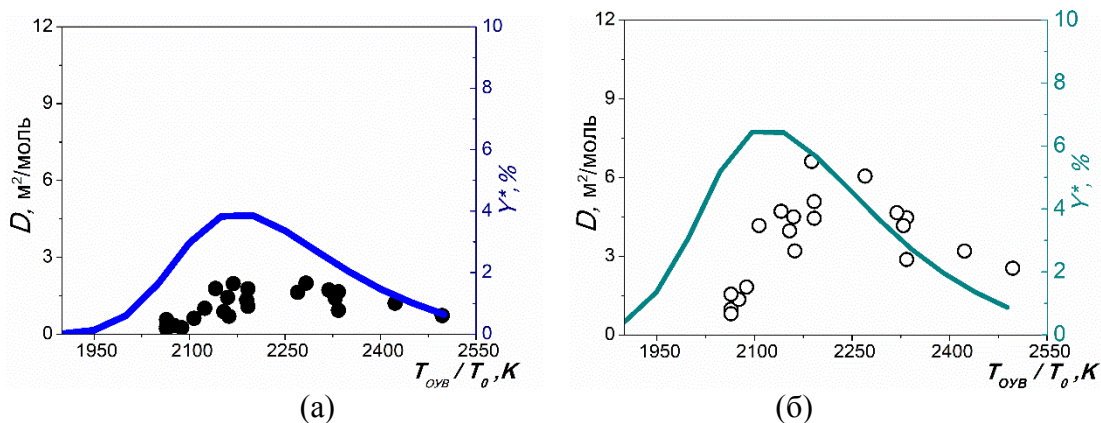


Рисунок 3.15 – Сопоставление температурных зависимостей оптической плотности на 633 нм и расчетного выхода сажи смеси $5\%C_2H_4+95\%Ar$ (точки – эксперимент, цветные кривые – расчет) на момент времени 1 (а) и 1,5 (б) мс.

Зависимость, приведенная на рисунке 3.15 показывает, что результаты, полученные при использовании данного метода, коррелируют с полученными экспериментально температурными зависимостями. Количественная мера расчетного выхода сажи показывает, что к выбранному времени расчета, доля углерода, перешедшего в твердую фазу, незначительна. Расчет для времени 1,5 мс (рис. 3.15б) показывает увеличение выхода сажи в 2 раза. Данный факт согласуется с количественной разницей оптических плотностей на 633 нм, полученных при времени измерений 1 и 1,5 мс.

Выводы по исследованию процессов сажеобразования при пиролизе этилена

В результате экспериментального исследования образования ПАУ при пиролизе смеси $5\% C_2H_4$ в Ar за отраженными ударными волнами были зарегистрированы спектры ЛИФ ПАУ в диапазоне температур 1680-2120 К и времени реакции 153 и 1153 мкс после прохождения фронта ОУВ. С увеличением T_{OUB} и задержки времени измерений относительная амплитуда спектров увеличивалась, а максимум спектра расширялся, что свидетельствовало о формировании разных классов ПАУ (от 1-3 до 4-5 колец). Измеренная эффективная энергия активации начальных реакций пиролиза составила 49 ± 8 кДж/моль, что соответствует реакции пиролиза этилена *R.3.1*. Измерения оптической плотности смеси методом лазерной экстинкции на длинах волн 405 нм и 633 нм показали, что основная часть ПАУ формируется до 1 мс, а углеродные наночастицы ко времени измерений 1,5 мс. Размеры углеродных наночастиц, определенные методом ЛИИ, при времени измерений 1,5 мс, находились в диапазоне 7-18 нм, средний размер частиц, определенный методом

ПЭМ, при температуре, соответствующей максимуму оптической плотности на длине волны 633 нм, составил 15,7 нм. При помощи кинетического моделирования была проведена оценка эндотермических эффектов, связанных с теплопоглощением при пиролизе исследуемой смеси, падение температуры составило 300-400 К. С учетом изменения температуры максимум оптической плотности смеси 5% C_2H_4 +95%Ar находится в диапазоне 1800-1850 К. Временные зависимости мольных долей ПАУ, полученные с помощью кинетического моделирования, показали, что основными образующимися молекулами, которым может принадлежать зарегистрированный экспериментально сигнал ЛИФ, могут быть C_6H_6 , $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$ и $C_{16}H_{10}$, каналы их роста протекают по схемам НАСА и РАС. Вычисление расчетного выхода ПАУ показало, что полученная экспериментально температурная зависимость оптической плотности смеси на 405 нм лучше описывается расчетной кривой, с учетом массовой доли молекул $C_{14}H_{10}$, $C_{16}H_{10}$ и $C_{18}H_{14}$. Результаты определения расчетного выхода сажи согласуются с экспериментальными зависимостями оптической плотности на 633 нм, отражая ее количественное изменение на разных временах измерений.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ БИТОЛИВ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПАУ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛЕНА

4.1. Добавки спиртов: метанол и бутанол

В данной экспериментальной серии исследований, первыми в качестве исследуемых смесей выступали смеси $5\%C_2H_4$ с добавкой 1% метилового ($5\%C_2H_4+1\%CH_3OH$) и 1% бутилового ($5\%C_2H_4+1\%C_4H_9OH$) спиртов. В серии экспериментов по исследованию влияния добавок спиртов на процессы сажеобразования при пиролизе этилена были измерены оптическая плотность смесей на 633 нм (отражающая процессы конденсации углеродных наночастиц) и размеры образующихся углеродных наночастиц методом ЛИИ. Измеряя на первом этапе оптическую плотность смесей на 633 нм (увеличив концентрацию углерода по сравнению с «модельной» смесью этилена (смесь 1)), было выявлено, что добавки спиртов не оказывают существенного *количественного* влияния на ее уровень (см. главу 4.1.1), поэтому серия измерений ЛИФ не проводилась.

Помимо этого, было проведено кинетическое моделирование для анализа тепловых эффектов в смесях с добавками спиртов и установления химических путей их влияния на процессы пиролиза этилена. Результаты данных исследований представлены ниже.

4.1.1. Температурная зависимость оптической плотности реагирующей газовой среды

На рисунке 4.1.1 представлены температурные зависимости оптической плотности на 633 нм смесей этилена с добавками 1% спиртов (смесь 2 – $5\%C_2H_4+1\%CH_3OH$, смесь 3 – $5\%C_2H_4+1\%C_4H_9OH$), измеренной через 1 мс после прохождения фронта ОУВ.

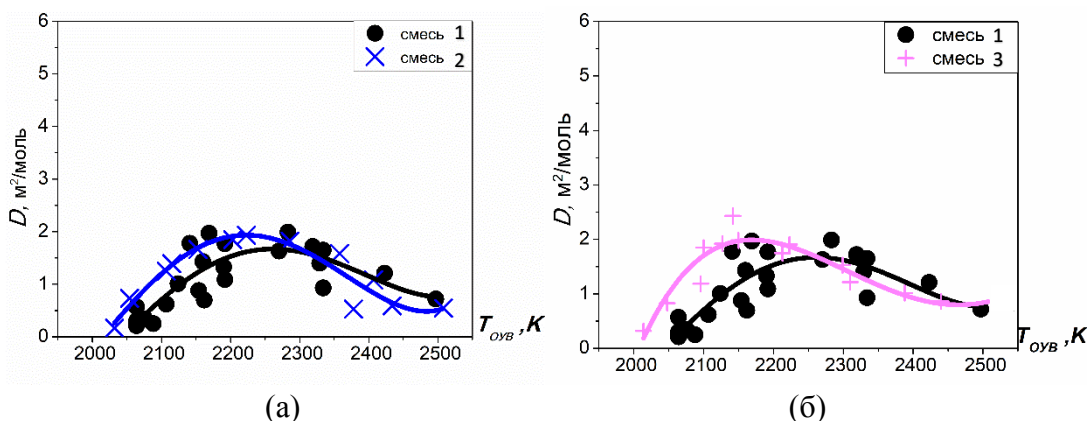


Рисунок 4.1.1 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 633 нм, построенные от T_{OUB} , при времени измерений 1 мс (а – $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $5\%C_2H_4+1\%CH_3OH$ (смесь 2); б – смесь $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $5\%C_2H_4+1\%C_4H_9OH$ (смесь 3)). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Анализируя полученные зависимости видно, что как добавка метанола, так и бутанола, приводят к увеличению оптической плотности исследуемой смеси в диапазоне $T_{OUB} = 2000-2150$ К. Эта температурная область соответствует левой ветке «колокола», а значит, данный факт

свидетельствует об ускорении формирования углеродных наночастиц (эффект от добавки бутанола несколько сильнее, и будет обсужден в разделе 4.1.3). Однако, несмотря на увеличение абсолютной концентрации углерода в смесях 2 и 3 относительно смеси 1, не было зарегистрировано количественного увеличения максимального значения оптической плотности. Построив те же зависимости при времени измерений 1,5 мс (см. рисунок 4.1.2), видно, что количественного эффекта от добавок нет.

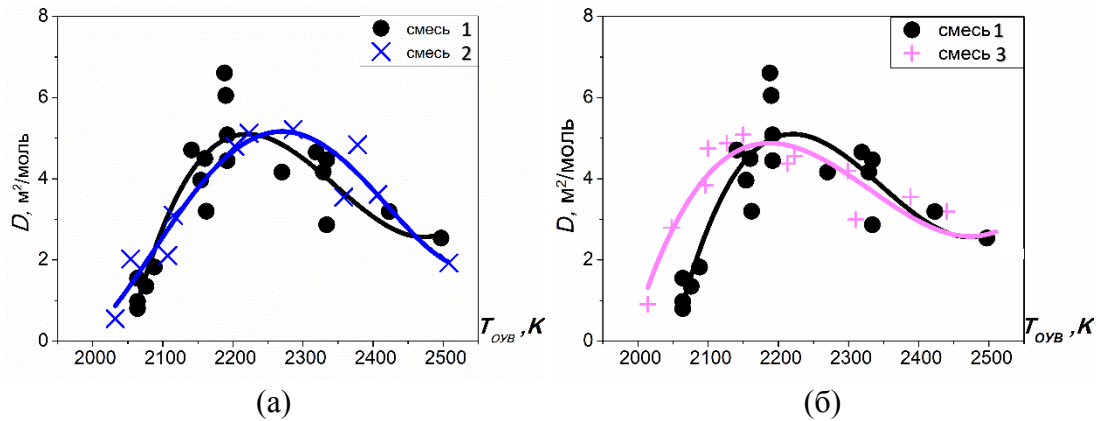


Рисунок 4.1.2 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 633 нм, построенные от T_{OVB} , при времени измерений 1,5 мс (а – $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $5\%C_2H_4+1\%CH_3OH$ (смесь 2); б – смесь $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $5\%C_2H_4+1\%C_4H_9OH$ (смесь 3)). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

На рисунке 4.1.3 представлена температурная зависимость времен индукции появления конденсированной фазы в смесях этилена с добавками спиртов. Анализируя полученную зависимость видно, что угол наклона кривой $\tau_{инд}$ не меняется в присутствии добавок спиртов, что свидетельствует о том, что они не влияют на эффективную энергию активации начальных реакций пиролиза. Однако, добавки 1% спиртов уменьшили значения времен индукции. Анализ возможных химических причин такого эффекта будет обсуждаться ниже.

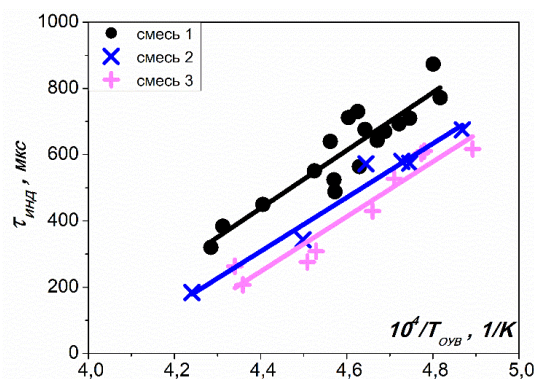


Рисунок 4.1.3 – Температурная зависимость времени индукции появления конденсированной фазы в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $5\%C_2H_4+1\%CH_3OH$ (смесь 2) и $5\%C_2H_4+1\%C_4H_9OH$ (смесь 3). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

4.1.2. Температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц

На рисунке 4.1.4 представлены результаты измерений размеров углеродных наночастиц методом ЛИИ на временах 1,5 мс.

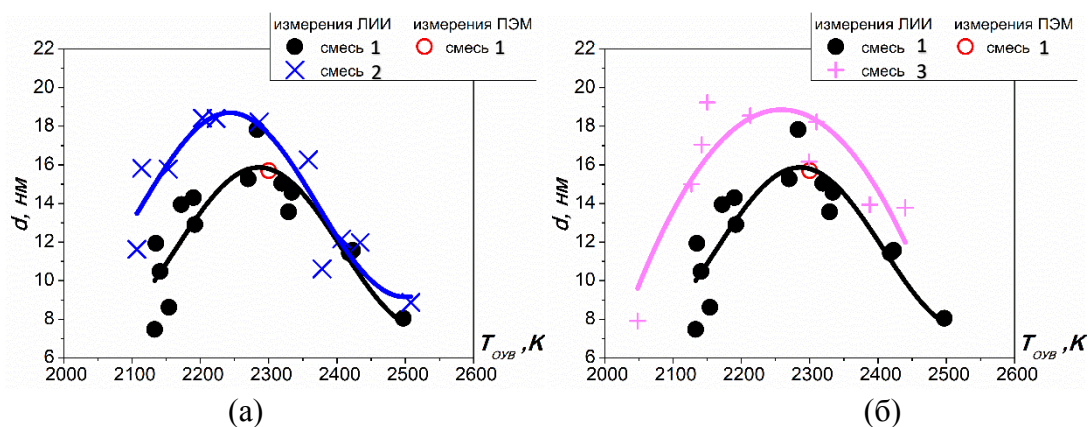


Рисунок 4.1.4 – Температурная зависимость размеров углеродных наночастиц, полученная в смесях (а) – $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $5\%C_2H_4+1\%CH_3OH$ (смесь 2); (б) – смесь $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $5\%C_2H_4+1\%C_4H_9OH$ (смесь 3) при времени измерений 1,5 мс. Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Добавки 1% спиртов привели к увеличению размеров. Значимое различие со смесью $5\%C_2H_4$ можно наблюдать при температурах $T_{OVB} = 2100-2250$ К, что соответствует левой ветви «колокола», в которой наблюдалось ускорение сажеобразования. Измерения ЛИИ и экстинкции согласуются между собой с учетом того, что измерения размеров являются абсолютными, а оптическая плотность пропорциональна объему конденсированной фазы, нормированной на концентрацию атомов углерода. Поэтому, увеличив абсолютную концентрацию углерода в исследовательских смесях с добавками спиртов, было зарегистрировано увеличение размеров образующихся углеродных наночастиц.

4.1.3. Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ

На рисунке 4.1.5 приведены полученные зависимости оптических плотностей смесей на длине волны 633 нм, построенные от рассчитанной температуры на момент 1 мс. Данная зависимость показывает, что возникающий сдвиг колоколообразной температурной зависимости оптической плотности смеси этилена с добавками спиртов возникает не только вследствие эндотермических эффектов, но, как будет раскрыто ниже, и химических. Пересчет температур для смеси с добавкой бутанола $5\%C_2H_4+1\%C_4H_9OH$ (смесь 3) показывает больший, по сравнению с метанолом, эффект промотирования сажеобразования бутанолом.

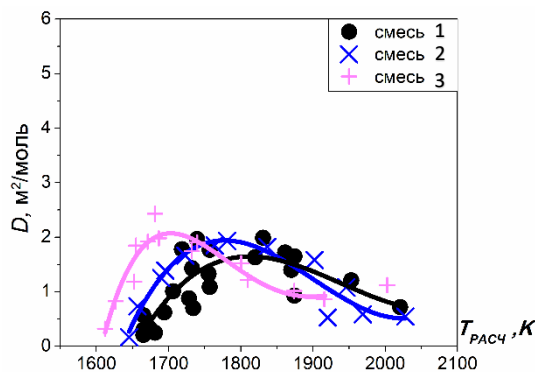
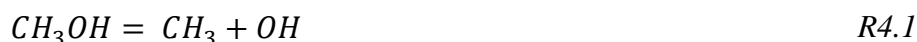
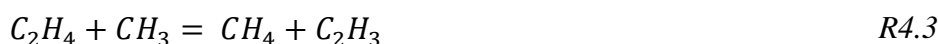


Рисунок 4.1.5 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 633 нм, построенные от $T_{PACЧ}$, при времени измерений 1 мс (5% C_2H_4 (смесь 1), 5% C_2H_4 +1% CH_3OH (смесь 2) и 5% C_2H_4 +1% C_4H_9OH (смесь 3)). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Промотирование сажеобразования, наблюдаемое в смесях 5% этилена с добавками 1% спиртов, в частности – увеличение оптической плотности и размеров наночастиц, может быть связано с образованием метильного радикала в реакциях распада спиртов (R4.1-R4.2).



Метильный радикал ускоряет появление пропина (R3.3) и пропаргила [224], [225] рекомбинация которого приводит к образованию бензола и дальнейшему росту полиароматических углеводородов, предшествующих появлению конденсированной фазы. Кроме того, метильный радикал способствует распаду этилена вследствие реакции (R4.3), что так же способствует ускорению образования углеродных наночастиц:



Эффект увеличения выхода конденсированной фазы при добавке 1% бутанола в диапазоне температур $T_{OVB} = 2000-2100$ К более значительный, чем при добавке 1% метанола. Данный факт коррелирует с полученными временными зависимостями мольных долей некоторых ПАУ (см. рис. 4.1.6) – добавка метанола не сказывается на их количественном уровне, лишь ускоряя их образование, а бутанол увеличивает мольную долю молекул C_6H_6 , $C_{10}H_8$, $C_{12}H_8$, $C_{14}H_{10}$ и $C_{16}H_{10}$.

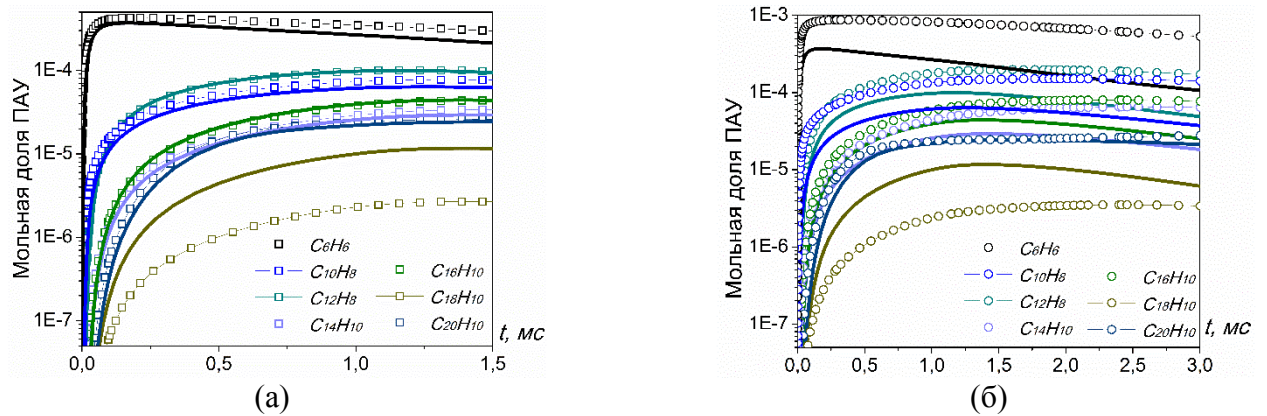


Рисунок 4.1.6 – Временные зависимости мольных долей основных ПАУ, образующихся при пиролизе смеси $5\%C_2H_4+95\%Ar$ – сплошные кривые, $5\%C_2H_4+1\%CH_3OH$ – кривые с квадратными символами (а) и $5\%C_2H_4+1\%C_4H_9OH$ – кривые с круглыми символами (б), $T_0 = 2100 K$, $p_0=4 \text{ бар}$.

Более выраженный эффект от добавки бутанола, по сравнению с добавкой метанола, может быть связан значительным расходом атомарного водорода (активно участвующего в процессах сажеобразования по механизму НАСА) в процессе пиролиза метанола, начиная с реакций (R4.4-R4.5) и далее при образовании (R4.6) и распаде формальдегида (R4.7):



Факт увеличения размеров в смеси с добавкой метанола лишь в левой части температурной зависимости (рис.4.1.4а) так же показывает, что образующийся в процессах распада спирта радикал CH_3 не увеличивает количество образующихся центров нуклеации, а, по-видимому, участвуют в реакциях поверхностного роста углеродных наночастиц, поэтому присутствие метанола не оказывает влияния на правую ветвь колокола. Механизм поверхностного роста может протекать по аналогии с механизмом роста ПАУ по схеме МАС, когда радикал CH_3 присоединяется к радикалу молекулы ПАУ в «armchair surface site» [102].

При пиролизе бутанола помимо метильного радикала, образуются радикалы C_2H_5 (R4.8) и C_3H_7 (R4.9) [226], [227], которые участвуют в реакциях дополнительного образования этилена (R4.10-R4.12), что приводит к увеличению концентрации образующихся молекул ПАУ (см. рис. 4.1.6б).





Формирование в смесях со спиртами радикала OH способствует образованию феноксильного радикала C_6H_5O (R4.13-R4.15), который, в свою очередь, приводит к формированию канала образования ароматического кольца C_5H_5 (R4.16). Помимо этого, посредством OH образуется соединение $HCCO$ (R4.17), что приводит к образованию оксигенированного ПАУ C_8H_6O (R4.18-R4.19).



Зависимости расчетного выхода сажи, приведенные на рисунке 4.1.7 показывают, что результаты численного моделирования не согласуются с экспериментальными тенденциями температурной зависимости оптической плотности на 633 нм: максимумы расчетных кривых для смесей с добавками (синяя кривая на рис. 4.1.7а и розовая кривая на рис. 4.1.7б) сдвинуты в область больших температур.

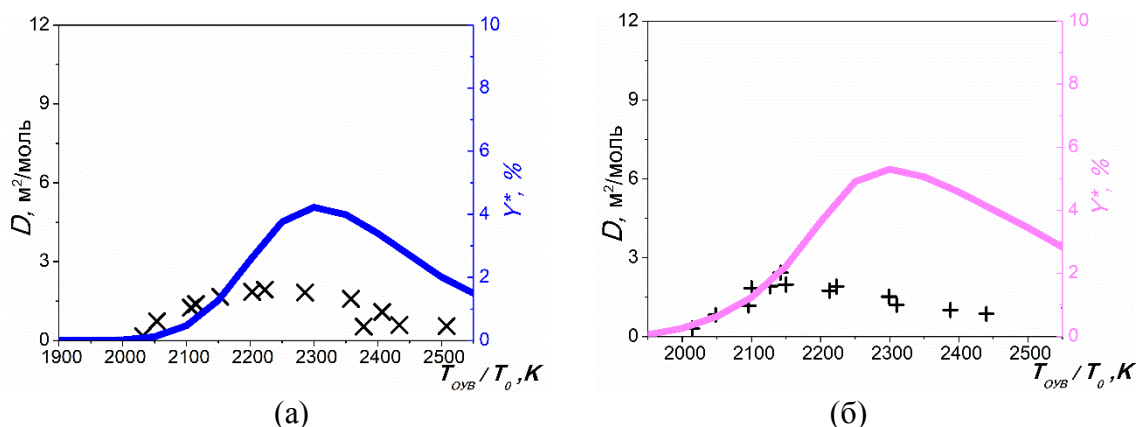


Рисунок 4.1.7 – Сопоставление температурных зависимостей оптической плотности на 633 нм и расчетного выхода сажи смеси 5% C_2H_4 +1% CH_3OH (а) и 5% C_2H_4 +1% C_4H_9OH (б) (точки – эксперимент, цветные кривые – расчет для смесей с добавками) на момент времени 1 мс.

Образование тяжелых газофазных ПАУ BIN_{1-5} и дальнейшее формирование твердых углеродных наночастиц в модели протекает через образование $C_{16}H_{10}$ и $C_{18}H_{10}$. В присутствии спиртов мольная доля $C_{18}H_{10}$ уменьшается (см. рис. 4.1.6), что может быть связано с высокой чувствительностью расхода $C_{18}H_{10}$ к константе скорости реакции $OH + C_{18}H_{10} = H_2O + C_{18}H_9$. Поскольку абсолютная концентрация углерода в данных смесях выше, данный эффект не сказывается на абсолютном

значении выхода сажи, но замедляет его, сдвигая температурные зависимости в область более высоких температур. Количественная мера расчетного выхода сажи показывает, что добавка метанола не оказывает влияния на количественный выход сажи, а добавка бутанола увеличивает его.

Выводы о влиянии добавок метанола и бутанола на сажеобразование при пиролизе этилена

В результате экспериментального исследования влияния добавок спиртов на сажеобразование при пиролизе этилена за отражёнными ударными волнами были получены температурные зависимости оптической плотности смесей на 633 нм при времени измерений 1 мс и 1,5 мс, а также размеров углеродных наночастиц в диапазоне $T_{OVB} = 2000-2500$ К. При помощи численного моделирования был проведен анализ химических путей влияния метанола и бутанола. Показано, что метанол CH_3OH и бутанол C_4H_9OH приводят к ускорению формирования конденсированной фазы углерода при времени измерений 1 мс. С увеличением времени измерений, наблюдалось увеличение уровня оптической плотности на 633 нм только в смеси с добавкой бутанола C_4H_9OH . Анализ температурной зависимости периодов индукции появления конденсированной фазы углерода показал, что выбранные добавки спиртов не оказывают влияния на эффективную энергию активации начальных реакций пиролиза появления конденсированной фазы углерода, но сокращают периоды индукции появления сажи. Кинетическое моделирование показало, что причиной наблюдаемых эффектов является образование метильного CH_3 и этильного C_2H_5 радикалов. CH_3 ускоряет распад этилена, а C_2H_5 приводит к формированию дополнительных каналов его формирования. Поскольку данное исследование проводилось с увеличением концентрации углерода в смесях, можно предположить, что разбавление смеси спиртами может снизить общий выход сажи при пиролизе этилена. Такой эффект может быть связан с разбавлением исходного углеводорода соединением с большим отношением H/C , расходом атомарного водорода в реакциях их пиролиза, а также образованием оксидов углерода из-за присутствия кислорода в молекуле спиртов, за счет чего количество углерода, участвующего в реакциях сажеобразования будет сокращаться. Однако, в условиях пиролиза такие добавки могут способствовать ускорению сажеобразования из-за промотирующих радикалов, образующихся в процессах их распада.

4.2. Добавки циклических эфиров: фуран

Поскольку выбранные биотоплива могут иметь тенденцию к образованию молекул ПАУ и последующему сажеобразованию, следовало проводить отдельные экспериментальные серии в смесях биотоплив без этилена. Если в такой смеси отсутствовал сигнал ЛИФ ПАУ/лазерной экстинкции – полученные эффекты от добавок биотоплив к этилену связаны с их влиянием на протекающие химические реакции при пиролизе C_2H_4 . Если в смеси биотоплива регистрируется образование ПАУ/углеродных наночастиц – эффект такой добавки может быть как кинетическим, так и совокупностью кинетических причин с процессами образования ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе выбранной добавки.

В экспериментальной серии по исследованию влияния фурана на процессы сажеобразования в этилене было установлено, что в смеси фурана $1\%C_4H_4O+99\%Ar$ (смесь 4), концентрация углерода в которой меньше, нежели чем в модельной смеси этилена, образуется большее количество углеродных наночастиц. На рисунке 4.2.1 представлены результаты измерений оптической плотности смесей фурана, этилена, и этилена с добавкой фурана (смесь 5 – $5\%C_2H_4+1\%C_4H_4O$) на 633 нм, построенные от температур за ОУВ и расчетной.

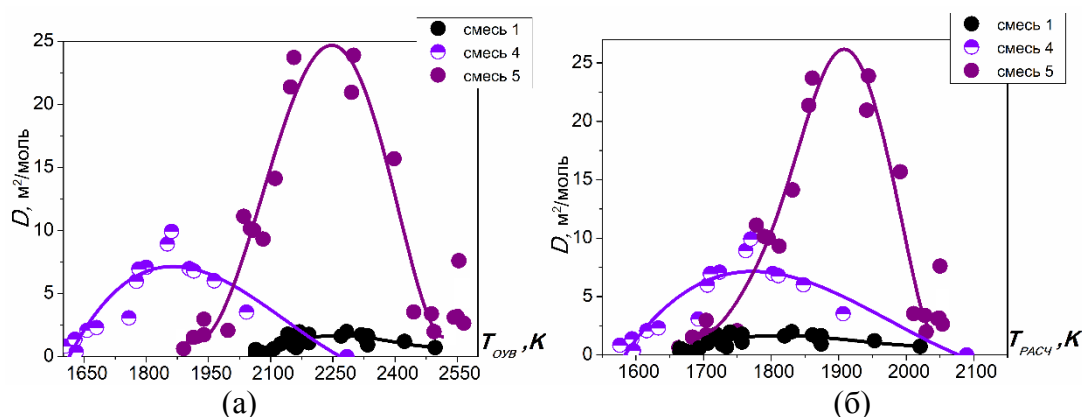


Рисунок 4.2.1 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 633 нм, построенные от T_{OUB} (а) и T_{PAC} (б), при времени измерений 1 мс ($5\%C_2H_4$ (смесь 1), $1\%C_4H_4O$ (смесь 4) и $5\%C_2H_4+1\%C_4H_4O$ (смесь 5)). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Из представленных зависимостей видно, что в смеси $1\%C_4H_4O$ сажевых наночастиц образуется больше, чем в смеси $5\%C_2H_4$, а добавление фурана к этилену привело к увеличению оптической плотности на порядок. При распаде смеси $1\%C_4H_4O$ величина эндотермических эффектов сильно меньше, нежели чем в смеси этилена, поэтому наблюдается сильный сдвиг температурной зависимости оптических плотностей, построенных от T_{OUB} (рис.4.2.1а). При пересчете температуры на момент времени измерений становится видно (рис. 4.2.1б), что в смеси $1\%C_4H_4O$ температурный диапазон формирования углеродных наночастиц шире, чем в смеси

$5\%C_2H_4$, максимум оптической плотности приходится на $T_{РАСЧ} \sim 1850\text{ K}$, в смеси $5\%C_2H_4+1\%C_4H_4O$ максимум сдвигается в область более высоких температур $T_{РАСЧ} \sim 1900\text{ K}$.

Измерения размеров образующихся углеродных наночастиц показали, что в смеси фурана $1\%C_4H_4O$ (смесь 4) углеродные наночастицы сопоставимы по размеру с частицами в смеси этилена $5\%C_2H_4$ (смесь 1), в смеси с фураном $5\%C_2H_4+1\%C_4H_4O$ (смесь 5) измерения показали существенное увеличение размера (рис. 4.2.2).

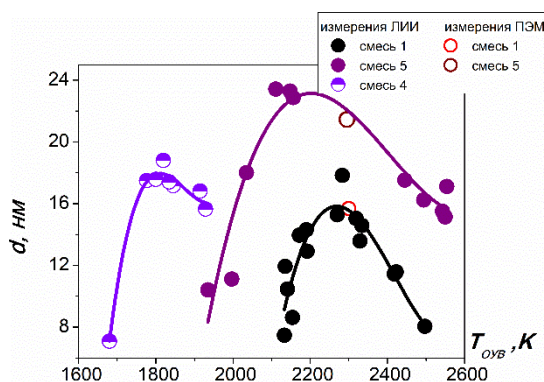


Рисунок 4.2.2 – Температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1), $1\%C_4H_4O$ (смесь 4), $5\%C_2H_4+1\%C_4H_4O$ (смесь 5). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Помимо циклической структуры молекулы фурана, в которой присутствуют 2 ароматические π -связи, продукты реакций его распада ($R4.20$ - $R4.21$) активно участвуют в образовании бензола и последующем росте ПАУ и сажи, чем может быть объяснен такой сильный эффект сажеобразования в смесях с присутствием фурана.



Поскольку данное вещество показало высокую склонность к сажеобразованию, серия экспериментов по измерению ЛИФ ПАУ и экстинкции на 405 нм в данной смеси не проводились.

4.3. Добавки циклических эфиров: тетрагидрофуран

Тетрагидрофуран представляет собой циклический эфир, но не имеет ароматических связей, как в случае фурана, это снижает его склонность к сажеобразованию, что будет показано ниже.

4.3.1. Спектры ЛИФ ПАУ при разных температурах

На рисунке 4.3.1 представлены полученные спектры ЛИФ ПАУ в смеси 6 2,5% C_4H_8O (ТГФ без этилена) с временем задержки 1153 мкс. При измерениях с временем задержки 153 мкс в данной смеси не был зарегистрирован сигнал ЛИФ ПАУ в температурном диапазоне $T_{OVB} = 1780-2150$ К. Данный факт свидетельствует о том, что на начальных стадиях пиролиза, соответствующих «раскрытию» кольца молекулы ТГФ, не успевают сформироваться ПАУ, даже небольшого (1-2 кольца) размера в значительном количестве. С увеличением времени задержки измерений (см. рис.4.3.1), при $T_{OVB} = 1695-1760$ был зарегистрирован сигнал в области спектра 320-400 нм постоянной амплитуды, что соответствует формированию ПАУ размером 1-3 кольца. С увеличением температуры, амплитуда сигнала в области спектра 400-550 нм увеличивалась ($T_{OVB} = 1730-1890$). Это свидетельствует о том, что с ростом температуры, растет количество образующихся ПАУ размером 3 и более колец. Дальнейшее формирование углеродных наночастиц в данной смеси подтверждается измерениями лазерной экстинкции, которые будут представлены ниже.

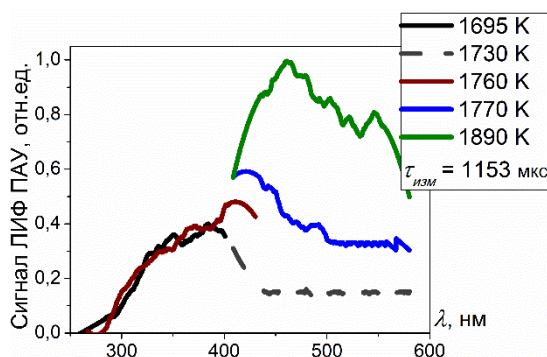


Рисунок 4.3.1 – Спектры ЛИФ ПАУ, полученные при различных температурах (обозначены в легенде) и задержке измерений 1153 мкс в смеси 2,5% C_4H_8O (смесь 6).

На рисунке 4.3.2 представлены спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси этилена с добавкой ТГФ (смесь 7 – 4% $C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$). Доля замещения углерода тетрагидрофураном в исходной топливной смеси этилена составила 20%. С ростом температуры амплитуда спектра растет (рис. 4.3.2а, кривые, соответствующие $T_{OVB} = 1775$ и 1950 К), а затем максимум спектра расширяется (рис. 4.3.2а, кривая, соответствующая $T_{OVB} = 2000$ К). Данное наблюдение свидетельствует о формировании в смеси ПАУ размера 1-3 кольца, а затем более крупных. Измерению в области спектра > 400 нм препятствовало самопоглощение излучения в данной смеси (для времени задержки измерений 153 мкс максимальная T_{OVB} , при которой были возможны измерения составила 2000 К, а

для 1153 мкс – 1950 К). С увеличением времени задержки измерений при температурах $T_{OVB} = 1725$ -1845 К спектр не сдвигается в область больших длин волн, центр спектра сигнала с максимальной амплитудой находится в области 330-350 нм, соответствующего ПАУ размером 1-3 кольца. Однако, с ростом температуры был зарегистрирован сигнал в области больших длин волн, что свидетельствует об одновременном формировании ПАУ размером 3 и более колец. В серии измерений спектров ЛИФ ПАУ в смеси этилена с той же задержкой (рис. 3.1б) не было зарегистрировано сигналов в области 450-600 нм в области $T_{OVB} \sim 1900$ К, следовательно, добавка ТГФ ускорила формирование крупных ПАУ.

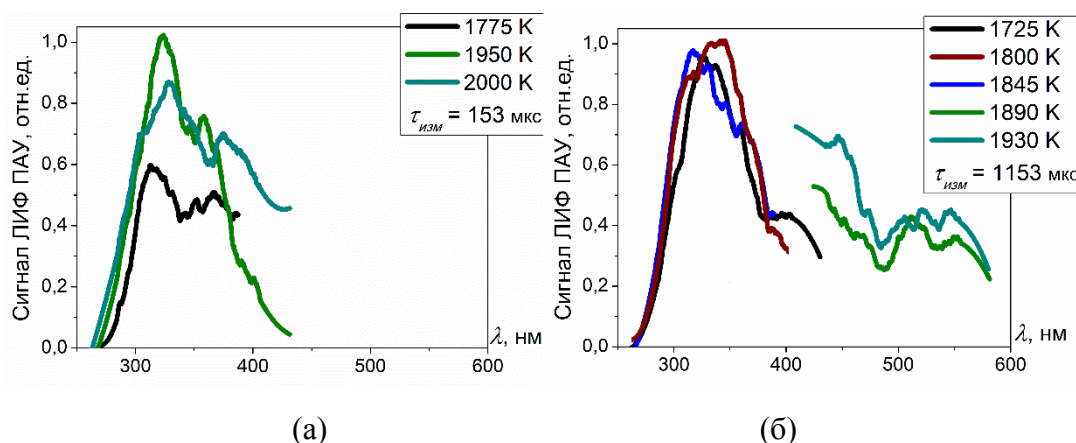


Рисунок 4.3.2 – Спектры ЛИФ ПАУ, полученные при различных температурах (обозначены в легенде) и задержках времени измерений: (а) – 153 мкс, (б) – 1153 мкс в смеси 4% C_2H_4 + 0,5% C_4H_8O (смесь 7).

4.3.2. Температурные зависимости оптических плотностей реагирующей газовой среды

На рисунке 4.3.3 представлены зависимости оптической плотности реагирующей газовой среды от температуры T_{OVB} , полученные при измерении лазерной экстинкции на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б) в смесях этилена и этилена с добавкой ТГФ, для времени измерений 1 мс после прохождения фронта ОУВ.

Анализируя полученные зависимости поглощения лазерного излучения на 405 нм (рис.4.3.3 а), можно сделать вывод, что оптическая плотность смеси чистого ТГФ по максимальной величине сопоставима с оптической плотностью в смеси чистого этилена (не смотря на присутствие в молекуле ТГФ атома кислорода, и образование CO в процессе пиролиза), что дополнительно свидетельствует о тенденции к образованию ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе ТГФ.

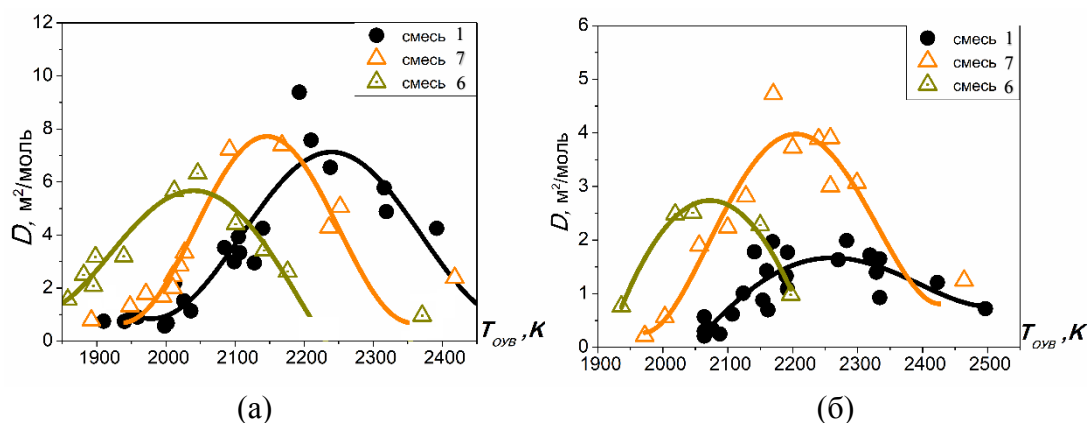


Рисунок 4.3.3 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б) для времени измерений 1 мс, построенные от T_{OVB} , в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1), $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ (смесь 7) и $2,5\%C_4H_8O$ (смесь 6). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Замещение 20% углерода добавкой ТГФ не изменило величину максимума оптической плотности газовой среды на 405 нм при пиролизе этилена на момент измерений 1 мс, к тому же наблюдается сдвиг колокола в сторону меньших температур (рис. 4.3.3а). Полученная зависимость оптической плотности на 633 нм (рис. 4.3.3б) показывает, что ко времени измерений 1 мс, конденсированной фазы углерода в смеси ТГФ образуется больше, чем в смеси этилена, а температурный диапазон начала ее формирования сдвигается в область меньших температур.

На рисунке 4.3.4 представлены те же зависимости, но для времени измерений 1,5 мс. Проводя их анализ становится видно, что основное количество углеродных наночастиц, поглощающих лазерное излучение на 405 и 633 нм в смесях ТГФ $2,5\%C_4H_8O$ (смесь 6) и этилена с добавкой ТГФ $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ (7) образуется ко времени измерений 1 мс, и для времени 1,5 мс количественная разница оптической плотности находится в пределах 20%. Для этилена рост оптической плотности для времени измерений 1,5 мс более существенный, поэтому анализируя зависимости на рисунке 4.3.4 становится видно, что количественного эффекта от добавки ТГФ на процессы сажеобразования при пиролизе этилена нет.

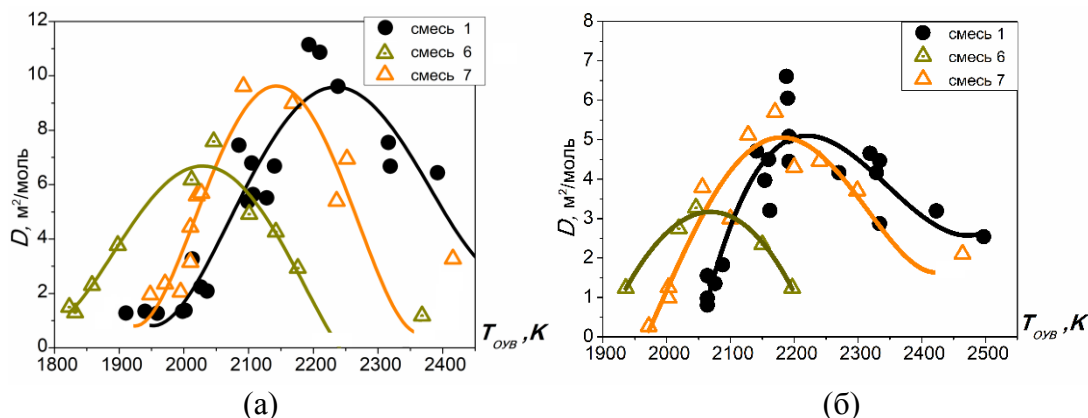


Рисунок 4.3.4 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б) для времени измерений 1,5 мс в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1), $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ (смесь 7) и $2,5\%C_4H_8O$ (смесь 6). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

На полученных температурных зависимостях оптической плотности обсуждаемых смесей наблюдаются существенные сдвиги, поэтому оценка вклада поглощения углеродными наночастицами на длине волны 405 нм будет обсуждаться ниже, в разделе численного моделирования, где будет определена расчетная температура на момент времени измерений.

Анализ периодов индукции появления конденсированной фазы показал, что присутствие ТГФ не оказывает влияния на эффективную энергию активации начальных реакций пиролиза смеси, угол наклона кривой для смеси с ТГФ не изменился относительно смеси этилена (рис. 4.3.5). Однако, абсолютные значения периодов индукции появления конденсированной фазы углерода стали меньше, что свидетельствует о промотировании процессов сажеобразования, химические причины наблюдаемого эффекта будут обсуждаться в разделе 4.3.4.

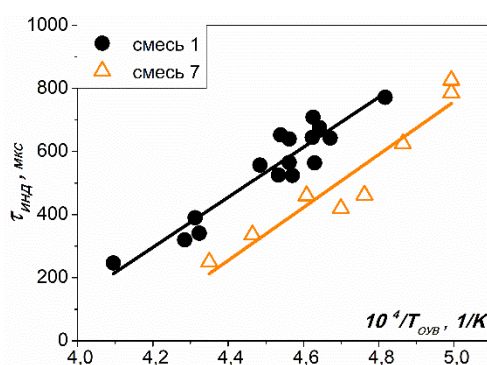


Рисунок 4.3.5 – Температурная зависимость периодов индукции появления конденсированной фазы углерода в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1), $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ (смесь 7). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

4.3.3. Температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц

На рисунке 4.3.7 представлены результаты измерений размеров углеродных наночастиц методом ЛИИ на временах 1,5 мс. Эксперименты по измерению размеров углеродных наночастиц методом ЛИИ проводились с исследовательскими смесями, концентрация углерода в которых не поддерживалась постоянной, на рисунке 4.3.7 представлены результаты измерений методом ЛИИ в смеси $5\%C_2H_4+1\%C_4H_8O$ (смесь 8). После нескольких экспериментов наночастицы со стенок ударной трубы были собраны для их исследования на просвечивающем электронном микроскопе (в смесях $5\%C_2H_4+1\%C_4H_8O$ и $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$). Получено несколько микрофотографий, после статистической обработки которых извлечен средний размер (отмечены на рис. 4.3.7) и ширина логнормального распределения наночастиц по размерам (1,25) (рис. 4.3.6). Это значение ширины распределения было использовано при интерпретации ЛИИ сигналов. Результаты ПЭМ и ЛИИ измерений находятся в хорошем согласии (см. рис. 4.3.7). Анализируя результаты ПЭМ для смесей с разным процентным соотношением добавки C_4H_8O видно, что увеличение общей концентрации

углерода в смеси (смесь 8, рис.4.3.6б) привело к незначительному увеличению величины среднего размера.

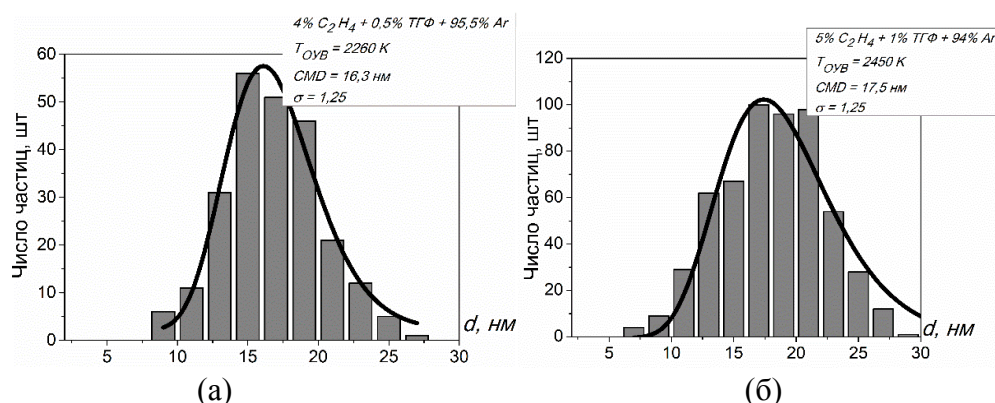


Рисунок 4.3.6 – Гистограммы распределения углеродных наночастиц по размерам, полученные при анализе микрофотографий образцов при пиролизе смесей: а - $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$, б - $5\%C_2H_4+1\%C_4H_8O$.

Можно отметить тот факт, что добавка ТГФ оказала влияние на правую область зависимости (рисунок 4.3.7). Измерения при помощи метода ПЭМ в смеси $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ показывают, что разбавление этилена ТГФ с поддержанием постоянной концентрации, не оказывает влияния на размеры образующихся углеродных наночастиц.

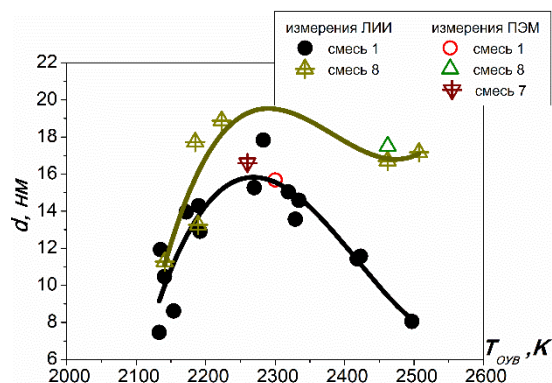


Рисунок 4.3.7 – Температурная зависимость размеров углеродных наночастиц, полученная в смесях $5\%C_2H_4$ (1), $2,5\%C_4H_4O$ (6), $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ (7), $5\%C_2H_4+1\%C_4H_4O$ (8). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

4.3.4. Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ

На рис. 4.3.8 представлены значения оптической плотности в зависимости от расчетной температуры в момент 1 мс. Анализируя тепловые эффекты в смесях с добавками ТГФ (рис. 4.3.8), видно, что основной сдвиг температурных зависимостей (рис. 4.3.3 а,б) вызван разницей величины эндотермических эффектов в исследованных смесях, однако небольшой сдвиг в область меньших температур в смесях с ТГФ остается. Сопоставляя полученные температурные зависимости оптических плотностей на длине волны 633 нм для смесей чистого фурана $1\%C_4H_4O$ (рис.4.2.1 б) и

ТГФ $2,5\%C_4H_8O$ (рис.4.3.8) видно, что (несмотря на меньшую концентрацию углерода в смеси фурана), величина оптической плотности в смеси фурана в ~ 2 раза выше.

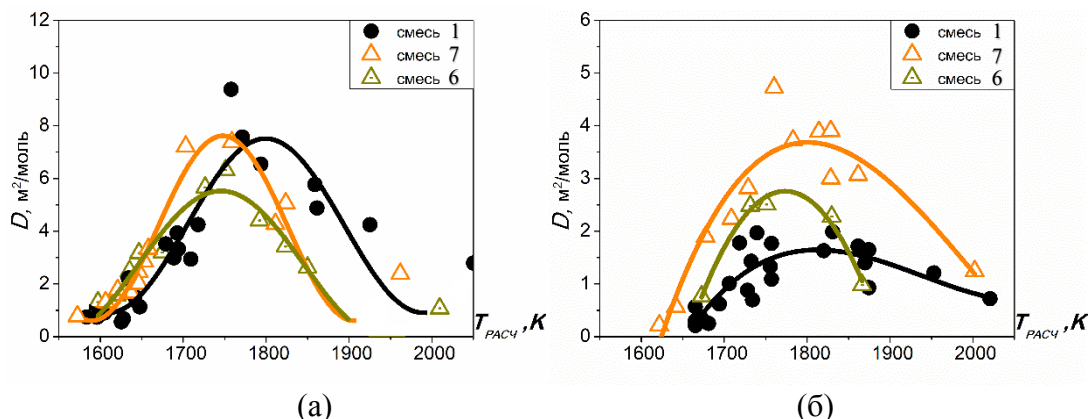


Рисунок 4.3.8 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б), построенные от T_{PACU} , при времени измерений 1 в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1), $2,5\%C_4H_8O$ (смесь 6), $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ (смесь 7). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

На рисунке 4.3.9 приведено сопоставление вклада поглощения углеродных наночастиц на 405 нм при времени измерений 1 мс (точки – аппроксимация экспериментальных данных, линии – оценка вклада поглощения от углеродных наночастиц), из которого видно, что основной вклад в поглощение в смесях $2,5\%C_4H_8O$ и $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ (6 и 7 соответственно) вносят углеродные наночастицы, однако, температура начала их формирования несколько выше, чем начала поглощения на 405 нм, поэтому можно сделать вывод об ускорении формирования ПАУ в смесях с присутствием ТГФ, вклад углеродных наночастиц в поглощение на длине волны 405 нм составляет 75-80% для данных смесей.

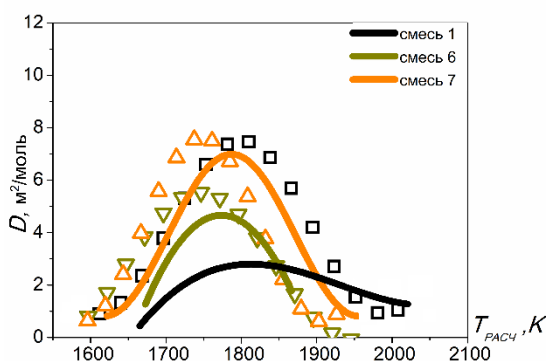
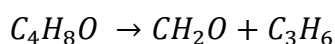
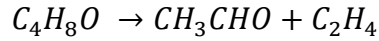


Рисунок 4.3.9 – Температурные зависимости оптической плотности на 405 нм смесей $5\%C_2H_4$ (смесь 1), $2,5\%C_4H_8O$ (смесь 6), $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ (смесь 7) (точки – аппроксимация экспериментальных данных на 405 нм, линии – экстраполированные значения поглощения углеродными наночастицами).

Основными каналами распада C_4H_8O [228], [229] являются реакции (R4.22-R4.23), с образованием CH_2O , C_3H_6 , CH_3CHO и C_2H_4 :



R4.22



R4.23

В свою очередь, посредством распада пропилена C_3H_6 (в случае пиролиза смеси ТГФ) образуется пропаргил (R4.24-R4.26, рис. 4.3.10) и ацетилен (R4.27-R4.28) – важнейшие промежуточные соединения на пути образования бензольного кольца, а при распаде CH_3CHO – метил (R4.29, рис. 4.3.11), ускоряющий, как и в случае добавок спиртов, образование винила C_2H_3 (R4.30, рис.4.3.12), промотируя тем самым процессы сажеобразования в этилене (см. главу 3.1.4).

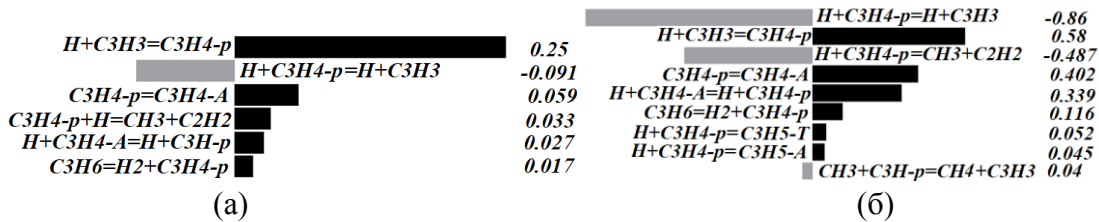


Рисунок 4.3.10 – Схемы скоростей образования и расходования радикала C_3H_4-p в смеси 5% C_2H_4 (а) и смеси 4% C_2H_4 +0,5% C_4H_8O (б), при $T_0=2100$ К.

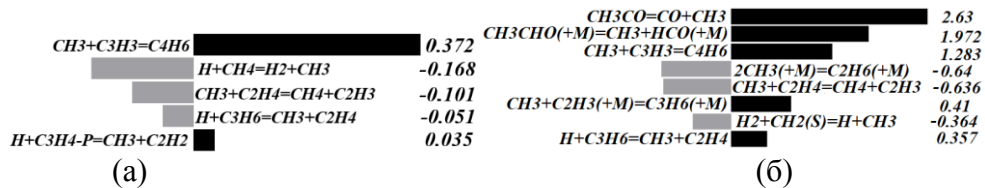


Рисунок 4.3.11 – Схемы скоростей образования и расходования радикала CH_3 в смеси 5% C_2H_4 (а) и смеси 4% C_2H_4 +0,5% C_4H_8O (б), при $T_0=2100$ К.

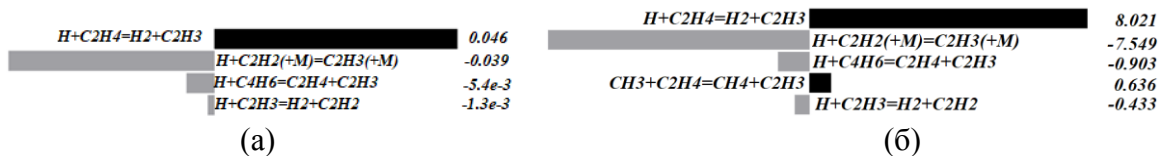


Рисунок 4.3.12 – Схемы скоростей образования и расходования радикала C_2H_3 в смеси 5% C_2H_4 (а) и смеси 4% C_2H_4 +0,5% C_4H_8O (б), при $T_0=2100$ К.

На рисунке 4.3.13 представлены временные зависимости мольных долей основных ПАУ, образующихся при пиролизе этилена (кривые без символов) и этилена с добавкой ТГФ (смесь 4% C_2H_4 +0,5% C_4H_8O , кривые с треугольными символами). Присутствие ТГФ приводит к ускорению

формирования соединений 1-3 колец, а также способствует формированию циклического соединения бензофуран C_8H_6O (розовая кривая с треугольными символами), который не образуется при пиролизе смеси этилена. Такой эффект согласуется с экспериментом, и может быть связан как с эффектом образования радикалов, промотирующих процессы образования ПАУ (см. R4.24-R4.30) в этилене, так и циклической структурой молекулы ТГФ.

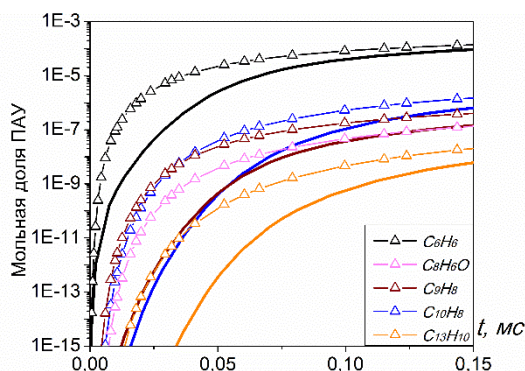


Рисунок 4.3.13 – Временные зависимости мольных долей основных ПАУ, образующихся при пиролизе смеси $5\%C_2H_4$ (кривые) и $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ (кривые со значками), температура расчета $T_0 = 1700 K$, $p_0 = 4$ бар

На рисунке 4.3.14 представлены временные зависимости мольных долей основных ПАУ, образующихся при пиролизе этилена (кривые без символов) и этилена с добавкой ТГФ (смесь $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$, кривые с треугольными символами) при температуре расчета $T_0=2100 K$. Из данной зависимости видно, что с повышением температуры мольные доли образующихся ПАУ увеличиваются, а присутствие ТГФ приводит к ускорению формирования ПАУ разных классов: не только 1-3 колец, как при $T_0=1700 K$, но и более крупных соединений 4-5 колец, рис.4.3.14б.

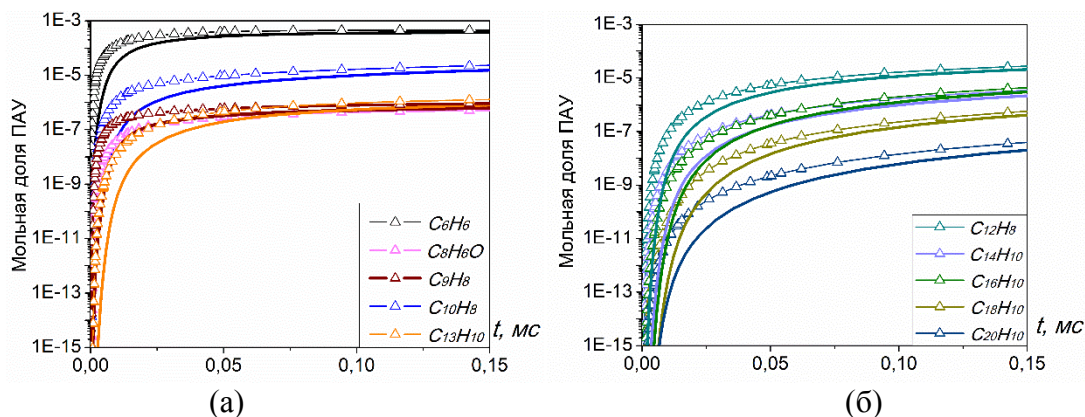


Рисунок 4.3.14 – Временные зависимости мольных долей основных ПАУ, образующихся при пиролизе смеси $5\%C_2H_4$ (кривые) и $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ (кривые со значками), температура расчета $T_0 = 2100 K$.

Поскольку основным механизмом влияния добавки ТГФ к этилену является формирование CH_3 , C_2H_2 и C_3H_3 , в основной схеме роста ПАУ для смеси $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ появляются каналы образования ПАУ по схеме МАС (см. рис. 4.3.15).

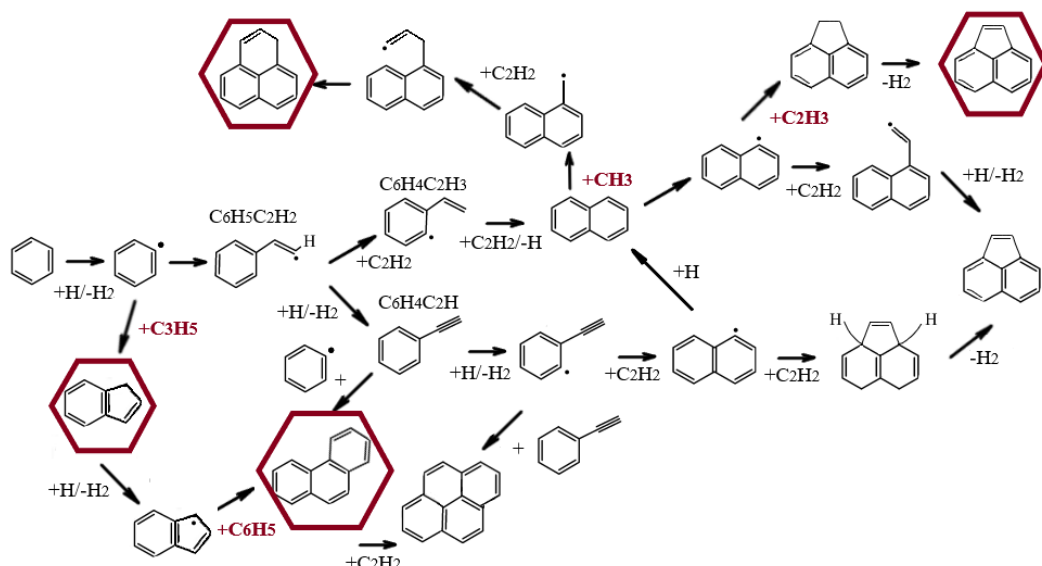


Рисунок 4.3.15 – Схема образования и роста ПАУ, образующихся при пиролизе смеси $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$.

Формирование в смеси CO способствует образованию оксигенированного ПАУ C_8H_6O (R4.31-R4.33), который участвует в дополнительном канале образования C_6H_6 (R4.34).



Расчет мольных долей соединений, содержащих в себе циклические структуры из 5-ти атомов углерода, например, таких, как C_5H_5 , C_6H_8 (метилциклопентадиен), C_7H_7 , C_8H_6O показывает, что их содержание в смеси с добавкой ТГФ в разы (от 2 до 20) больше, чем в смеси этилена. Помимо этого, в процессах раскрытия кольца ТГФ может образовываться циклопентадиен, реакция которого с этиленом приводит к образованию циклического соединения циклогексана C_6H_{10} .

Сопоставление результатов расчета температурных зависимостей выхода крупных молекул ПАУ (рис. 4.3.16а) и сажи (рис. 4.3.16б) с экспериментально измеренными оптическими плотностями на длинах волн 405 нм и 633 нм (точками на рис. 4.3.16) для времени 1 мс находятся в хорошем согласии. Численное моделирование, с суммированием $C_{14}H_{10}$, $C_{16}H_{10}$ и $C_{18}H_{14}$, BIN_{1-25} в случае крупных молекул ПАУ и BIN_5 для углеродных наночастиц отражает температурный тренд зависимости в данной смеси: начало левой ветви колокола коррелирует между расчетной кривой и экспериментальными точками. Помимо этого, численное значение выхода сажи в смеси этилена с добавкой ТГФ в два раза превышает то же значение для смеси чистого этилена, что так же хорошо согласуется с экспериментальными соотношениями.

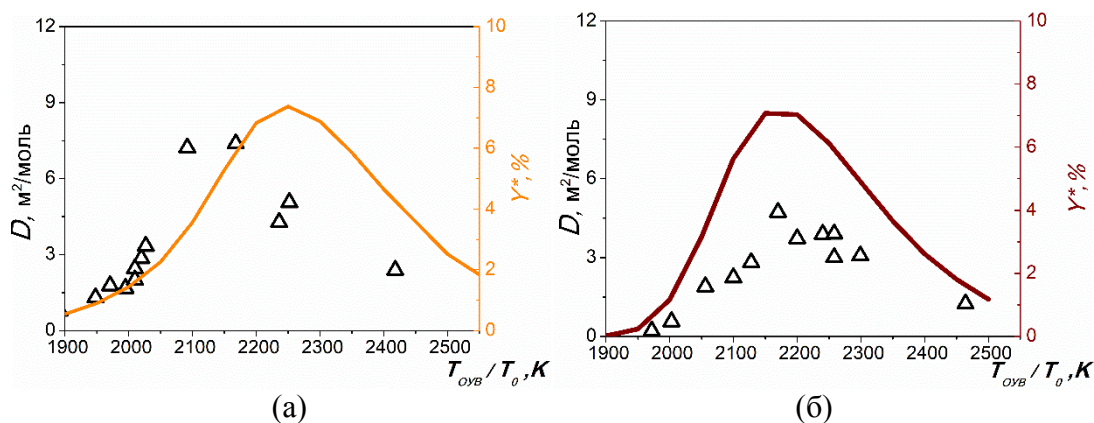


Рисунок 4.3.16 – Сопоставление температурных зависимостей оптической плотности на 405 нм (а) и 633 нм (б) и расчетного значения выхода крупных ПАУ (а) и сажи (б) в смеси $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ (точки – эксперимент, кривая – расчет для смеси $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$) на момент времени 1 мс.

Выводы о влиянии добавок фурана и тетрагидрофурана на сажеобразование при пиролизе этилена

Серия экспериментов по измерению уровня оптической плотности на 633 нм в смесях с фураном C_4H_4O показала его высокую склонность к сажеобразованию: данное вещество сильно увеличило уровень оптической плотности смеси и размеров образующихся углеродных наночастиц относительно модельной смеси этилена. Данный факт можно объяснить как циклической структурой молекулы, так и образованием радикалов C_2H_2 и C_3H_4 в процессах распада C_4H_4O . В серии измерений ЛИФ ПАУ и лазерной экстинкции со смесью чистого тетрагидрофурана $2,5\%C_4H_8O$ на длинах волн 405 нм и 633 нм были зарегистрированы спектры ЛИФ и сигналы поглощения лазерного излучения, что свидетельствует о его склонности к сажеобразованию, уровень оптической плотности на 405 нм и 633 нм был сопоставим с уровнем в модельной смеси этилена. В результате экспериментального исследования образования ПАУ при пиролизе смеси этилена с добавкой ТГФ $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ в Аг за отраженными ударными волнами были зарегистрированы спектры ЛИФ ПАУ в диапазоне температур 1725-2000 К и времени реакции 153 и 1153 мкс после прохождения фронта ОУВ. Зарегистрированные спектры свидетельствуют о формировании разных классов ПАУ на разных стадиях протекания химических реакций, был зарегистрирован спектр в области 450-600 нм, что свидетельствует об образовании более крупных ПАУ, чем в смеси этилена. Температурные зависимости оптической плотности смеси $4\%C_2H_4+0,5\%C_4H_8O$ при времени измерений 1 мс на 405 нм сдвинулись в область меньших температур, а уровень оптической плотности на 633 нм увеличивался относительно смеси этилена, что говорит о промотировании образования крупных ПАУ и углеродных наночастиц тетрагидрофураном. Оценка вклада поглощения лазерного излучения на 405 нм углеродными наночастицами показала, что на момент времени 1 мс поглощение преимущественно принадлежит им. Измерения оптической плотности на 633 нм при времени 1,5 мс показали, что ТГФ лишь

ускоряет формирование углеродных наночастиц, но количественного эффекта от добавки ТГФ на процессы сажеобразования при пиролизе этилена нет. Измерения периодов индукции появления конденсированной фазы углерода показали, что присутствие ТГФ не меняет значение эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза, однако абсолютные значения периодов индукции стали меньше, что также свидетельствует о промотировании сажеобразования. Размеры углеродных наночастиц в смеси $5\%C_2H_4+1\%C_4H_8O$, определенные методом ЛИИ, при времени измерений 1,5 мс, находились в диапазоне 7-20 нм. Относительно смеси этилена, размеры частиц несколько увеличились, что связано с увеличением концентрации углерода в исследуемой смеси. Средний размер частиц, определенный методом ПЭМ, при температуре, соответствующей максимуму оптической плотности на длине волны 633 нм, составил 17,5 нм. Кинетическое моделирование показало, что при пиролизе ТГФ образуется этилен C_2H_4 и пропилен C_3H_6 , что может быть причиной сажеобразования при пиролизе ТГФ. Промотирование сажеобразования тетрагидрофураном при пиролизе этилена связано с образованием CH_3 , C_2H_2 и C_3H_3 . Вычисление расчетного выхода ПАУ и сажи показало, что полученные экспериментально температурные зависимости оптической плотности смеси на 405 нм и 633 нм хорошо описываются расчетными зависимостями.

4.4. Добавки линейных эфиров: диметиловый эфир

4.4.1. Спектры ЛИФ ПАУ при разных температурах

На рисунке 4.4.1 представлены результаты измерений в смеси $5\%CH_3OCH_3+95\%Ar$ (смесь 9).

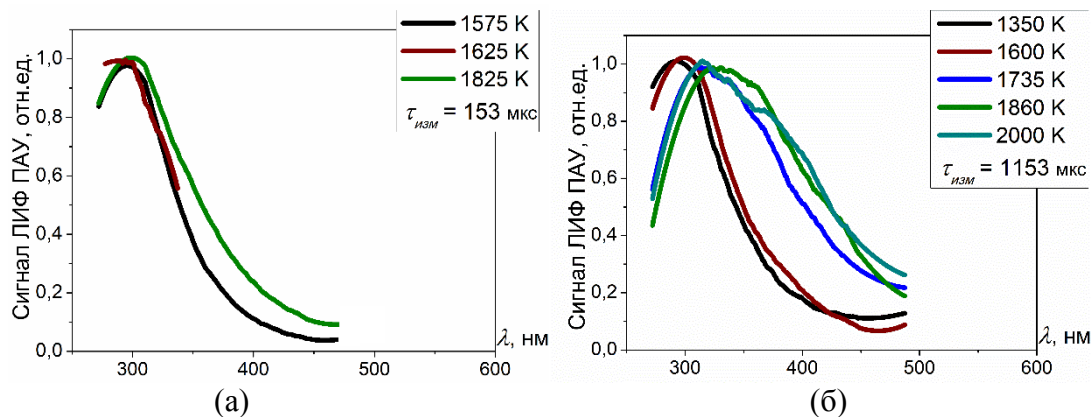


Рисунок 4.4.1 – Спектры ЛИФ ПАУ, полученные при различных температурах (обозначены в легенде) и задержках времени измерений: (а) – 153 мкс, (б) – 1153 мкс, полученные в смеси $5\%CH_3OCH_3$ (смесь 9).

В смеси ДМЭ во всем температурном диапазоне измерений $T_{OVB} = 1300-2000$ К наблюдается выраженный максимум спектра в районе 300 нм (рис. 4.4.1). При увеличении температуры и времени реакции, спектр ЛИФ сдвигается в область 300-400 нм (рис. 4.4.1б). В работах [230]–[232] указывается, что формальдегид CH_2O , являющийся основным продуктом распада ДМЭ, поглощает излучение в районе 250-355 нм и может флюоресцировать в области 370-420 нм. К сожалению, на данный момент времени в литературных источниках нет данных о ЛИФ спектрах формальдегида при возбуждении на длине волны 266 нм. Экспериментально полученные спектры в районе 300 нм могут предположительно принадлежать формальдегиду, а их расширение при увеличении температуры и времени реакции связаны с образованием ПАУ, состоящих из 1-2 колец. Данная гипотеза коррелирует с результатами численного моделирования (см. рисунок 4.4.8).

На рис. 4.4.2 представлены температурные зависимости полученных спектров ЛИФ ПАУ в смеси $4\% C_2H_4+1\%CH_3OCH_3$ (смеси 10 – этилена с добавкой ДМЭ). Из представленных зависимостей видно, что минимальная температура регистрации сигнала ЛИФ ПАУ не изменилась в присутствии добавки ДМЭ, но при одинаковых T_{OVB} (см. рис. 3.1а $T_{OVB} = 1770, 1885, 1950$ К и рис. 4.4.2а $T_{OVB} = 1750, 1884, 1970$ К) относительная амплитуда сигналов выше, что говорит об ускорении формирования ПАУ, состоящих из 1-2 колец. С увеличением задержки измерений и T_{OVB} сигнал ЛИФ сдвигается в длинноволновую область и приобретает более широкие пики (например, рис. 3.1б кривая при $T_{OVB} = 1920$ К и рис. 4.4.2б при $T_{OVB} = 1945$ К).

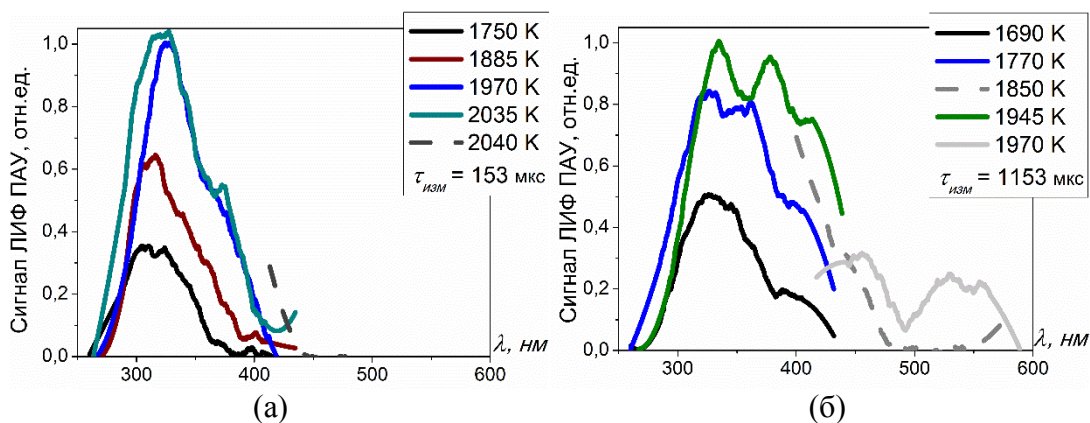


Рисунок 4.4.2 – Спектры ЛИФ ПАУ, полученные при различных температурах (обозначены в легенде) и задержках времени измерений: (а) – 153 мкс, (б) – 1153 мкс, полученные в смеси 4% $C_2H_4 + 1\%CH_3OCH_3$ (смесь 10).

Наблюдаемый эффект сдвига и расширения спектров ЛИФ ПАУ, приведенные на рис. 4.4.2б, может свидетельствовать как о формировании более крупных ПАУ в смеси с добавкой ДМЭ при равных T_{OUB} , и ускорения их образования в этилене, так и образованию ПАУ с метильными группами, которые приводят к сдвигу спектра ЛИФ [189].

4.4.2. Температурная зависимость оптической плотности реагирующей газовой среды

На рисунке 4.4.3 представлены температурные зависимости оптической плотности в смесях этилена и этилена с добавкой ДМЭ на длинах волн 405 (а) и 633 (б) нм, построенные от температуры за ОУВ, на момент времени измерений 1 мс. Отметим, что в экспериментах со смесью 5% CH_3OCH_3 не было зарегистрировано сигналов поглощения лазерного излучения на длинах волн 405 и 633 нм. Анализируя полученные зависимости, можно сделать вывод, что ДМЭ ускоряет процессы образования крупных молекул ПАУ и углеродных наночастиц в этилене.

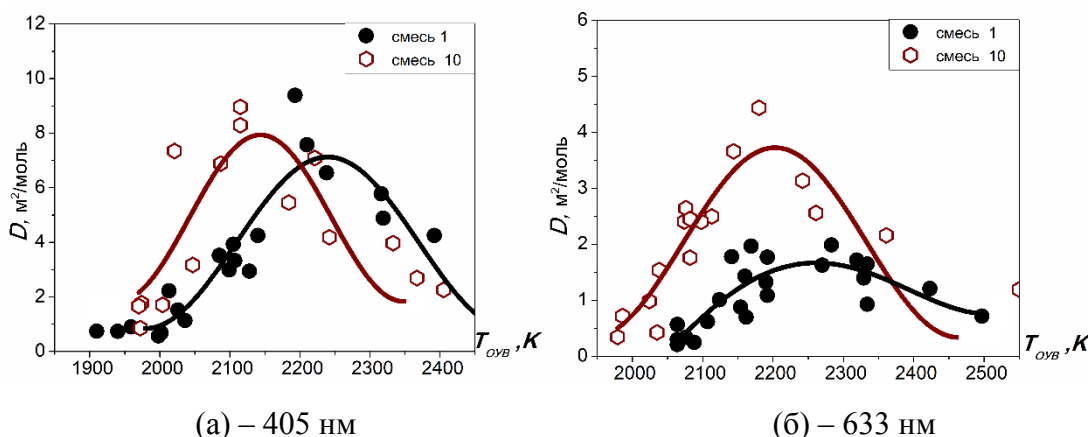


Рисунок 4.4.3 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б), построенные от T_{OUB} , при времени измерений 1 мс, полученные в смесях 5% C_2H_4 (смесь 1) и 4% $C_2H_4 + 1\%CH_3OCH_3$ (смесь 10). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Если сопоставить количественно уровень оптической плотности на 633 нм в смеси с добавкой ДМЭ на момент времени 1 мс (рис. 4.4.3) и на момент 1.5 мс (рис 4.4.4) становится видно, что добавка не увеличивает уровень оптической плотности (то есть, не увеличивает количество формирующихся углеродных наночастиц), а лишь ускоряет его.

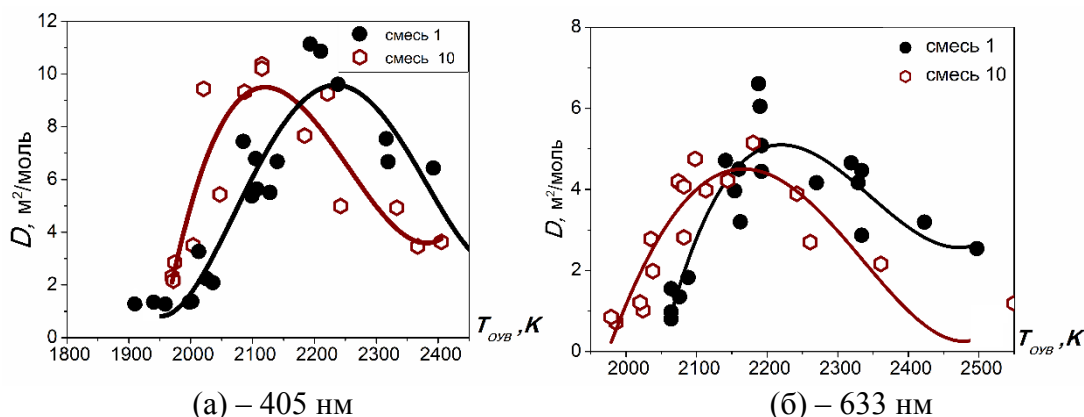


Рисунок 4.4.4 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б), построенные от $T_{\text{ОВВ}}$, при времени измерений 1,5 мс, полученные в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $4\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_3$ (смесь 10). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

На рисунке 4.4.5 представлена температурная зависимость времени индукции появления конденсированной фазы для смеси этилена (смесь 1) и смеси $4\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_3$ (смесь 10). Присутствие диметилового эфира не изменило угол наклона кривой, следовательно, значение эффективной энергии активации сохраняется. Однако значения времени индукции в смеси 10 стали меньше, химические причины данного эффекта будут обсуждаться ниже.

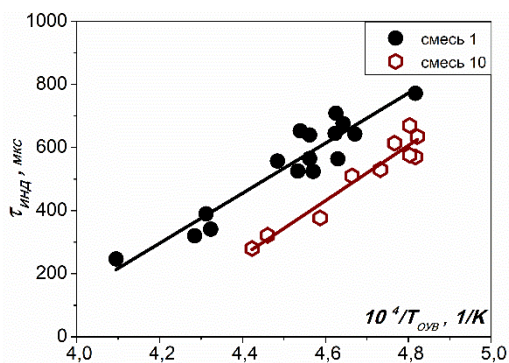


Рисунок 4.4.5 – Температурная зависимость времени индукции появления конденсированной фазы в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $4\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_3$ (смесь 10). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

4.4.3. Температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц

Результаты измерений размеров углеродных наночастиц методом ЛИИ в смеси $5\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_3$ (смесь 11) представлены на рисунке 4.4.6. На рисунке 4.4.7 представлена гистограмма распределения размеров углеродных наночастиц в данной смеси, полученная при

обработке фотографий на ПЭМ. Несмотря на увеличение концентрации углерода в смеси 11 (относительно смеси 1), средний размер частиц по измерениям ПЭМ не изменился (для смеси 1 – 15.3 нм, для смеси 11 – 15.1 нм). ДМЭ увеличивает размеры при $T_{OUB} = 2200-2500$ К по измерениям ЛИИ, что может быть связано с увеличением общей концентрации углерода в смеси.

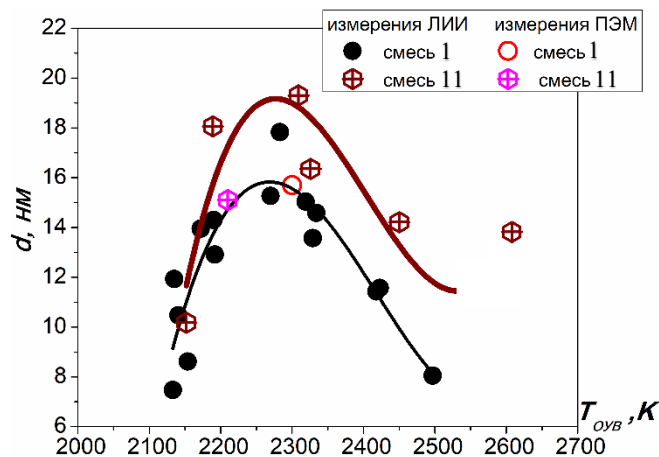


Рисунок 4.4.6 – Температурная зависимость размеров углеродных наночастиц, полученная в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $5\%C_2H_4 + 1\%CH_3OCH_3$ (смесь 11). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

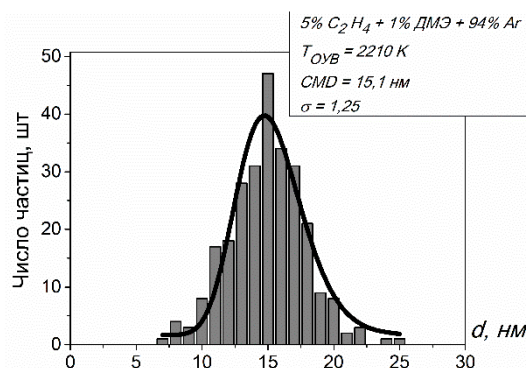


Рисунок 4.4.7 – Гистограмма распределения углеродных наночастиц по размерам, полученная при анализе микрофотографий образца при пиролизе смеси $5\%C_2H_4 + 1\%CH_3OCH_3$.

4.4.4. Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ

На рисунке 4.4.8 представлены результаты расчетов мольных долей формальдегида CH_2O и ПАУ 1-2 кольца в смеси ДМЭ ($5\%CH_3OCH_3$ смесь 9) при разных температурах (кривые – $T_0 = 1350$ К, кривые с символами – $T_0 = 1550$ К). Анализируя их видно, что при $T_0 = 1350$ К, мольная доля формальдегида на 5 порядков больше мольной доли ПАУ, поэтому сигнал ЛИФ в данной смеси (см. рис. 4.4.1а) на начальных стадиях пиролиза ДМЭ мог принадлежать ему. С увеличением температуры мольная доля ПАУ растет, что может приводить к расширению спектральной зависимости ЛИФ (рис. 4.4.1б).

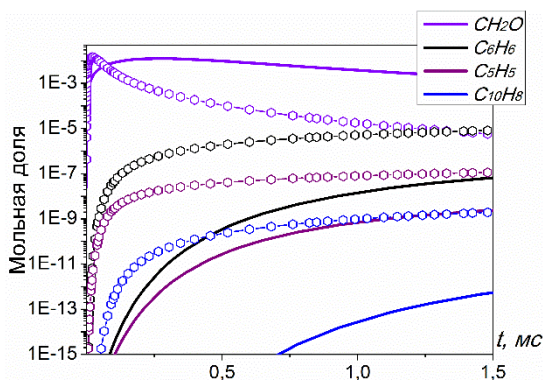


Рисунок 4.4.8 – Временные зависимости мольных долей формальдегида CH_2O и ПАУ 1-2 колец, полученные в результате численного моделирования при начальных температурах расчета $T_0 = 1350 K$ (кривые) и $T_0 = 1550 K$ (кривые с символами).

На рисунке 4.4.9 представлены зависимости оптической плотности на длине волны 405 и 633 нм, при времени измерений 1 мс, построенные от расчетной температуры для смеси $4\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_3$ (смесь 10). Из зависимости 4.4.9а видно, что добавка ДМЭ к этилену сдвигает максимум зависимости в область меньших температур, а значит, ускоряет образование крупных молекул ПАУ, что согласуется с результатами измерений ЛИФ ПАУ. Зависимость на 4.4.9б показывает, что ДМЭ не оказывает влияния на температурный диапазон формирования углеродных наночастиц.

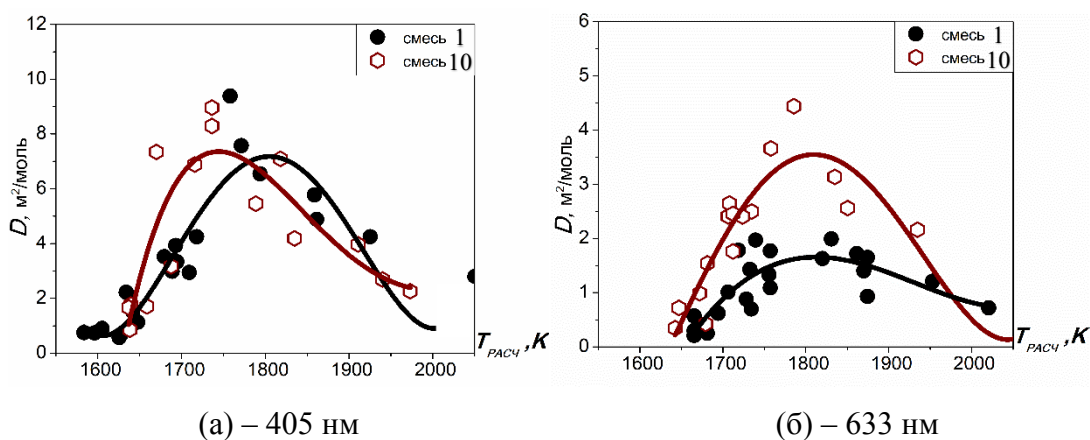


Рисунок 4.4.9 – Температурные зависимости оптической плотности на длинах волн 405 нм (а) и 633 нм (б), при времени измерений 1 мс, полученные в смесях $5\% C_2H_4$ (смесь 1) и $4\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_3$ (смесь 10). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

На рисунке 4.4.10 представлена зависимость оптической плотности смесей 1 и 10 на 405 нм, построенная от $T_{РАСЧ}$ на момент времени измерений 1 мс. Бордовая кривая отображает оценку вклада углеродных наночастиц в сигнал поглощения на 405 нм для смеси 10 (черная кривая – оценка для смеси 1). Анализируя ее можно сделать вывод, что температуры, соответствующие началу сигнала поглощения одинаковы, следовательно, крупные ПАУ и углеродные наночастицы формируются одновременно, однако максимумы поглощения сдвинуты между собой. В районе

$T_{РАСЧ} = 1750\text{ K}$, когда оптическая плотность смеси 10 достигает своего максимума, вклад углеродных наночастиц составляет 50%.

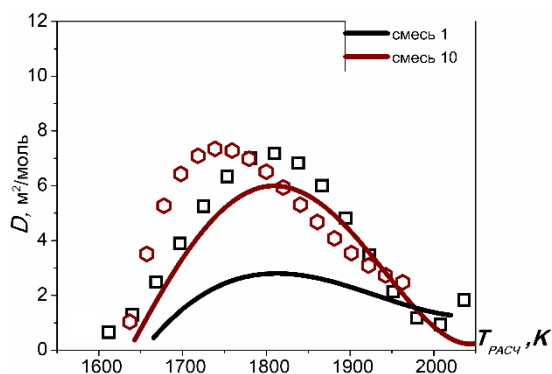


Рисунок 4.4.10 – Температурные зависимости оптической плотности, полученные в смесях $5\%C_2H_4$ и $4\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_3$, построенные от $T_{РАСЧ}$, при времени измерений 1 мс (точки – аппроксимация экспериментальных данных на 405 нм, линии – экстраполированные значения поглощения углеродными наночастицами).

Анализ скоростей образования и расходования ключевых промежуточных соединений в смеси 10 показал, что в случае с добавкой ДМЭ, основной вклад в ускорение процессов сажеобразования вносит метил. Основным каналом образования метила является первичная реакция распада (R4.35), и реакция распада радикала CH_3OCH_2 (R4.36, R4.37) (рис. 4.4.11):

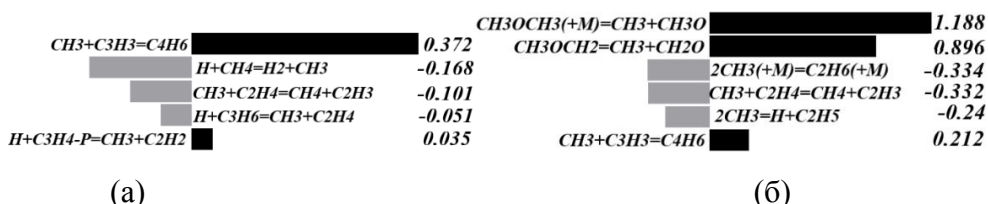


Рисунок 4.4.11 – Схемы скоростей образования и расходования радикала CH_3 в смеси $5\%C_2H_4$ (а) и $4\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_3$ (б), при $T_0 = 2100\text{ K}$.

В последующем появляются дополнительные каналы наработки радикалов C_2H_3 и C_2H_5 из метила (рис. 4.4.12б и 4.4.13б), и скорость образования радикала C_2H_3 на порядки увеличивается по сравнению с чистой смесью этилена (рис. 4.4.13), что может являться причиной ускорения образования крупных ПАУ в смеси с ДМЭ.

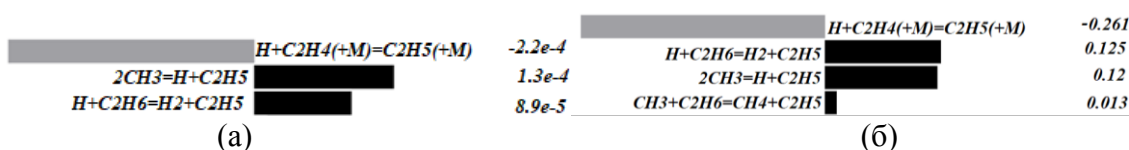


Рисунок 4.4.12 – Схемы скоростей образования и расходования радикала C_2H_5 в смеси $5\%C_2H_4$ (а) и $4\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_3$ (б), при $T_0 = 2100\text{ K}$.

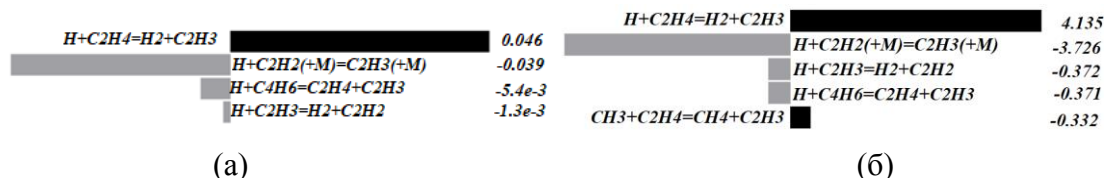


Рисунок 4.4.13 – Схемы скоростей образования и расходования радикала C_2H_3 в смеси 5% C_2H_4 (а) и 4% C_2H_4 +1% CH_3OCH_3 (б), при $T_0 = 2100$ K.

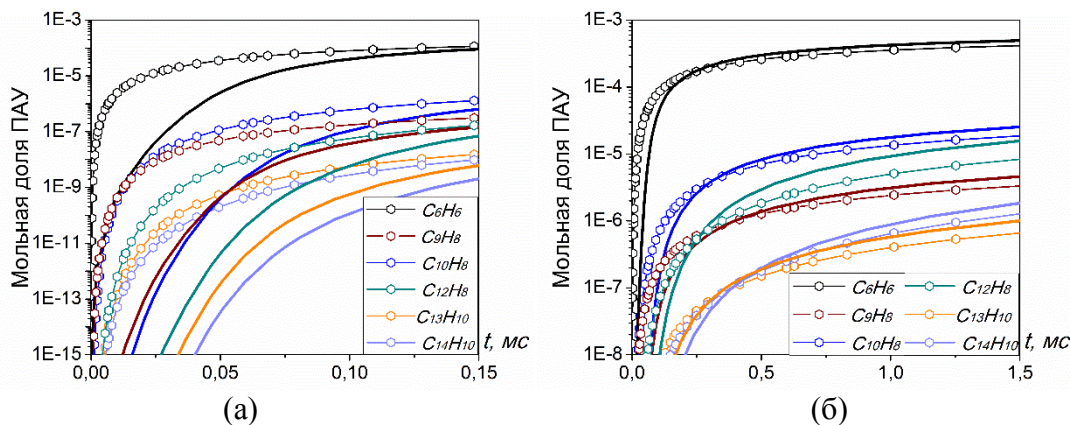


Рисунок 4.4.14 – Временные зависимости мольных долей основных ПАУ, образующихся при пиролизе смеси 5% C_2H_4 (кривые) и 4% C_2H_4 +1% CH_3OCH_3 (кривые со значками), температура расчета $T_0 = 1700$ K (а) и $T_0 = 2100$ K (б).

Анализируя временные профили мольных долей основных ПАУ (рисунок 4.4.14а) видно, что ДМЭ ускоряет образование ПАУ 1-3 колец, это коррелирует с экспериментально зарегистрированной тенденцией роста сигнала ЛИФ – их относительная амплитуда в смеси с присутствием ДМЭ была выше (рис. 3.1а и 4.4.1 а $T_{OVB} = 1885$ K). С увеличением температуры (рис.4.4.14б) результаты расчета показывают эффект ускорения образования ПАУ, но незначительного снижения их мольной доли. Такой эффект может быть связан с тем, что концентрация углерода в смеси 4% C_2H_4 +1% CH_3OCH_3 , участвующей в процессах сажеобразования, сокращается за счет образования CO , относительно смеси 5% C_2H_4 .

Поскольку при пиролизе ДМЭ образуется метил, ускоряющий каналы наработки радикалов C_2H_3 и C_2H_5 , среди каналов роста ПАУ в смеси 4% C_2H_4 +1% CH_3OCH_3 появляются элементы механизма МАС, как и в случае добавки ТГФ (см. рис. 4.3.14).

На рисунке 4.4.15 представлены результаты расчета выхода крупных ПАУ (рис.4.4.15а) и сажи (рис.4.4.15б) для смеси этилена с добавкой ДМЭ. Расчет в случае выхода крупных ПАУ, как и ранее, производился с учетом молекул $C_{14}H_{10}$, $C_{16}H_{10}$ и $C_{18}H_{14}$, BIN_{1-25} , а выхода сажи – BIN_{5-25} . Анализируя данные зависимости видно, что численное моделирование описывает все характерные экспериментальные результаты: начальная температура образования крупных ПАУ и углеродных наночастиц, поглощающих лазерное излучение на 405 нм и 633 нм соответственно, температура, соответствующая максимуму образования таких частиц, и количественное увеличение выхода сажи в смеси с добавкой ДМЭ относительно смеси этилена коррелируют между собой.

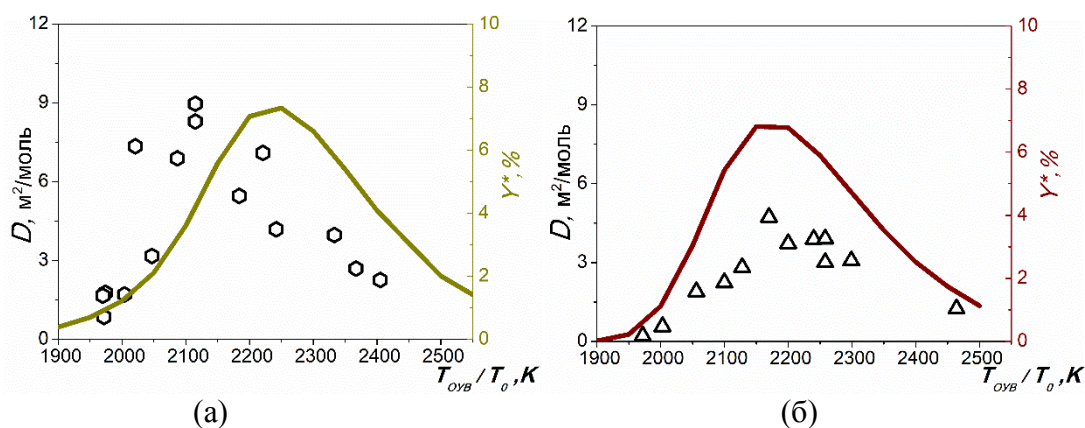


Рисунок 4.4.15 – Сопоставление температурных зависимостей оптической плотности на 405 нм (а) и 633 нм (б) и расчетного значения выхода крупных ПАУ (а) и сажи (б) в смеси 4% C_2H_4 +1% CH_3OCH_3 (точки – эксперимент, кривые – расчет) на момент времени 1 мс.

Выводы о влиянии добавки диметилового эфира на сажеобразование при пиролизе этилена

В результате измерений ЛИФ ПАУ, лазерной экстинкции и ЛИИ при пиролизе смеси этилена с добавкой ДМЭ 4% C_2H_4 +1% CH_3OCH_3 были получены спектры ЛИФ ПАУ разных классов в диапазоне температур $T_{OUV} = 1690$ -2040 К, температурные зависимости оптических плотностей смеси на 405 нм и 633 нм, а также температурная зависимость размеров образующихся углеродных наночастиц. Показано, что присутствие в смеси ДМЭ приводит к появлению сдвигов спектров ЛИФ ПАУ в область больших длин волн, сдвигу температурной зависимости оптической плотности на 405 нм в область меньших температур, и увеличению уровня оптической плотности на 633 нм при времени измерений 1 мс. Все перечисленные наблюдения указывают на промотирование сажеобразования в присутствии ДМЭ. За счет ускорения сажеобразования, вклад углеродных наночастиц в сигнал экстинкции на длине волны 405 нм при времени измерений 1 мс составляет порядка 50% в центре колокола. Измерения оптической плотности на 633 нм при времени измерений 1,5 мс показывают, что ДМЭ не оказывает количественного эффекта на процессы сажеобразования. Измерения периодов индукции появления конденсированной фазы углерода также свидетельствуют об эффекте ускорения появления конденсированной фазы углерода: абсолютные значения становятся меньше, в то время как значение эффективной энергии активации не меняется. Размеры углеродных наночастиц, полученные для смеси 5% C_2H_4 +1% CH_3OCH_3 , находятся в диапазоне 10-20 нм, результаты измерений ПЭМ и ЛИИ хорошо согласуются между собой. При помощи кинетического моделирования были проанализированы возможные причины эффекта присутствия ДМЭ на процессы сажеобразования: выявлено, что пиролизе ДМЭ активно образуется метильный радикал CH_3 , который способствует ускорению распада этилена, и увеличению скорости образования других радикалов, участвующих в сажеобразовании. Расчетные температурные зависимости выходов крупных ПАУ и сажи хорошо согласуются с экспериментальными тенденциями оптической плотности.

При пиролизе чистой смеси ДМЭ 5% CH_3OCH_3 были зарегистрированы спектры ЛИФ ПАУ, относящиеся к молекулам размером 1-2 кольца. С увеличением температуры и времени реакции не было зарегистрировано спектров, относящихся к более крупным ПАУ, сигналов экстинкции на 405 нм и 633 нм зарегистрировано не было.

4.5. Добавки линейных эфиров: диэтиловый эфир

4.5.1. Спектры ЛИФ ПАУ при разных температурах

При проведении серии экспериментов регистрации ЛИФ в смеси диэтилового эфира (ДЭЭ) 2,5% $C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 12) не было зарегистрировано сигналов, однако было зарегистрировано поглощение лазерного излучения при измерении экстинкции на 405 нм. Данное обстоятельство может свидетельствовать о том, что в смеси ДЭЭ происходит быстрый рост крупных молекул ПАУ, препятствующих детектированию сигналов ЛИФ в области 260-400 нм (в следствие самопоглощения сигнала реагирующей газовой средой).

На рисунках 4.5.1 представлены спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси этилена с добавкой ДЭЭ 4% C_2H_4 +0,5% $C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 13). Сопоставляя рис.4.5.1 и 3.1, можно заметить, что относительная амплитуда сигналов ЛИФ ПАУ в смеси с ДЭЭ (смесь 13), выше, чем в смеси этилена без добавок, что свидетельствует об ускорении формирования ПАУ, состоящих из 1-2 колец, в смеси с ДЭЭ. Из рис.4.5.1б видно, что с увеличением времени задержки измерений, амплитуда сигнала в смеси с ДЭЭ при температурах начала формирования ПАУ соизмерима с амплитудой сигнала в смеси этилена, однако с увеличением T_{OVB} , амплитуда сигнала уменьшается (рис. 4.5.1б $T_{OVB} = 2000$ K) в отличие от смеси этилена, что говорит о расходовании легких (1-2 кольца) ПАУ на образование более крупных (3-4 кольца). Самопоглощение в смесях этилена и этилена с добавкой ДЭЭ (смеси 1 и 13) находятся в одном диапазоне (см. рис. 4.5.2), что подтверждает сделанный вывод. Регистрации спектра ЛИФ в области больших длин волн при $T_{OVB} > 2000$ K препятствует самопоглощение в смеси. Однако ускорение формирования более крупных ПАУ в смеси с добавкой ДЭЭ подтверждается увеличением сигнала экстинкции на 405 нм в этой смеси (см. рис. $T_{OVB} \sim 2050$ K).

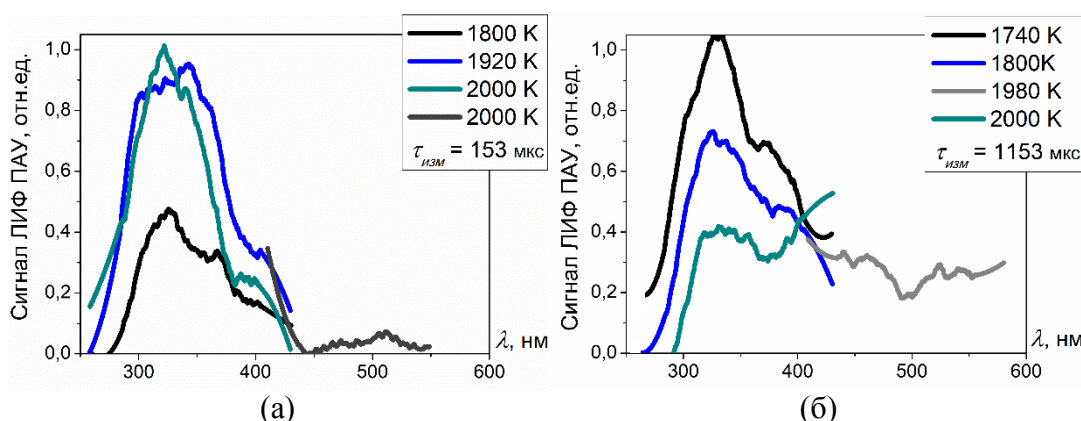


Рисунок 4.5.1 – Спектры ЛИФ ПАУ, полученные при различных температурах (обозначены в легенде) и задержках времени измерений: (а) – 153 мкс, (б) – 1153 мкс, полученные в смеси 4% C_2H_4 +0,5% $C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 13).

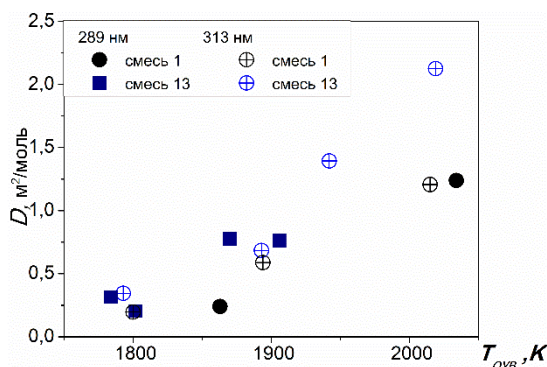
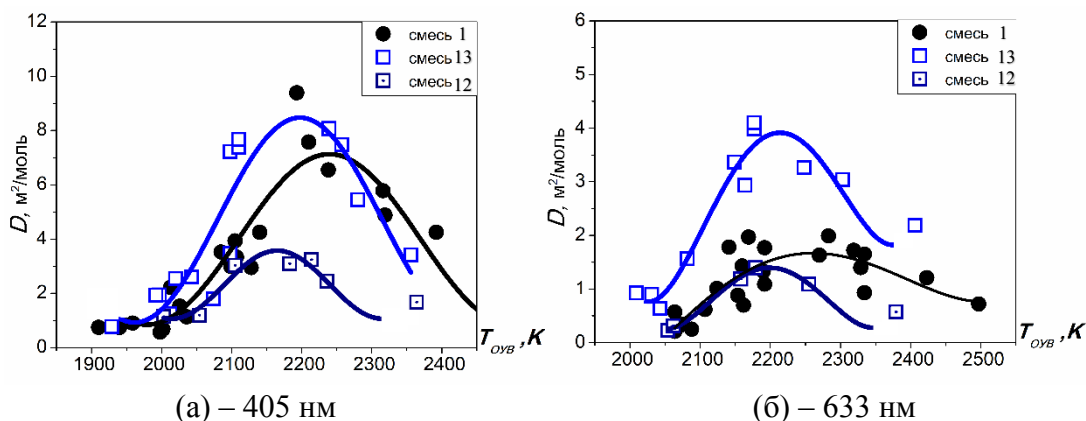


Рисунок 4.5.2 – Температурная зависимость оптической плотности в смесях $5\%C_2H_4$ и $4\%C_2H_4+0,5\%C_2H_5OC_2H_5$ на длинах волн 289 и 313 нм.

4.5.2 Температурная зависимость оптической плотности реагирующей газовой среды

В смеси 12 $2,5\% C_2H_5OC_2H_5$ (чистого ДЭЭ) был зарегистрирован сигнал поглощения на 405 и 633 нм, что свидетельствует об образовании молекул ПАУ и частиц сажи при пиролизе данного соединения. Добавка ДЭЭ к этилену сдвинула температурный «максимум» образования крупных ПАУ и сажи в область меньших температур (рис.4.5.3а) при времени измерений 1 мс.



(а) – 405 нм

(б) – 633 нм

Рисунок 4.5.3 – Температурные зависимости оптической плотности на длинах волн 405 нм (а) и 633 нм (б) при времени измерений 1 мс, построенные от T_{OVB} , полученные в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1), $2,5\%C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 12) и $4\%C_2H_4+0,5\%C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 13). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Анализируя зависимости оптической плотности, полученные при времени измерений 1,5 мс (рисунок 4.5.4), становится видно, что добавка ДЭЭ оказывает эффект лишь в случае измерений лазерной экстинкции на 405 нм, сдвигая температурный максимум зависимости в область меньших температур, количественного эффекта от добавки нет.

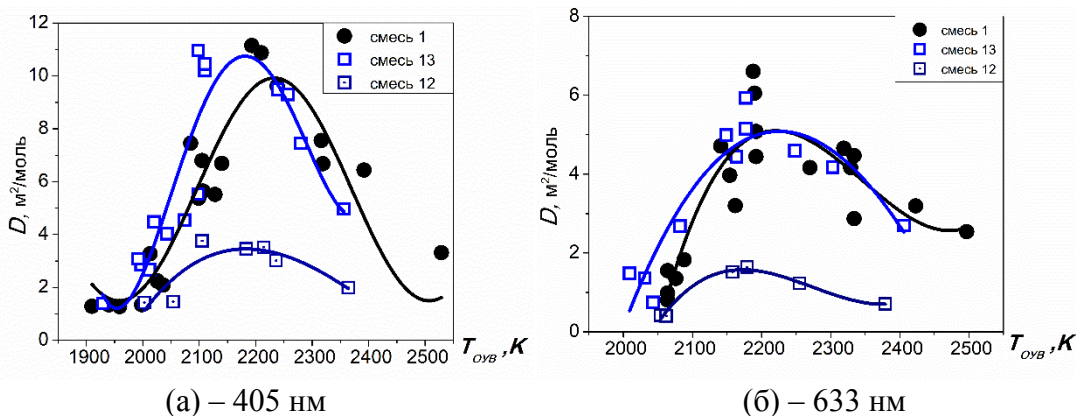


Рисунок 4.5.4 – Температурные зависимости оптической плотности на длинах волн 405 нм (а) и 633 нм (б), полученные при времени измерений 1,5 мс, построенные от T_{OVB} , полученные в смесях 5% C_2H_4 (смесь 1), 2,5% $C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 12) и 4% C_2H_4 +0,5% $C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 13). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

Анализ времени индукции появления конденсированной фазы (см. рисунок 4.5.5) показал, что присутствие в смеси ДЭЭ не оказывает влияние на эффективную энергию активации реакций пиролиза, но имеет место уменьшение периодов индукции.

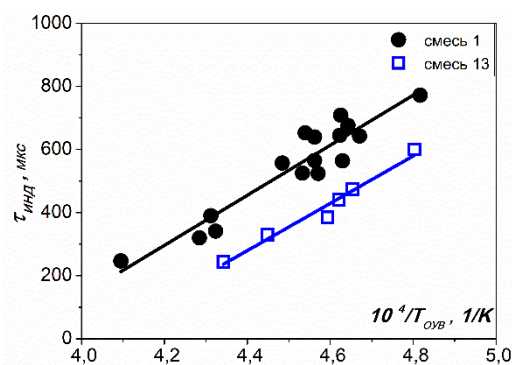


Рисунок 4.5.5 – Температурная зависимости периодов индукции появления конденсированной фазы в смесях 5% C_2H_4 (смесь 1) и 4% C_2H_4 +0,5% $C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 13). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

4.5.3. Температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц

На рисунке 4.5.6 представлена температурная зависимость размеров углеродных наночастиц в смеси этилена с добавкой ДЭЭ 5% C_2H_4 +1% $C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 14), полученная методом ЛИИ, точкой (перечеркнутый квадрат) обозначен результат измерения в этой же смеси методом ПЭМ. На рисунке 4.5.7 представлена гистограмма распределения частиц по размерам, полученная при обработке микрофотографий. Из представленных зависимостей видно, что, несмотря на увеличение концентрации углерода, размеры частиц незначительно увеличились. Сдвиг температурной зависимости для смеси 14 связан с большим теплотогощением в данной смеси (см. главу 4.5.4).

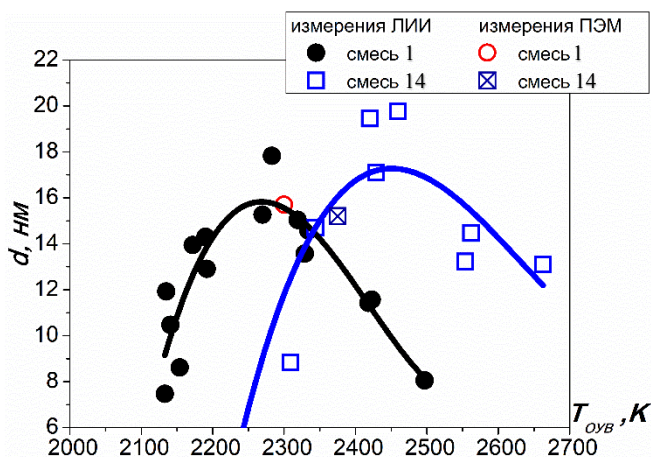


Рисунок 4.5.6 – Температурная зависимость размеров углеродных наночастиц, полученная в смесях $5\%C_2H_4$ и $5\%C_2H_4+1\%C_2H_5OC_2H_5$. Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

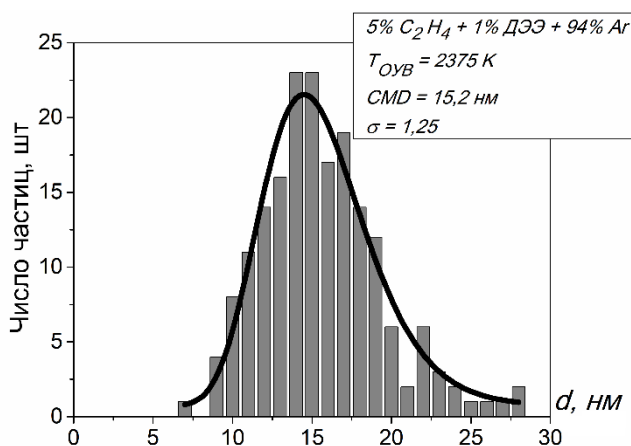


Рисунок 4.5.7 – Гистограмма распределения углеродных наночастиц по размерам, полученная при анализе микрофотографий образца при пиролизе смеси $5\%C_2H_4+1\%C_2H_5OC_2H_5$.

4.5.4 Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ

Анализ температурных зависимостей оптической плотности смеси 13 ($4\%C_2H_4+0,5\%C_2H_5OC_2H_5$) на длинах волн 405 и 633 нм, построенных от расчетной температуры на момент времени измерений 1 мс показывает (рис.4.5.8), что сдвиги зависимостей на рисунке 4.5.3 связаны с эндотермическими эффектами, добавка ДЭЭ не влияет на температурный диапазон формирования ПАУ и углеродных наночастиц. В смеси ДЭЭ $2,5\%C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 12) величина эндотермических эффектов (а значит, падение температуры) меньше, чем в смеси этилена, образование крупных молекул ПАУ и углеродных наночастиц начинается при более высоких температурах, однако температуры, при которых оптическая плотность достигает своего максимума – одинаковые. Количество углеродных наночастиц в твердой фазе, образующихся в смеси 12 с ДЭЭ сопоставимо с их количеством в смеси этилена ко времени измерений 1 мс.

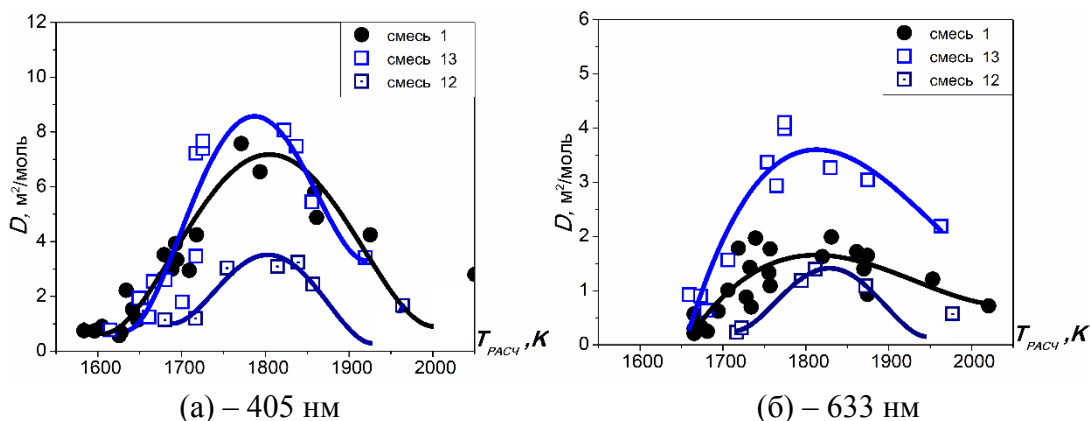


Рисунок 4.5.8 – Температурные зависимости оптической плотности на длинах волн 405 нм (а) и 633 нм (б), полученные при времени измерений 1 мс, построенные от T_{PACU} , полученные в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1), $2,5\%C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 12) и $4\% C_2H_4+0,5\%C_2H_5OC_2H_5$ (смесь 13). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

На рисунке 4.5.9 синей кривой отображен вклад углеродных наночастиц в результаты измерений оптической плотности смеси 13 на длине волны 405 нм при времени измерений 1 мс (черная кривая – вклад углеродных наночастиц для смеси этилена), положение максимумов поглощения не сдвинуто относительно друг друга, вклад углеродных наночастиц в поглощение на 405 нм при данной температуре составляет 65%.

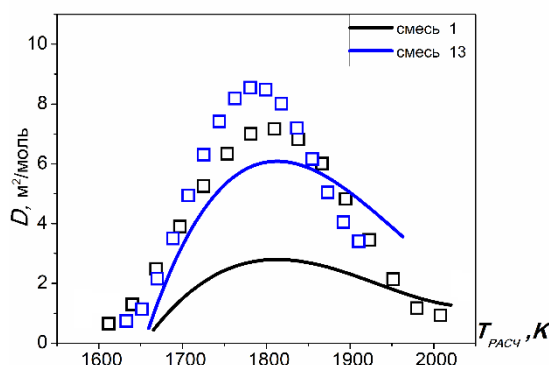


Рисунок 4.5.9 – Температурные зависимости оптической плотности, полученные в смесях $5\%C_2H_4$ и $4\%C_2H_4+0,5\%C_2H_5OC_2H_5$, построенные от T_{PACU} , при времени измерений 1 мс (точки – аппроксимация экспериментальных данных на 405 нм, линии – экстраполированные значения поглощения углеродными наночастицами).

Анализируя химические причины ускорения формирования углеродных наночастиц в смеси $4\%C_2H_4+0,5\%C_2H_5OC_2H_5$ при помощи кинетического моделирования, было установлено, что ДЭЭ в ходе своего распада образует радикалы C_2H_5 , C_2H_5O (R4.38-R4.41), которые приводят к появлению канала дополнительного формирования этилена (рис. 4.5.10) и увеличению скорости реакций образования радикала C_2H_3 (рис. 4.5.11), что является причиной наблюдаемого сажеобразования при пиролизе данного вещества и увеличения количества образующихся крупных ПАУ в смеси этилена с его добавкой:

амплитуды сигналов в смеси с присутствием ДЭЭ и регистрацией более широких спектров (см. рис. 4.5.1а), свидетельствующих об образовании более крупных ПАУ.

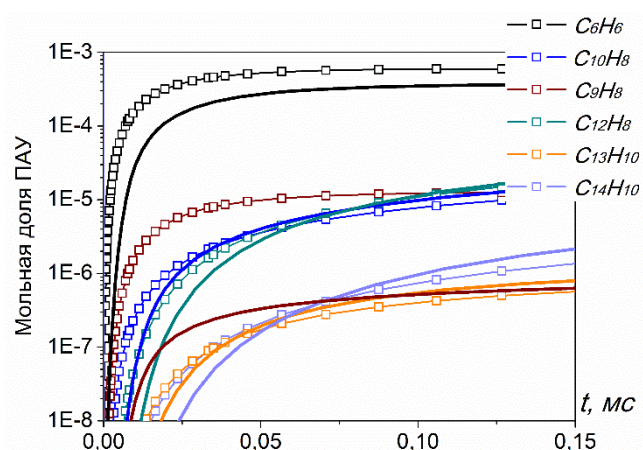


Рисунок 4.5.14 – Временные зависимости мольных долей основных ПАУ, образующихся пиролизе смеси $5\%C_2H_4$ (кривые) и $4\%C_2H_4+0,5\%C_2H_5OC_2H_5$ (кривые со значками), при $T_0 = 2100\text{ K}$, $p_0 = 4\text{ бар}$

Анализируя временные профили основных молекул ПАУ при $T_0 = 2100\text{ K}$ (рис. 4.5.14) видно, что добавка ДЭЭ оказывает существенное влияние на образование C_9H_8 , увеличивая мольную долю на 2 порядка. Данный эффект, как и в случае ТГФ и ДМЭ, связан с появлением каналов образования по схеме МАС (см. рис.4.3.14). Разница наблюдаемых эффектов от добавки ДМЭ и ДЭЭ связана с их молекулярным строением: в молекуле ДМЭ нет $C-C$ связей, поэтому при ее пиролизе, образующиеся радикалы могут лишь промотировать сажеобразование в этилене; в молекуле ДЭЭ есть $C-C$ связи, поэтому при ее пиролизе часть углерода промотирует сажеобразование в этилене, а другая часть участвует в дополнительных каналах образования этилена. Дополнительные каналы образования этилена приводят к формированию молекулы $C_{10}H_{12}$ (обведена в голубую рамку на рис. 4.5.15), что является причиной увеличения мольной доли C_9H_8 (обведено в бордовый многоугольник на рис. 4.5.15).

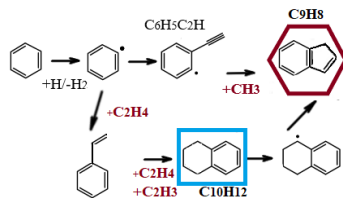


Рисунок 4.5.15 – Схема дополнительных каналов образования молекул ПАУ $C_{10}H_{12}$ и C_9H_8 при пиролизе смеси $4\%C_2H_4+0,5\%C_2H_5OC_2H_5$ при $T_0 = 2100\text{ K}$

Результаты численного моделирования расчетного выхода крупных ПАУ (рис. 4.5.16а) и сажи (рис. 4.5.16б) находятся в согласии с экспериментально полученными зависимостями оптических плотностей: количественное увеличение относительно смеси этилена описывают

экспериментальные тенденции. Однако на зависимости расчетного выхода крупных ПАУ наблюдается отклонение в максимуме температурной зависимости.

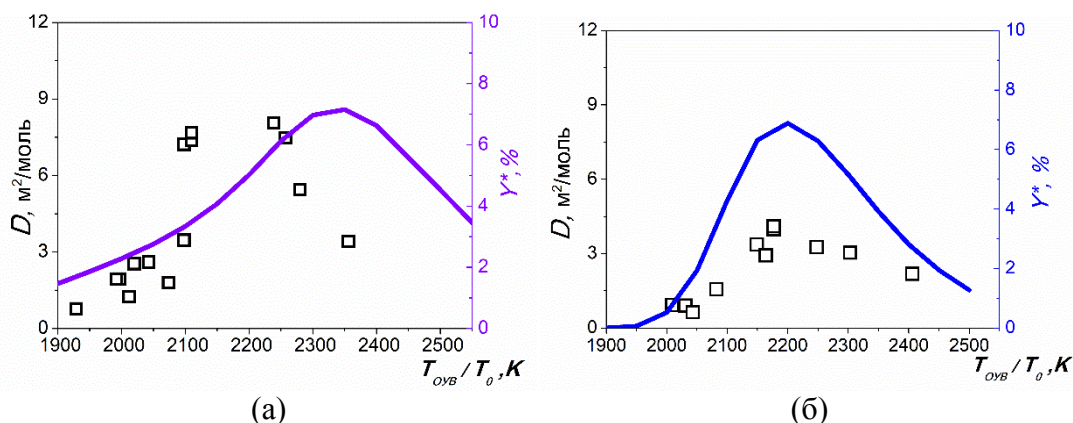


Рисунок 4.5.16 – Сопоставление температурных зависимостей оптической плотности на 405 нм (а) и 633 нм (б) и расчетного значения выхода крупных ПАУ (а) и сажи (б) в смеси $4\%C_2H_4+0,5\%C_2H_5OC_2H_5$ (точки – эксперимент, кривая – расчет) на момент времени 1 мс

Выводы о влиянии добавки диэтилового эфира на сажеобразование при пиролизе этилена

В результате экспериментального исследования образования ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе смеси этилена с добавкой диэтилового эфира были получены спектры ЛИФ ПАУ в диапазоне температур $T_{OVB} = 1740-2000$ К, температурные зависимости оптической плотности смеси на 405 нм и 633 нм, а также размеров образующихся углеродных наночастиц. Присутствие ДЭЭ в смеси привело к ускорению формирования крупных ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе этилена: были зарегистрированы спектры ЛИФ ПАУ в области больших длин волн, уровень оптической плотности смеси на 633 нм при времени измерений 1 мс увеличился относительно смеси этилена. Количественного эффекта на сажеобразование этилена добавки ДЭЭ нет: уровень оптической плотности на 633 нм при времени измерений 1,5 мс сопоставим с уровнем смеси этилена. Измерение периодов индукции появления конденсированной фазы углерода показало, что абсолютные значения данной величины стали меньше, а значение эффективной энергии активации не изменилось. Анализ химических причин ускорения формирования углеродных наночастиц в смеси $4\%C_2H_4+0,5\%C_2H_5OC_2H_5$ при помощи кинетического моделирования показал, что ДЭЭ в ходе своего распада образует радикалы CH_3 , C_2H_5 , C_2H_5O , которые приводят к появлению канала дополнительного формирования этилена и увеличению скорости реакций образования радикала C_2H_3 . Результаты численного моделирования расчетного выхода крупных ПАУ и сажи находятся в согласии с экспериментальными зависимостями.

При пиролизе смеси чистого ДЭЭ $2,5\%C_2H_5OC_2H_5$ не было зарегистрировано сигналов ЛИФ ПАУ, однако наблюдалось поглощение лазерного излучения на длинах волн 405 нм и 633 нм, что свидетельствует о склонности к сажеобразованию данного вещества.

4.6. Добавки линейных эфиров: диметоксиметан

4.6.1. Спектры ЛИФ ПАУ при разных температурах

В серии по измерению ЛИФ ПАУ в смеси ДММ 3,5%CH₃OCH₂OCH₃ (смесь 15) не было зарегистрировано сигналов. Поглощения на 405 нм и 633 нм также не было зарегистрировано. Данный факт свидетельствует о том, что при пиролизе данной смеси не образуется вовсе или образуется концентрация молекул ПАУ, ниже порога детектирования, существенно ниже концентрации ПАУ в смеси этилена (смесь 1).

В смеси с добавкой ДММ (4%С₂Н₄+0,7%СН₃ОСН₂ОСН₃) получение спектров ЛИФ ПАУ затруднялось самопоглощением в реагирующей газовой смеси при $T_{OVB} = 1885-2080$ К в диапазоне 420-600 нм. При задержке измерений 153 мкс полученные спектры существенно шире спектров, полученных в смеси 1 этилена без добавки (см. рисунок 4.6.1 и 3.1). Относительная амплитуда ЛИФ ПАУ выше, чем в смеси этилена: например, при задержке измерений 1153 мкс (рис. 3.1 б) спектр, полученный при $T_{OVB} = 1685$ К равен по амплитуде полученному при $T_{OVB} = 1930$ К, так же был зарегистрирован спектр ЛИФ ПАУ в области 450-550 нм (см. рис.4.6.1б $T_{OVB} = 1945$ К), в то время как в смеси этилена (рис.3.1б) ЛИФ ПАУ в данной области не наблюдалось. Из выше сказанного можно сделать вывод, что ДММ приводит к ускорению формирования ПАУ размером 1-4 кольца.

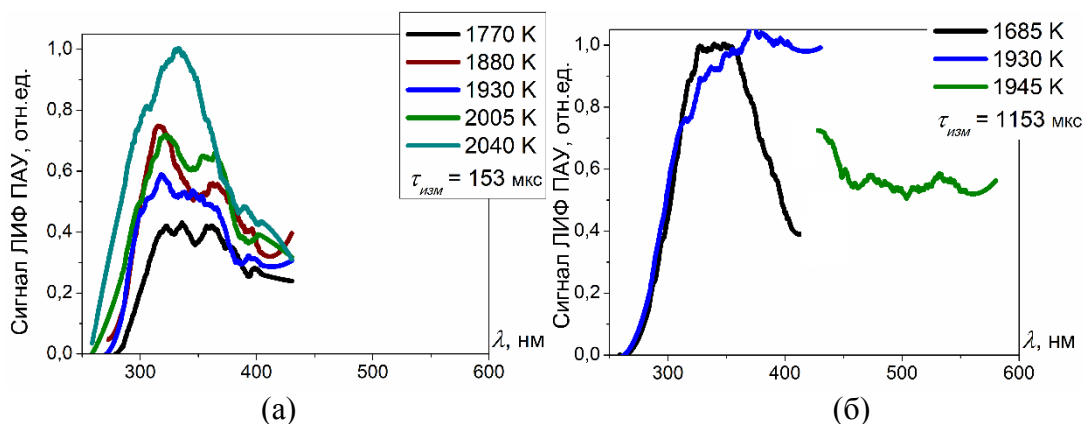


Рисунок 4.6.1 – Спектры ЛИФ ПАУ, полученные при различных температурах (обозначены в легенде) и задержках времени измерений: (а) – 153 мкс, (б) – 1153 мкс, полученные в смеси 4%С₂Н₄+0,7% СН₃ОСН₂ОСН₃.

4.6.2. Температурная зависимость оптической плотности реагирующей газовой среды

На рисунке 4.6.2 представлены температурные зависимости оптической плотности на длинах волн 405 и 633 нм, полученные в смеси 4%С₂Н₄+0,7% СН₃ОСН₂ОСН₃ при времени измерений 1 мс. Добавка ДММ не увеличивает количественно максимум наблюдаемой оптической плотности на 405 нм, однако, сдвигает температурную зависимость в область более низких температур. Данный факт свидетельствует о промотировании ДММ образования крупных молекул ПАУ, что коррелирует с полученными экспериментально результатами измерений ЛИФ ПАУ. Анализируя температурную

зависимость оптической плотности на длине волны 633 нм видно, что ДММ существенно сокращает температурный диапазон формирования углеродных наночастиц.

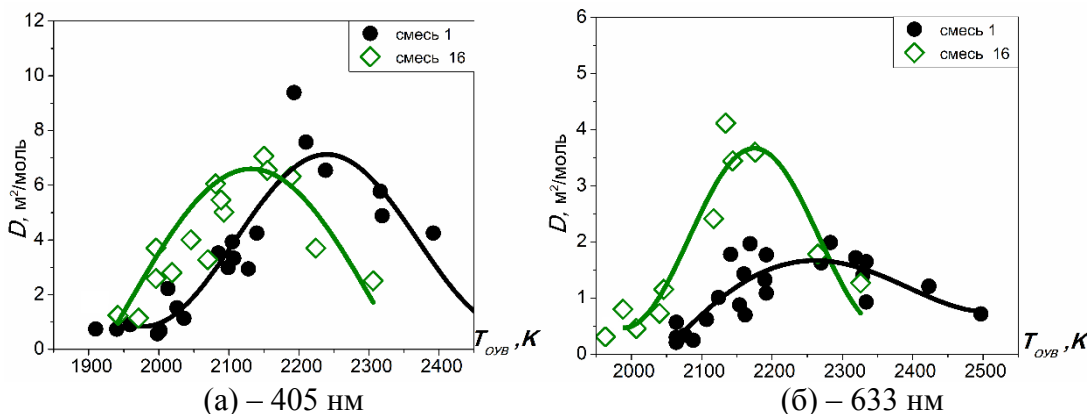


Рисунок 4.6.2 – Температурные зависимости оптической плотности на длинах волн 405 нм (а) и 633 нм (б), при времени измерений 1 мс, построенные от T_{OVB} , полученные в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $4\%C_2H_4+0,7\% CH_3OCH_2OCH_3$ (смесь 16). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

На температурных зависимостях оптической плотности на длине волны 405 и 633 нм, построенных при времени измерений 1,5 мс (рисунок 4.6.3) видно, что присутствие ДММ в смеси немного снижает ее уровни.

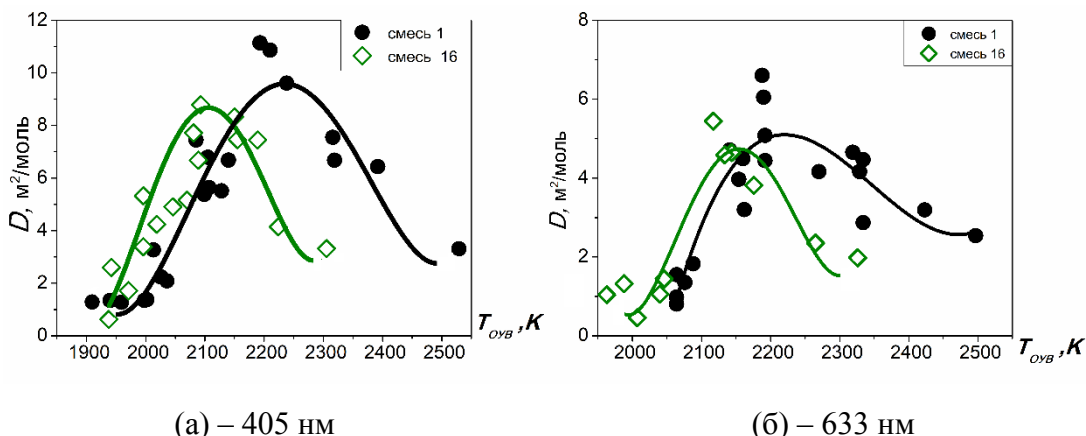


Рисунок 4.6.3 – Температурные зависимости оптической плотности на длинах волн 405 нм (а) и 633 нм (б), при времени измерений 1,5 мс, построенные от T_{OVB} , полученные в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $4\%C_2H_4+0,7\% CH_3OCH_2OCH_3$ (смесь 16). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

На зависимости периодов индукции (рис. 4.6.4) видно, что присутствие ДММ не меняет угол наклона кривой τ_{ind} , следовательно, эффективная энергия активации для смеси 16 составляет то же значение, что и для смеси этилена 1, однако периоды индукции в смеси $4\%C_2H_4+0,7\% CH_3OCH_2OCH_3$ ниже, химические причины данного эффекта будут обсуждаться ниже.

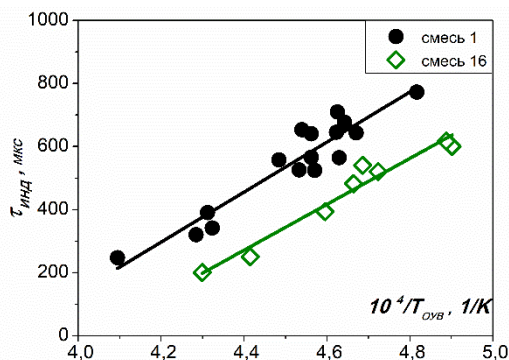


Рисунок 4.6.4 – Температурная зависимости периодов индукции появления конденсированной фазы в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $4\%C_2H_4+0,7\%CH_3OCH_2OCH_3$ (смесь 16). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

4.6.3 Температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц

На рисунке 4.6.5 представлены результаты измерений размеров углеродных наночастиц методом ЛИИ на временах 1,5 мс. Анализируя полученные зависимости видно, что размер углеродных наночастиц в смеси с ДММ несколько выше. Данный эффект связан с увеличением концентрации углерода в исследуемой смеси (смесь 1 – $5\%C_2H_4$, смесь 17 – $5\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_2OCH_3$).

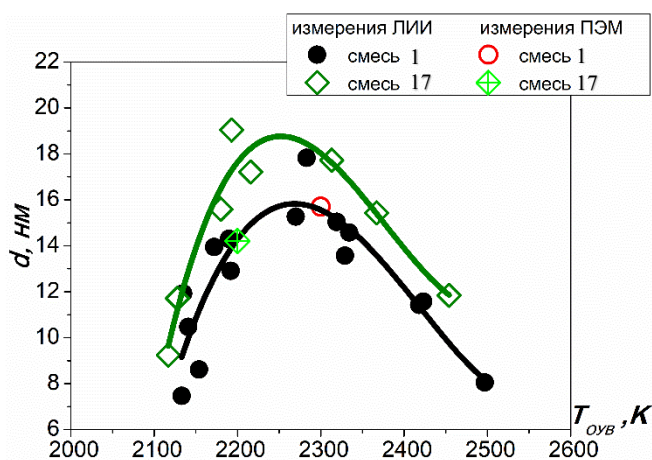


Рисунок 4.6.5 – Температурная зависимость размеров углеродных наночастиц, полученная смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $5\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_2OCH_3$ (смесь 17). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

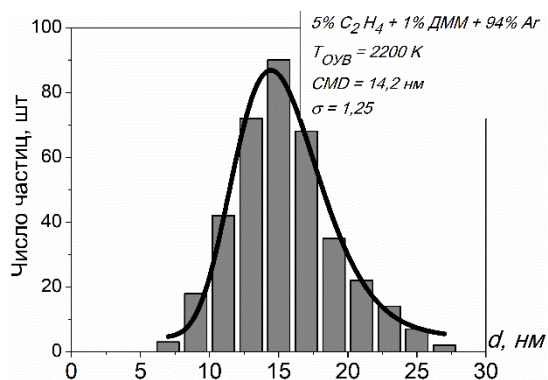


Рисунок 4.6.6 – Гистограммы распределения углеродных наночастиц по размерам, при анализе микрофотографий образца при пиролизе смеси $5\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_2OCH_3$.

4.6.4. Оценка тепловых эффектов и анализ путей протекания химических реакций образования ПАУ

Анализируя тепловые эффекты в смесях с добавками ТГФ (рис. 4.6.7), видно, что основной сдвиг температурных зависимостей (рис. 4.6.2) вызван разницей величины эндотермических эффектов в исследованных смесях.

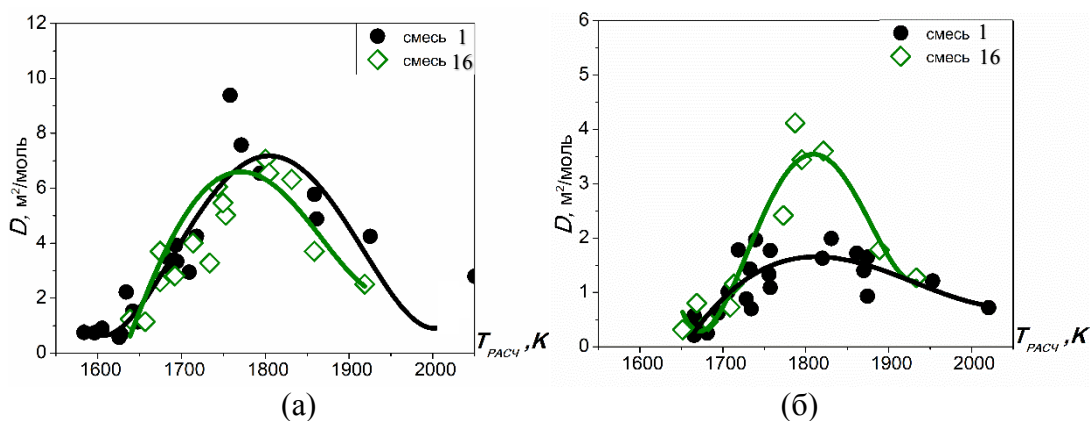


Рисунок 4.6.7 – Температурные зависимости оптической плотности на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б), построенные от T_{PACU} , при времени измерений 1 мс, полученные в смесях $5\%C_2H_4$ (смесь 1) и $4\%C_2H_4+0,7\%CH_3OCH_2OCH_3$ (смесь 16). Точки – экспериментальные данные, кривые – интерполяция экспериментальных данных.

На рисунке 4.6.8 зеленой кривой отображена оценка вклада углеродных наночастиц в поглощение на длине волны 405 нм при времени измерений 1 мс. Анализируя отношение полученных зависимостей видно, что их максимумы сдвинуты относительно друг друга на ~ 50 К, а вклад углеродных наночастиц при температуре, соответствующей максимум оптической плотности на длине волны 405 нм составляет 70%.

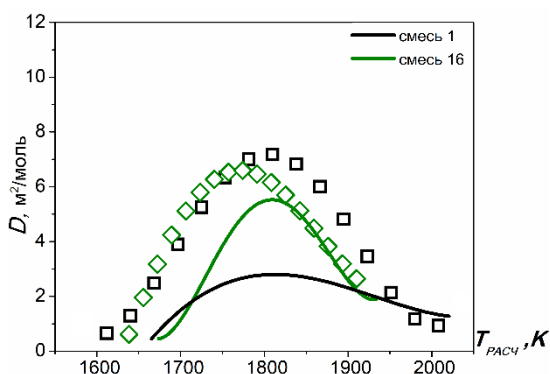


Рисунок 4.6.8 – Температурные зависимости оптической плотности, полученные в смесях 5% C_2H_4 и 4% $C_2H_4+0,7\% CH_3OCH_2OCH_3$, построенные от $T_{РАСЧ}$, при времени измерений 1 мс (точки – аппроксимация экспериментальных данных на 405 нм, линии – экстраполированные значения поглощения углеродными наночастицами).

В случае добавки ДММ, метил также является основным радикалом, являющимся причиной ускорения сажеобразования (R4.45, R4.46). Помимо наработки $C_2H_5/C_2H_6/C_3H_6$, в процессах распада ДММ (рис. 4.6.9, 4.6.10б) посредством метила образуется метан (R4.47-R4.50), который приводит к образованию этилена за счет реакции R4.51, что может являться причиной увеличения сажеобразования в смеси с данной добавкой.

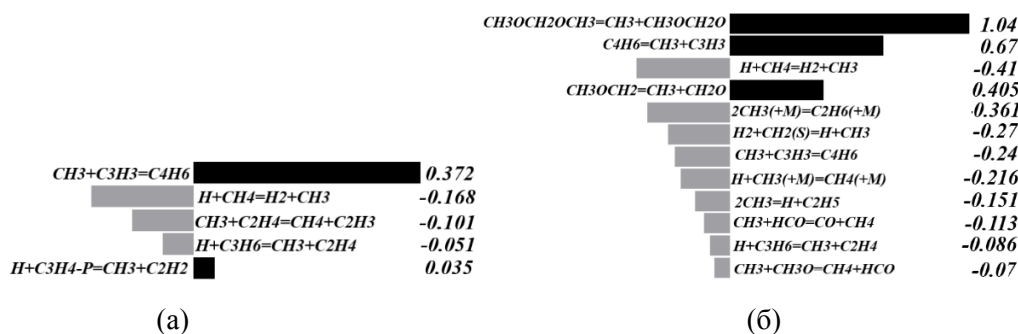
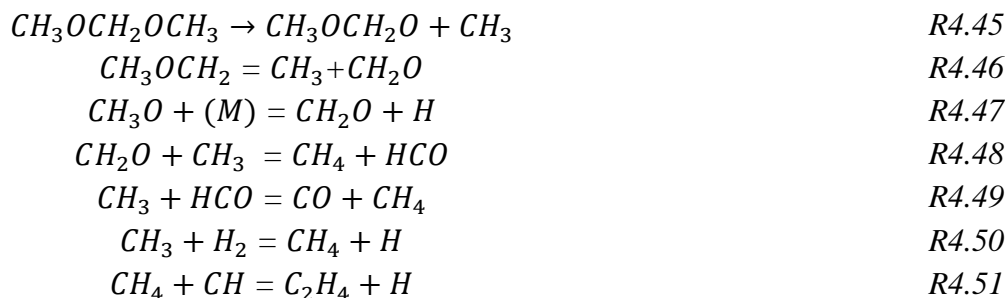


Рисунок 4.6.9 – Схема скоростей образования и расходования радикала CH_3 в смеси 5% C_2H_4 (а) и 4% $C_2H_4+0,7\% CH_3OCH_2OCH_3$ (б).

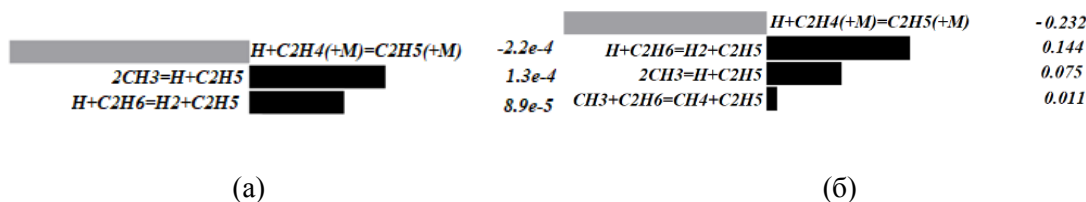


Рисунок 4.6.10 – Схемы скоростей образования и расходования радикала C_2H_5 в смеси 5% C_2H_4 (а) и 4% $C_2H_4+0,7\% CH_3OCH_2OCH_3$ (б).

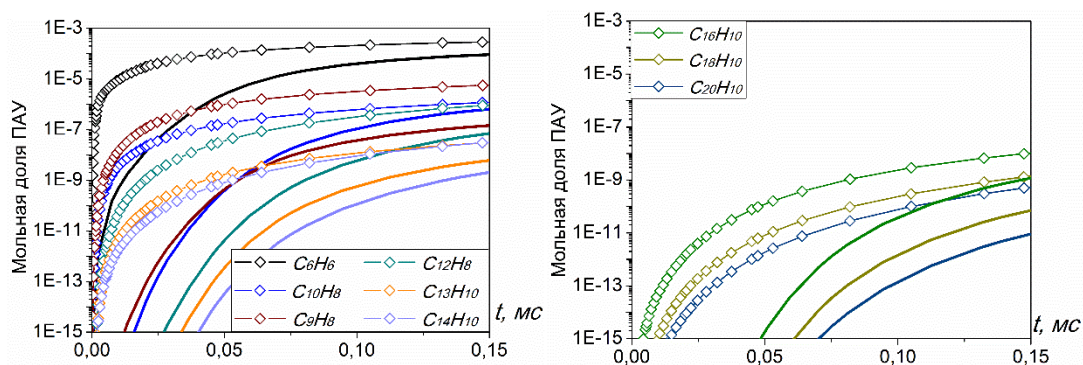


Рисунок 4.6.11 – Временные зависимости мольных долей основных ПАУ, образующихся при пиролизе смеси 5% C_2H_4 (кривые) и 4% C_2H_4 +0,7% $CH_3OCH_2OCH_3$ (кривые со значками), при $T_0 = 1700$ K.

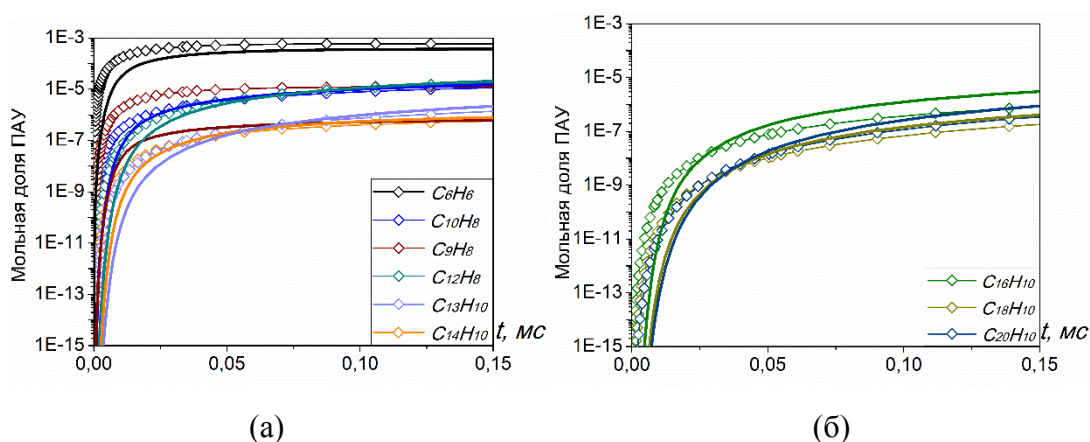


Рисунок 4.6.12 – Временные зависимости мольных долей основных ПАУ, образующихся при пиролизе смеси 5% C_2H_4 (кривые) и 4% C_2H_4 +0,7% $CH_3OCH_2OCH_3$ (кривые со значками), при $T_0 = 2100$ K.

Временная зависимость мольных долей основных молекул ПАУ показывает, что на начальных стадиях пиролиза ($T_0 = 1700$ K, рис. 4.6.11) ДММ ускоряет формирование ПАУ, что согласуется с полученными экспериментальными результатами измерений ЛИФ и экстинкции. При $T_0 = 2100$ K ДММ наиболее существенно увеличивает мольную долю C_9H_8 , дополнительный канал образования связан с реакцией R4.52-R4.53:



Количественно эффект увеличения образования C_9H_8 меньше, чем в случае добавки ДЭЭ. Данный эффект может быть связан с уменьшением концентрации этилена в смеси, и как следствие, снижением на начальных стадиях пиролиза пиковых концентрации молекул с C-C связью, лежащих в основе дальнейшего формирования ароматических колец. Ароматическая молекула C_8H_6O , как и в случае с добавкой ДМЭ, присутствует в смеси с добавкой ДММ в гораздо большем количестве, относительно смеси этилена, что, по-видимому, связано с химическим строением добавки.

Полученные температурные зависимости расчетного выхода крупных ПАУ (рис.4.6.13а) и условного выхода сажи (рис.4.6.13б) для времени 1 мс (зеленые кривые) не согласуются с полученными экспериментально зависимостями оптической плотности на 405 нм и 633 нм и прогнозируют снижение количества образующихся ПАУ и углеродных наночастиц к этому времени. Расчет условного выхода сажи для времени 1,5 мс (см. рисунок 4.6.13б – бирюзовая кривая) отражает данное увеличение, но завышает его относительно других добавок. Полученный эффект может свидетельствовать о том, что частицы, рассматриваемые в модели как начальные зародыши сажи, не описывают в полной мере тот ансамбль частиц, который выступает в этой роли в эксперименте.

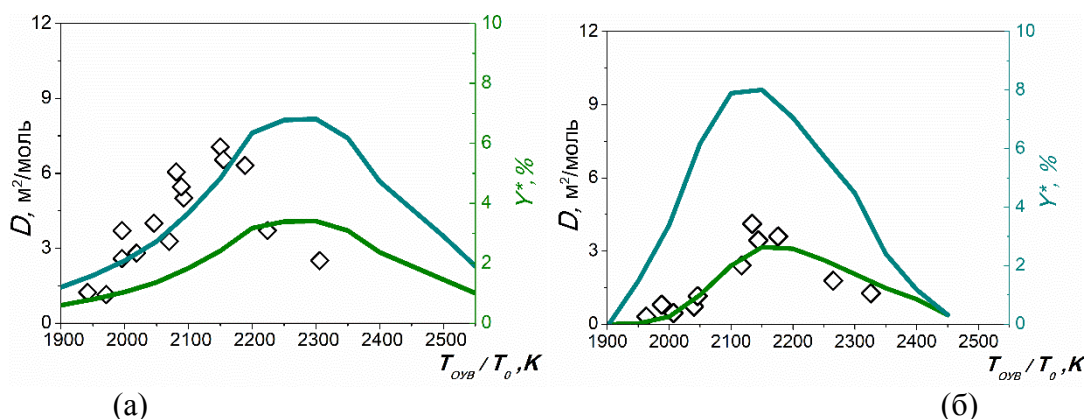


Рисунок 4.6.13 – Сопоставление температурных зависимостей оптической плотности на 405 нм (а) и 633 нм (б) и расчетного значения выхода крупных ПАУ (а) и сажи (б) в смеси 4% C_2H_4 +0,7% $CH_3OCH_2OCH_3$ (точки – экспериментально измеренная оптическая плотность смеси на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б) при времени измерений 1 мс, зеленые кривые – расчет на момент времени 1 мс, бирюзовые кривые – расчет на момент времени 1,5 мс).

Выводы о влиянии добавки диметоксиметана на сажеобразование при пиролизе этилена

В результате экспериментального исследования образования ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе смеси этилена с добавкой диметоксиметана были получены спектры ЛИФ ПАУ в диапазоне температур $T_{OVB} = 1685$ -2040 К, температурные зависимости оптической плотности смеси на 405 нм и 633 нм, а также размеров образующихся углеродных наночастиц. Присутствие ДММ в смеси привело к ускорению формирования крупных ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе этилена: были зарегистрированы спектры ЛИФ ПАУ в области больших длин волн, уровень оптической плотности смеси на 633 нм при времени измерений 1 мс увеличился относительно смеси этилена. Измерения лазерной экстинкции при времени 1,5 мс на 405 нм и 633 нм показывают, что добавка ДММ снижает уровни оптической плотности на 10%, а также сужает температурный диапазон формирования углеродных наночастиц. Периоды индукции появления конденсированной фазы углерода уменьшились в смеси с присутствием ДММ относительно смеси этилена, а эффективное значение энергии активации начальных реакций пиролиза не изменилось. Несмотря

на увеличение абсолютной концентрации углерода в смеси с добавкой ДММ ($5\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_2OCH_3$) при измерении размеров не было зарегистрировано их существенного увеличения. Анализ химических причин ускорения формирования углеродных наночастиц в смеси $4\%C_2H_4+0,7\%CH_3OCH_2OCH_3$ при помощи кинетического моделирования показал, что ДММ в ходе своего распада образует метильный радикал и метан, которые, в свою очередь, промотируют образование радикалов C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H_6 и этилена, участвующих в сажеобразовании. Результаты температурной зависимости расчетного выхода крупных ПАУ и сажи не описывают количественных тенденций оптической плотности на 405 нм и 633 нм.

Основные обобщения, выводы и заключения

В данной работе при помощи экспериментальных методов лазерно-индуцированной флюоресценции и инкандесценции, лазерной экстинкции и просвечивающей электронной микроскопии было проведено исследование процессов образования ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе этилена с добавками перспективных биотоплив: метанола, бутанола, фурана (Ф), тетрагидрофурана (ТГФ), диметилового (ДМЭ) и диэтилового (ДЭЭ) эфиров, диметоксиметана (ДММ). Были зарегистрированы спектры ЛИФ ПАУ разных классов, получены температурные зависимости оптических плотностей реагирующих газовых смесей и размеров образующихся углеродных наночастиц. При помощи численного моделирования было установлено, что при пиролизе исследуемых смесей имеют место существенные эндотермические эффекты, которые следует учитывать при построении температурных зависимостей оптических плотностей и размеров. Полученные спектры ЛИФ ПАУ в смесях с добавками свидетельствуют о прототировании образования более крупных ПАУ относительно смеси этилена. Присутствие в смесях биотопливных добавок приводит к сдвигу температурных зависимостей оптической плотности на 405 нм (рис. 4.7а), что свидетельствует об ускорении появления крупных молекул ПАУ. Измерения лазерной экстинкции на длине волны 633 нм при времени измерений 1 мс показывают, что выбранные добавки приводят к ускорению появления конденсированной фазы углерода (рис. 4.7б), однако, измерения при времени 1,5 мс показывают, что количественного эффекта нет (рис. 4.7в).

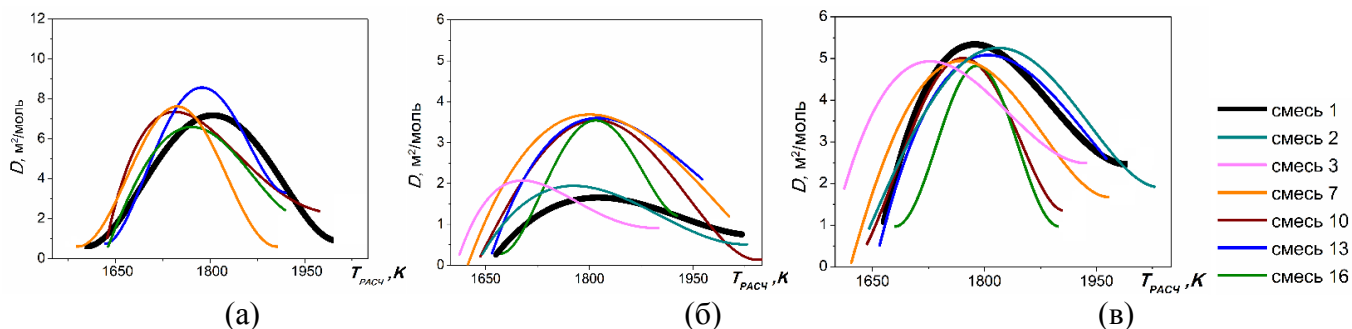


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости оптической плотности на 405 на (а) и 633 нм (б,в), построенные от $T_{расч}$ при времени измерений 1мс (а,б) и 1,5 мс (в) (черным – смесь 5% C_2H_4 , цветным – смеси с добавками: бирюзовый – бутанола, розовый – метанола, бордовый – ДМЭ, синий – ДЭЭ, зеленый – ДММ, оранжевый – ТГФ, кривые – аппроксимации наборов экспериментальных точек).

Измерения лазерной экстинкции на 633 нм при пиролизе биотоплив без этилена выявили их следующую склонность к сажеобразованию: наименьшая у спиртов метанола CH_3OH , бутанола C_4H_9OH и линейного эфира диметоксиметана $CH_3OCH_2OCH_3$, средняя у линейного диэтилового эфира $C_2H_5OC_2H_5$ и циклического эфира тетрагидрофурана C_4H_8O , высокая у циклического эфира фурана C_4H_4O .

Периоды индукции появления конденсированной фазы углерода в смесях с добавками уменьшились (рис. 4.8), угол наклона кривой в координатах Аррениуса не изменился относительно смеси этилена, а значит, добавки не оказали влияния на значение эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза смеси, значение которой для смеси $5\%C_2H_4$ составило 49 ± 8 кДж/моль.

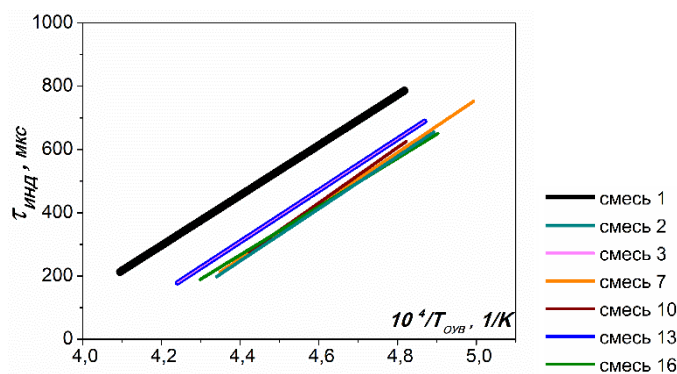


Рисунок 4.8 – Температурная зависимость периодов индукции появления конденсированной фазы в координатах Аррениуса (черным – смесь $5\%C_2H_4$, цветным – смеси с добавками: бирюзовый – бутанола, розовый – метанола, бордовый – ДМЭ, синий – ДЭЭ, зеленый – ДММ, оранжевый – ТГФ, кривые – аппроксимации наборов экспериментальных точек).

Измерение размеров образующихся углеродных наночастиц методом ЛИИ проводилось с увеличением абсолютной концентрации углерода в смесях с добавками, из-за чего абсолютные значения размеров незначительно увеличились (рис. 4.9). Размеры частиц находятся в диапазоне 7–20 нм.

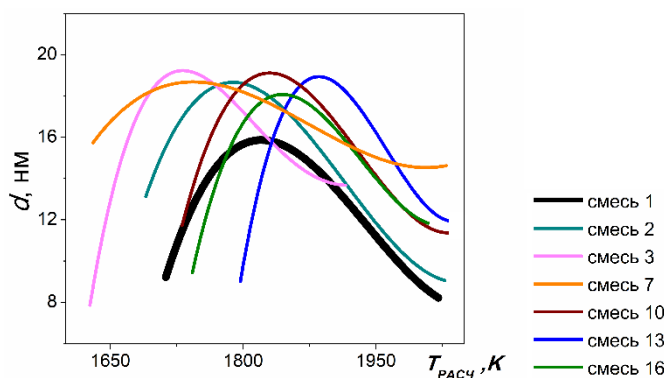


Рисунок 4.9 – Температурная зависимость размеров образующихся углеродных наночастиц, измеренных методом ЛИИ (черным – смесь $5\%C_2H_4$, цветным – смеси с добавками: бирюзовый – бутанола, розовый – метанола, бордовый – ДМЭ, синий – ДЭЭ, зеленый – ДММ, оранжевый – ТГФ, кривые – аппроксимации наборов экспериментальных точек).


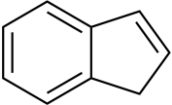
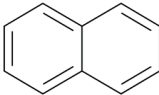

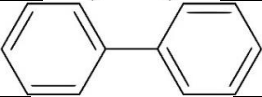
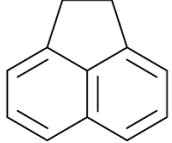
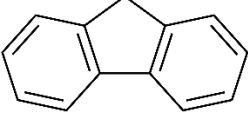
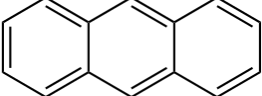
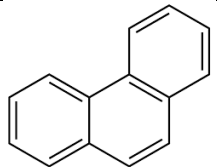
При помощи численного моделирования были установлены причины промотирования сажеобразования при пиролизе этилена выбранными биотопливными. Основной эффект в случае разных добавок заключался в следующем:

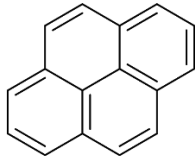
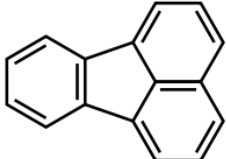
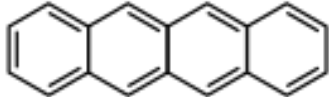
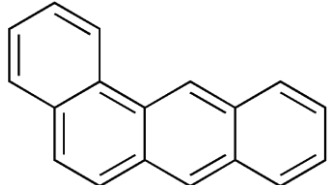
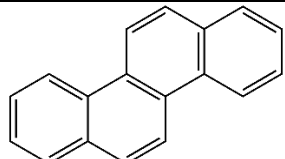
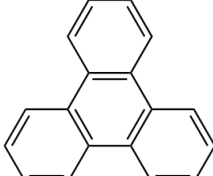
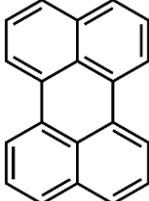
- ❖ метанол: образование радикала CH_3 , промотирующего распад этилена и формирование бензола;
- ❖ бутанол: образование радикала CH_3 , промотирующего распад этилена, радикала C_2H_5 , приводящего к дополнительным каналам образования этилена, и C_3H_7 , приводящего к образованию бензола;

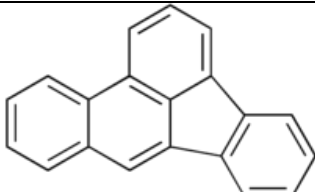
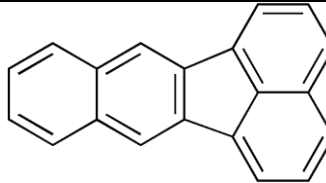
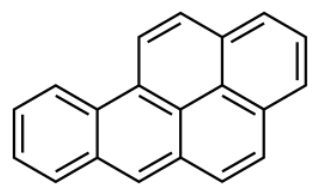
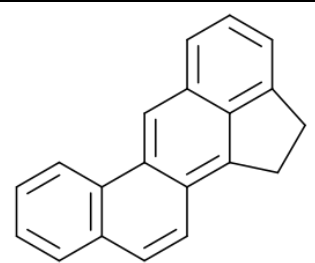
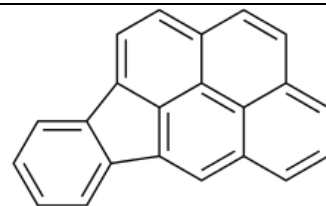
- ❖ тетрагидрофуран: образование радикала CH_3 , промотирующего распад этилена, и C_2H_2/C_3H_3 ускоряющих формирование бензола. ТГФ способствует образованию ПАУ, содержащих молекулы из 5-ти атомов углерода и имеющих в своем составе кислород.
- ❖ диметилловый эфир: образование радикала CH_3 , промотирующего распад этилена и формирование бензола. ДМЭ способствует образованию каналов роста дополнительных молекул ПАУ.
- ❖ диэтиловый эфир: образование радикала CH_3 , промотирующего распад этилена и формирование бензола, и радикала C_2H_5 , приводящего к дополнительным каналам образования этилена.
- ❖ диметоксиметан: образование радикала CH_3 , промотирующего распад этилена и формирование бензола.

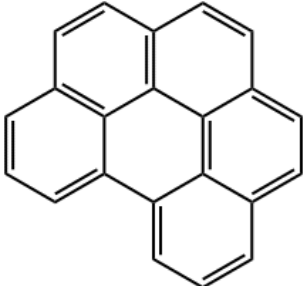
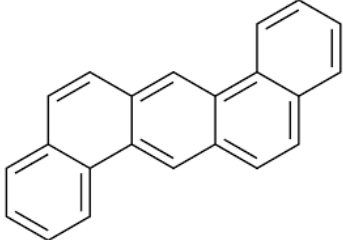
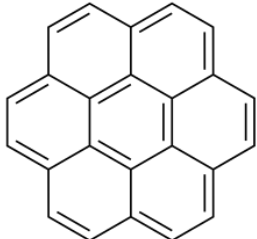
Современный кинетический механизм *CRECK* в совокупности с дискретным секционным подходом позволяют получать расчетные температурные зависимости выходов крупных ПАУ и сажи, согласующиеся с экспериментальными тенденциями процессов сажеобразования.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Классификация ПАУ

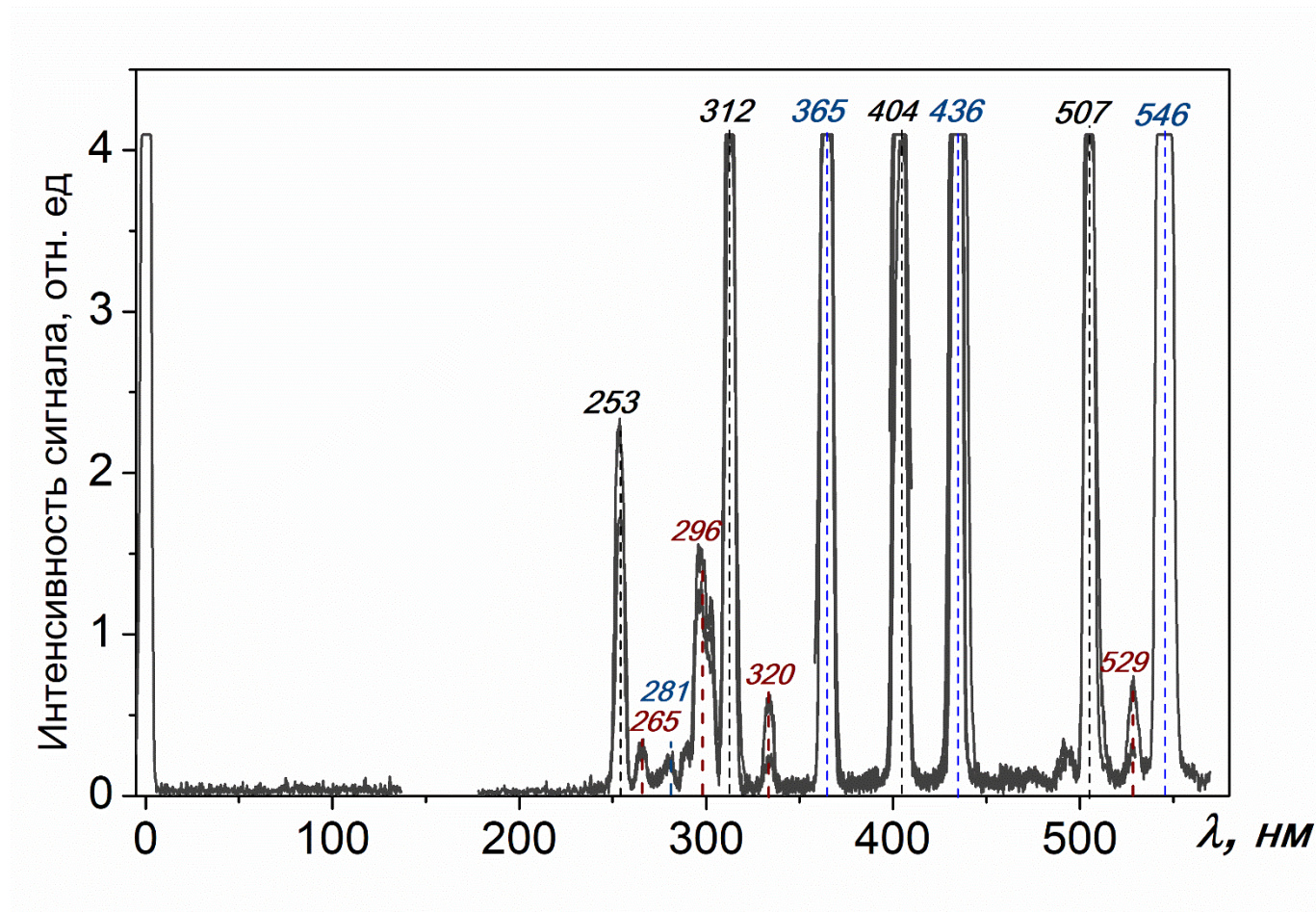
Название	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль	Структурная формула	Токсичность/канцерогенность
Бензол	C_6H_6	78		Высокотоксичен, особенно при пероральном приёме, сильный канцероген, мутаген, раздражитель (раздражает кожу, опасен для органов зрения).
Инден	C_9H_8	116		Токсичен, оказывает хроническое вредное воздействие
Нафталин	$C_{10}H_8$	128		Токсичен, канцерген
Аценафтилен	$C_{12}H_8$	152		Действует на кожу, слизистые оболочки, сильный фотомутаген
Бифенил	$C_{12}H_{10}$	154		Не канцероген
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	154		Действует на почки, печень
Флуорен	$C_{13}H_{10}$	166		Не канцероген
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	178		Не канцероген
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	178		Высокотоксичен, особенно при пероральном приёме, сильный канцероген, мутаген, раздражитель (раздражает кожу, опасен для органов зрения), вызывает лейкоцитоз, нарушения функции печени

Пирен	$C_{16}H_{10}$	202		Вызывает лейкоцитоз, нарушения функции печени, неканцерогенный
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	202		Не канцероген
Тетрацен	$C_{16}H_{10}$	202		Не канцероген
Бензантрацен	$C_{18}H_{12}$	228		Высокотоксичен, особенно при пероральном приёме, сильный канцероген, мутаген, раздражает кожу, опасен для органов зрения).
Хризен	$C_{18}H_{12}$	228		Токсичен, оказывает воздействие на водную среду
Трифенилен	$C_{18}H_{12}$	228		
Перилен	$C_{20}H_{12}$			Токсичен, оказывает воздействие на водную среду

Бензо[b]флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252		Сильноактивный канцероген.
Бензо[k]флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252		Сильноактивный канцероген.
Бензопирен	$C_{20}H_{12}$	252		Очень сильный канцероген, вызывает генетические нарушения и родовые дефекты, воздействует на процессы кровообращения, центральную нервную и мышечную системы.
Холатрен	$C_{20}H_{14}$	254		Высокотоксичен, обладает чрезвычайно сильной канцерогенной активностью.
Индено[1,2,3-c,d]пирен	$C_{22}H_{12}$	276		Токсичен.

Бензо[g,h,i]перилен	$C_{22}H_{12}$	276		Сильный фотомутаген.
Дибензо[a,h]антрацен	$C_{22}H_{14}$	278		Токсичен, обладает канцерогенными свойствами.
Коронен	$C_{24}H_{12}$	300		Слабоактивный канцероген.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Калибровка монохроматора



Спектральная калибровка монохроматора проводилась при помощи регистрации излучения от разрядной ртутной лампы: излучение от лампы, проходящее через исследовательское сечение УТ, собиралось с помощью линзы на входной щели монохроматора, который вырезал определенную часть спектра, после чего излучение приходило на матрицу камеры. Зная расположение спектральных линий ртути, была произведена спектральная калибровка диагностической системы монохроматор-оптическая камера.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] B. Moorthy, C. Chu, and D. J. Carlin, ‘Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Metabolism to Lung Cancer’, *Toxicol. Sci.*, vol. 145, no. 1, pp. 5–15, 2015, doi: 10.1093/toxsci/kfv040.
- [2] T. C. Bond *et al.* ‘Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment: Black carbon in the climate system’, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 118, no. 11, pp. 5380–5552, 2013, doi: 10.1002/jgrd.50171.
- [3] S. Nikraz, D. J. Phares, and H. Wang, ‘Mesoporous Titania Films Prepared by Flame Stabilized on a Rotating Surface: Application in Dye Sensitized Solar Cells’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 9, pp. 5342–5351, 2012, doi: 10.1021/jp2095533.
- [4] H. Richter and J. B. Howard, ‘Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways’, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 26, no. 4–6, pp. 565–608, 2000, doi: 10.1016/S0360-1285(00)00009-5.
- [5] K. O. Johansson *et al.* ‘Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth’, *Science*, vol. 361, no. 6406, pp. 997–1000, 2018, doi: 10.1126/science.aat3417.
- [6] A. D’Anna, ‘Combustion-formed nanoparticles’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, no. 1, pp. 593–613, 2009, doi: 10.1016/j.proci.2008.09.005.
- [7] E. Reizer, B. Viskolcz, and B. Fiser, ‘Formation and growth mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: A mini-review’, *Chemosphere*, vol. 291, p. 132793, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132793.
- [8] P. Desgroux, X. Mercier, and K. A. Thomson, ‘Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, no. 1, pp. 1713–1738, 2013, doi: 10.1016/j.proci.2012.09.004.
- [9] H. A. Michelsen, ‘Probing soot formation, chemical and physical evolution, and oxidation: A review of in situ diagnostic techniques and needs’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, no. 1, pp. 717–735, 2017, doi: 10.1016/j.proci.2016.08.027.
- [10] H. Richter and J. B. Howard, ‘Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways’, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 26, no. 4–6, pp. 565–608, 2000, doi: 10.1016/S0360-1285(00)00009-5.
- [11] H. Wang, ‘Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 1, pp. 41–67, 2011, doi: 10.1016/j.proci.2010.09.009.
- [12] J. T. Mckinnon and J. B. Howard, ‘The roles of pah and acetylene in soot nucleation and growth’, *Symp. Int. Combust.*, vol. 24, no. 1, pp. 965–971, 1992, doi: 10.1016/S0082-0784(06)80114-1.
- [13] M. Frenklach and S. J. Harris, ‘Aerosol dynamics modeling using the method of moments’, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 118, no. 1, pp. 252–261, 1987, doi: 10.1016/0021-9797(87)90454-1.
- [14] A. Violi *et al.* ‘A fully integrated kinetic monte carlo/molecular dynamics approach for the simulation of soot precursor growth’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 29, no. 2, pp. 2343–2349, 2002, doi: 10.1016/S1540-7489(02)80285-1.
- [15] C. Saggese *et al.* ‘Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame’, *Combust. Flame*, vol. 162, no. 9, pp. 3356–3369, 2015, doi: 10.1016/j.combustflame.2015.06.002.
- [16] M. Commodo *et al.* ‘On the early stages of soot formation: Molecular structure elucidation by high-resolution atomic force microscopy’, *Combust. Flame*, vol. 205, pp. 154–164, 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.03.042.
- [17] K. Gleason *et al.* ‘Small aromatic hydrocarbons control the onset of soot nucleation’, *Combust. Flame*, vol. 223, pp. 398–406, 2021, doi: 10.1016/j.combustflame.2020.08.029.
- [18] A. D’Anna *et al.* ‘Nano-organic carbon and soot particle measurements in a laminar ethylene diffusion flame’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 30, no. 1, pp. 1449–1456, 2005, doi: 10.1016/j.proci.2004.08.276.
- [19] B. Shukla, A. Miyoshi, and M. Koshi, ‘Role of methyl radicals in the growth of PAHs’, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 21, no. 4, pp. 534–544, 2010, doi: 10.1016/j.jasms.2009.12.019.
- [20] S. Ma *et al.* ‘Revisit laminar premixed ethylene flames at elevated pressures: A mass spectrometric and laminar flame propagation study’, *Combust. Flame*, vol. 230, p. 111422, 2021, doi: 10.1016/j.combustflame.2021.111422.
- [21] H. Liu *et al.* ‘Laser diagnostics and chemical kinetic analysis of PAHs and soot in co-flow partially premixed flames using diesel surrogate and oxygenated additives of n-butanol and DMF’, *Combust. Flame*, vol. 188, pp. 129–141, 2018, doi: 10.1016/j.combustflame.2017.09.025.

- [22] F. Ossler, T. Metz, and M. Aldén, ‘Picosecond laser-induced fluorescence from gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons at elevated temperatures. I. Cell measurements’, *Appl. Phys. B*, vol. 72, no. 4, pp. 465–478, 2001, doi: 10.1007/s003400100519.
- [23] S. Bejaoui *et al.* ‘Laser induced fluorescence spectroscopy of aromatic species produced in atmospheric sooting flames using UV and visible excitation wavelengths’, *Combust. Flame*, vol. 161, no. 10, pp. 2479–2491, 2014, doi: 10.1016/j.combustflame.2014.03.014.
- [24] P. Pepiotdesjardins *et al.* ‘Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels’, *Combust. Flame*, vol. 154, no. 1–2, pp. 191–205, 2008, doi: 10.1016/j.combustflame.2008.03.017.
- [25] K. L. McNesby *et al.* ‘Experimental and computational studies of oxidizer and fuel side addition of ethanol to opposed flow air/ethylene flames’, *Combust. Flame*, vol. 142, no. 4, pp. 413–427, 2005, doi: 10.1016/j.combustflame.2005.04.003.
- [26] A. Cuoci *et al.* ‘OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms’, *Comput. Phys. Commun.*, vol. 192, pp. 237–264, 2015, doi: 10.1016/j.cpc.2015.02.014.
- [27] E. Ranzi *et al.* ‘Reduced Kinetic Schemes of Complex Reaction Systems: Fossil and Biomass-Derived Transportation Fuels: reduced kinetic schemes of complex reaction systems’, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 46, no. 9, pp. 512–542, 2014, doi: 10.1002/kin.20867.
- [28] W. Pejpichestakul *et al.* ‘Examination of a soot model in premixed laminar flames at fuel-rich conditions’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 37, no. 1, pp. 1013–1021, 2019, doi: 10.1016/j.proci.2018.06.104.
- [29] K. Yasunaga *et al.* ‘Detailed chemical kinetic mechanisms of ethyl methyl, methyl tert-butyl and ethyl tert-butyl ethers: The importance of uni-molecular elimination reactions’, *Combust. Flame*, vol. 158, no. 6, pp. 1032–1036, 2011, doi: 10.1016/j.combustflame.2010.10.012.
- [30] L. Marrodán *et al.* ‘High Pressure Oxidation of Dimethoxymethane’, *Energy Fuels*, vol. 29, no. 5, pp. 3507–3517, 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00459.
- [31] M. Pelucchi *et al.* ‘Relative Reactivity of Oxygenated Fuels: Alcohols, Aldehydes, Ketones, and Methyl Esters’, *Energy Fuels*, vol. 30, no. 10, pp. 8665–8679, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01171.
- [32] H. Xu *et al.* ‘Fuel injector deposits in direct-injection spark-ignition engines’, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 50, pp. 63–80, 2015, doi: 10.1016/j.pecs.2015.02.002.
- [33] L. Long *et al.* ‘Coking and gas products behavior of supercritical n-decane over NiO nanoparticle/nanosheets modified HZSM-5’, *Energy*, vol. 192, p. 116540, 2020, doi: 10.1016/j.energy.2019.116540.
- [34] J. Schwartz, F. Laden, and A. Zanutti, ‘The concentration-response relation between PM(2.5) and daily deaths’, *Environ. Health Perspect.*, vol. 110, no. 10, pp. 1025–1029, 2002, doi: 10.1289/ehp.021101025.
- [35] M. E. Mueller, G. Blanquart, and H. Pitsch, ‘Hybrid Method of Moments for modeling soot formation and growth’, *Combust. Flame*, vol. 156, no. 6, pp. 1143–1155, 2009, doi: 10.1016/j.combustflame.2009.01.025.
- [36] E. K. Y. Yapp *et al.*, ‘Numerical simulation and parametric sensitivity study of particle size distributions in a burner-stabilised stagnation flame’, *Combust. Flame*, vol. 162, no. 6, pp. 2569–2581, 2015, doi: 10.1016/j.combustflame.2015.03.006.
- [37] A. Veshkini *et al.* ‘Application of PAH-condensation reversibility in modeling soot growth in laminar premixed and nonpremixed flames’, *Combust. Flame*, vol. 167, pp. 335–352, 2016, doi: 10.1016/j.combustflame.2016.02.024.
- [38] C. S. McEnally *et al.* ‘Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap’, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 32, no. 3, pp. 247–294, 2006, doi: 10.1016/j.pecs.2005.11.003.
- [39] L. Xu, Y. Wang, and D. Liu, ‘Effects of oxygenated biofuel additives on soot formation: A comprehensive review of laboratory-scale studies’, *Fuel*, vol. 313, p. 122635, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122635.
- [40] V. Markova, S. Devyanin. ‘Assessment of Ecological Safety of Power Plants with Diesel Engines’, *Saf. Technosphere*, vol. 3, no. 2, pp. 23–32, 2014, doi: 10.12737/3668.
- [41] L. Keith and W. Telliard, ‘ES&T Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view’, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 4, pp. 416–423, 1979, doi: 10.1021/es60152a601.
- [42] L. H. Keith, ‘The Source of U.S. EPA’s Sixteen PAH Priority Pollutants’, *Polycycl. Aromat. Compd.*, vol. 35, no. 2–4, pp. 147–160, 2015, doi: 10.1080/10406638.2014.892886.
- [43] V. Samburova, B. Zielinska, and A. Khlystov, ‘Do 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Represent PAH Air Toxicity?’, *Toxics*, vol. 5, no. 3, p. 17, 2017, doi: 10.3390/toxics5030017.
- [44] N. Ramirez *et al.* ‘Risk Assessment Related to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Gas and Particle Phases near Industrial Sites’, *Environ. Health Perspect.*, vol. 119, no. 8, pp. 1110–1116, 2011, doi: 10.1289/ehp.1002855.

- [45] H. Shen *et al.* ‘Global Atmospheric Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from 1960 to 2008 and Future Predictions’, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 12, pp. 6415–6424, 2013, doi: 10.1021/es400857z.
- [46] V. Chernov *et al.* ‘Soot formation with C1 and C2 fuels using an improved chemical mechanism for PAH growth’, *Combust. Flame*, vol. 161, no. 2, pp. 592–601, 2014, doi: 10.1016/j.combustflame.2013.09.017.
- [47] L. Pozzoli *et al.* ‘Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. I: monitoring and sources’, *Ann. Chim.*, vol. 94, no. 12, pp. 17–33, 2004, doi: 10.1002/adic.200490002.
- [48] K. Hayakawa, N. Tang, and A. Toriba, ‘Recent analytical methods for atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives: Polycyclic aromatic hydrocarbons’, *Biomed. Chromatogr.*, vol. 31, no. 1, p. e3862, 2017, doi: 10.1002/bmc.3862.
- [49] H. Richter *et al.* ‘Large Scale Combustion Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Characterization’, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 11, pp. 6065–6074, 2008, doi: 10.1166/jnn.2008.SW07.
- [50] J. N. Bradley and G. B. Kistiakowsky, ‘Shock Wave Studies by Mass Spectrometry. II. Polymerization and Oxidation of Acetylene’, *J. Chem. Phys.*, vol. 35, no. 1, pp. 264–270, 1961, doi: 10.1063/1.1731898.
- [51] J. A. Miller and C. F. Melius, ‘Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels’, *Combust. Flame*, vol. 91, no. 1, pp. 21–39, 1992, doi: 10.1016/0010-2180(92)90124-8.
- [52] M. Frenklach *et al.* ‘Mechanism of Soot Formation in Acetylene-Oxygen Mixtures’, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 1–3, pp. 79–115, 1986, doi: 10.1080/00102208608923927.
- [53] V. D. Knyazev, ‘Computational Study of the Reactions of H Atoms with Chlorinated Alkanes. Isodesmic Reactions for Transition States’, *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, no. 47, pp. 11603–11615, 2002, doi: 10.1021/jp026313t.
- [54] M. Frenklach *et al.* ‘Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene’, *Symp. Int. Combust.*, vol. 20, no. 1, pp. 887–901, 1985, doi: 10.1016/S0082-0784(85)80578-6.
- [55] M. Frenklach, R. I. Singh, and A. M. Mebel, ‘On the low-temperature limit of HACA’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 37, no. 1, pp. 969–976, 2019, doi: 10.1016/j.proci.2018.05.068.
- [56] K. Siegmann and K. Sattler, ‘Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames’, *J. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 2, pp. 698–709, 2000, doi: 10.1063/1.480648.
- [57] P. Liu *et al.* ‘Computational study of polycyclic aromatic hydrocarbons growth by vinylacetylene addition’, *Combust. Flame*, vol. 202, pp. 276–291, 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.01.023.
- [58] B. Shukla *et al.* ‘Role of Phenyl Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons’, *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 11, pp. 2362–2369, 2008, doi: 10.1021/jp7098398.
- [59] B. Shukla and M. Koshi, ‘A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 10, p. 2427, 2010, doi: 10.1039/b919644g.
- [60] A. Raj *et al.* ‘PAH Growth Initiated by Propargyl Addition: Mechanism Development and Computational Kinetics’, *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 16, pp. 2865–2885, 2014, doi: 10.1021/jp410704b.
- [61] S. Sinha, R. K. Rahman, and A. Raj, ‘On the role of resonantly stabilized radicals in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation: pyrene and fluoranthene formation from benzyl–indenyl addition’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 29, pp. 19262–19278, 2017, doi: 10.1039/C7CP02539D.
- [62] A. Raj *et al.* ‘A reaction mechanism for gasoline surrogate fuels for large polycyclic aromatic hydrocarbons’, *Combust. Flame*, vol. 159, no. 2, pp. 500–515, 2012, doi: 10.1016/j.combustflame.2011.08.011.
- [63] H. Böhm, H. Jander, and D. Tanke, ‘PAH growth and soot formation in the pyrolysis of acetylene and benzene at high temperatures and pressures: Modeling and experiment’, *Symp. Int. Combust.*, vol. 27, no. 1, pp. 1605–1612, 1998, doi: 10.1016/S0082-0784(98)80570-5.
- [64] A. Violi, A. D’Anna, and A. D’Alessio, ‘Modeling of particulate formation in combustion and pyrolysis’, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, no. 15–16, pp. 3433–3442, 1999, doi: 10.1016/S0009-2509(98)00460-6.
- [65] D. S. N. Parker *et al.* ‘Unexpected Chemistry from the Reaction of Naphthyl and Acetylene at Combustion-Like Temperatures’, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no. 18, pp. 5421–5424, 2015, doi: 10.1002/anie.201411987.
- [66] P. Liu *et al.* ‘The site effect on PAHs formation in HACA-based mass growth process’, *Combust. Flame*, vol. 199, pp. 54–68, 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2018.10.010.
- [67] R. Singh and L. P. Singh, ‘Growth and Decay Behaviour of a Sawtooth Profile in Non-Ideal Gas’, *Int. J. Appl. Comput. Math.*, vol. 2, no. 2, pp. 203–212, 2016, doi: 10.1007/s40819-015-0055-5.
- [68] J. D. Bittner and J. B. Howard, ‘Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame’, *Symp. Int. Combust.*, vol. 18, no. 1, pp. 1105–1116, 1981, doi: 10.1016/S0082-0784(81)80115-4.
- [69] A. M. Mebel *et al.* ‘Temperature- and pressure-dependent rate coefficients for the HACA pathways from benzene to naphthalene’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, no. 1, pp. 919–926, 2017, doi: 10.1016/j.proci.2016.07.013.

- [70] V. V. Kislov *et al.* ‘Hydrogen Abstraction Acetylene Addition and Diels–Alder Mechanisms of PAH Formation: A Detailed Study Using First Principles Calculations’, *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 1, no. 5, pp. 908–924, 2005, doi: 10.1021/ct0500491.
- [71] B. Shukla and M. Koshi, ‘A novel route for PAH growth in HACA based mechanisms’, *Combust. Flame*, vol. 159, no. 12, pp. 3589–3596, 2012, doi: 10.1016/j.combustflame.2012.08.007.
- [72] H. I. Abdel-Shafy and M. S. M. Mansour, ‘A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation’, *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 1, pp. 107–123, 2016, doi: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011.
- [73] E. Georganta *et al.* ‘Growth of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by methyl radicals: Pyrene formation from phenanthrene’, *Combust. Flame*, vol. 185, pp. 129–141, 2017, doi: 10.1016/j.combustflame.2017.07.011.
- [74] L. Zhao *et al.*, ‘Gas-phase synthesis of benzene via the propargyl radical self-reaction’, *Sci. Adv.*, vol. 7, no. 21, p. eabf0360, 2021, doi: 10.1126/sciadv.abf0360.
- [75] A. D’Anna, ‘Aromatic formation pathways in non-premixed methane flames’, *Combust. Flame*, vol. 132, no. 4, pp. 715–722, 2003, doi: 10.1016/S0010-2180(02)00522-9.
- [76] C. Cavallotti and D. Polino, ‘On the kinetics of the C₅H₅+C₅H₅ reaction’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, no. 1, pp. 557–564, 2013, doi: 10.1016/j.proci.2012.05.097.
- [77] M. Frenklach and H. Wang, ‘Detailed modeling of soot particle nucleation and growth’, *Symp. Int. Combust.*, vol. 23, no. 1, pp. 1559–1566, 1991, doi: 10.1016/S0082-0784(06)80426-1.
- [78] R. A. Dobbins, ‘Hydrocarbon Nanoparticles Formed in Flames and Diesel Engines’, *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 41, no. 5, pp. 485–496, 2007, doi: 10.1080/02786820701225820.
- [79] W. Bartok and A. F. Sarofim, *Fossil Fuel Combustion - A Source Book*. A Wiley-Interscience Publication, 1991. [Online]. Available: <https://books.google.ru/books?id=7FzzswEACAAJ>
- [80] H. W. Kroto *et al.* ‘C₆₀: Buckminsterfullerene’, *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, 1985, doi: 10.1038/318162a0.
- [81] M. R. Kholghy, G. A. Kelesidis, and S. E. Pratsinis, ‘Reactive polycyclic aromatic hydrocarbon dimerization drives soot nucleation’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 16, pp. 10926–10938, 2018, doi: 10.1039/C7CP07803J.
- [82] Q. L. Zhang *et al.* ‘Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot’, *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 4, pp. 525–528, 1986, doi: 10.1021/j100276a001.
- [83] K.-H. Homann, ‘Fullerenes and Soot Formation - New Pathways to Large Particles in Flames’, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, no. 18, pp. 2434–2451, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19981002)37:18<2434::AID-ANIE2434>3.0.CO;2-L.
- [84] M. M. Maricq, ‘Size and charge of soot particles in rich premixed ethylene flames’, *Combust. Flame*, vol. 137, no. 3, pp. 340–350, 2004, doi: 10.1016/j.combustflame.2004.01.013.
- [85] C. A. Echavarría *et al.* ‘Modeling and measurements of size distributions in premixed ethylene and benzene flames’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, no. 1, pp. 705–711, 2009, doi: 10.1016/j.proci.2008.06.172.
- [86] J. Camacho *et al.* ‘Mobility size and mass of nascent soot particles in a benchmark premixed ethylene flame’, *Combust. Flame*, vol. 162, no. 10, pp. 3810–3822, 2015, doi: 10.1016/j.combustflame.2015.07.018.
- [87] S. E. Stein and A. Fahr, ‘High-temperature stabilities of hydrocarbons’, *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no. 17, pp. 3714–3725, 1985, doi: 10.1021/j100263a027.
- [88] J. Appel, H. Bockhorn, and M. Frenklach, ‘Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons’, *Combust. Flame*, vol. 121, no. 1–2, pp. 122–136, 2000, doi: 10.1016/S0010-2180(99)00135-2.
- [89] J. Singh *et al.* ‘Numerical simulation and sensitivity analysis of detailed soot particle size distribution in laminar premixed ethylene flames’, *Combust. Flame*, vol. 145, no. 1–2, pp. 117–127, 2006, doi: 10.1016/j.combustflame.2005.11.003.
- [90] A. D’Anna and J. H. Kent, ‘A model of particulate and species formation applied to laminar, nonpremixed flames for three aliphatic-hydrocarbon fuels’, *Combust. Flame*, vol. 152, no. 4, pp. 573–587, 2008, doi: 10.1016/j.combustflame.2007.08.003.
- [91] T. S. Totton, A. J. Misquitta, and M. Kraft, ‘A quantitative study of the clustering of polycyclic aromatic hydrocarbons at high temperatures’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 12, p. 4081, 2012, doi: 10.1039/c2cp23008a.
- [92] P. Elvati and A. Violi, ‘Thermodynamics of poly-aromatic hydrocarbon clustering and the effects of substituted aliphatic chains’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, no. 1, pp. 1837–1843, 2013, doi: 10.1016/j.proci.2012.07.030.
- [93] K. O. Johansson *et al.*, ‘Radical–radical reactions, pyrene nucleation, and incipient soot formation in combustion’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, no. 1, pp. 799–806, 2017, doi: 10.1016/j.proci.2016.07.130.

- [94] J. W. Martin *et al.* ‘The Polarization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Curved by Pentagon Incorporation: The Role of the Flexoelectric Dipole’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 48, pp. 27154–27163, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b09044.
- [95] M. Sirignano *et al.* ‘Detection of aromatic hydrocarbons and incipient particles in an opposed-flow flame of ethylene by spectral and time-resolved laser induced emission spectroscopy’, *Combust. Flame*, vol. 159, no. 4, pp. 1663–1669, 2012, doi: 10.1016/j.combustflame.2011.11.005.
- [96] S.-H. Chung and A. Violi, ‘Peri-condensed aromatics with aliphatic chains as key intermediates for the nucleation of aromatic hydrocarbons’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 1, pp. 693–700, 2011, doi: 10.1016/j.proci.2010.06.038.
- [97] F. Schulz *et al.* ‘Insights into incipient soot formation by atomic force microscopy’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 37, no. 1, pp. 885–892, 2019, doi: 10.1016/j.proci.2018.06.100.
- [98] M. Frenklach, A. S. Semenikhin, and A. M. Mebel, ‘On the Mechanism of Soot Nucleation. III. The Fate and Facility of the E-Bridge’, *J. Phys. Chem. A*, vol. 125, no. 31, pp. 6789–6795, 2021, doi: 10.1021/acs.jpca.1c04936.
- [99] J. H. Miller *et al.* ‘Calculations of the dimerization of aromatic hydrocarbons: Implications for soot formation’, *Symp. Int. Combust.*, vol. 20, no. 1, pp. 1139–1147, 1985, doi: 10.1016/S0082-0784(85)80604-4.
- [100] H. A. Michelsen *et al.*, ‘A Review of Terminology Used to Describe Soot Formation and Evolution under Combustion and Pyrolytic Conditions’, *ACS Nano*, vol. 14, no. 10, pp. 12470–12490, 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c06226.
- [101] M. Frenklach, ‘Reaction mechanism of soot formation in flames’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 11, pp. 2028–2037, 2002, doi: 10.1039/b110045a.
- [102] J. Y. Hwang and S. H. Chung, ‘Growth of soot particles in counterflow diffusion flames of ethylene’, *Combust. Flame*, vol. 125, no. 1–2, pp. 752–762, 2001, doi: 10.1016/S0010-2180(00)00234-0.
- [103] B. R. Stanmore, J. F. Brilhac, and P. Gilot, ‘The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models’, *Carbon*, vol. 39, no. 15, pp. 2247–2268, 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(01)00109-9.
- [104] H. Ghiassi, I. C. Jaramillo, and J. S. Lighty, ‘Kinetics of Soot Oxidation by Molecular Oxygen in a Premixed Flame’, *Energy Fuels*, vol. 30, no. 4, pp. 3463–3472, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02942.
- [105] O. P. Korobeinichev *et al.* ‘A study of low-pressure premixed ethylene flame with and without ethanol using photoionization mass spectrometry and modeling’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 1, pp. 569–576, 2011, doi: 10.1016/j.proci.2010.07.066.
- [106] N. E. Sánchez *et al.* ‘Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) and Soot Formation in the Pyrolysis of Acetylene and Ethylene: Effect of the Reaction Temperature’, *Energy Fuels*, vol. 26, no. 8, pp. 4823–4829, 2012, doi: 10.1021/ef300749q.
- [107] K. Norinaga *et al.* ‘Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry’, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 86, no. 1, pp. 148–160, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2009.05.001.
- [108] J. Wu *et al.* ‘Reduction of pah and soot in premixed ethylene-air flames by addition of dimethyl ether’, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 178, no. 5, pp. 837–863, 2006, doi: 10.1080/00102200500269942.
- [109] K. O. Johansson *et al.* ‘Soot precursor formation and limitations of the stabilomer grid’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, no. 2, pp. 1819–1826, 2015, doi: 10.1016/j.proci.2014.05.033.
- [110] Y. Wang and S. H. Chung, ‘Soot formation in laminar counterflow flames’, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 74, pp. 152–238, 2019, doi: 10.1016/j.pecs.2019.05.003.
- [111] S. De Iuliis *et al.* ‘Scattering/extinction measurements of soot formation in a shock tube’, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 32, no. 7, pp. 1354–1362, 2008, doi: 10.1016/j.expthermflusci.2007.11.008.
- [112] G. L. Agafonov *et al.* ‘Soot formation during the pyrolysis and oxidation of acetylene and ethylene in shock waves’, *Kinet. Catal.*, vol. 56, no. 1, pp. 12–30, 2015, doi: 10.1134/S0023158415010012.
- [113] B. Ma *et al.*, ‘Multiple combustion modes existing in the engine operating in diesel methanol dual fuel’, *Energy*, vol. 234, p. 121285, Nov. 2021, 10.1016/j.energy.2021.121285.
- [114] A. K. Agarwal, A. P. Singh, and R. K. Maurya, ‘Evolution, challenges and path forward for low temperature combustion engines’, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 61, pp. 1–56, 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2017.02.001.
- [115] Y. Tashiro *et al.* ‘Removal of soot in diesel exhaust gases by a combination of DC corona discharge and oil bath’, in *IEEE Conference Record - Abstracts. 2002 IEEE International Conference on Plasma Science (Cat. No.02CH37340)*, Banff, Alta., Canada: IEEE, 2002, p. 330. doi: 10.1109/PLASMA.2002.1030667.
- [116] D. Fino *et al.* ‘A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors’, *Appl. Catal. Gen.*, vol. 509, pp. 75–96, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2015.10.016.

- [117] J. B. Howard and W. J. Kausch, 'Soot control by fuel additives', *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 263–276, 1980, doi: 10.1016/0360-1285(80)90018-0.
- [118] S. Bazhenov *et al.* 'Key challenges for the development of the hydrogen industry in the Russian Federation', *Sustain. Energy Technol. Assess.*, vol. 54, p. 102867, 2022, doi: 10.1016/j.seta.2022.102867.
- [119] S. J. Malode *et al.* 'Recent advances and viability in biofuel production', *Energy Convers. Manag.*, vol. X, no. 10, p. 100070, 2021, doi: 10.1016/j.ecmx.2020.100070.
- [120] K. Tokimatsu, R. Yasuoka, and M. Nishio, 'Global zero emissions scenarios: The role of biomass energy with carbon capture and storage by forested land use', *Appl. Energy*, vol. 185, pp. 1899–1906, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.11.077.
- [121] T. Larsson, S. K. Mahendar, A. Christiansen-Erlandsson, and U. Olofsson, 'The Effect of Pure Oxygenated Biofuels on Efficiency and Emissions in a Gasoline Optimised DISI Engine', *Energies*, vol. 14, no. 13, p. 3908, 2021, doi: 10.3390/en14133908.
- [122] J. Xue, T. E. Grift, and A. C. Hansen, 'Effect of biodiesel on engine performances and emissions', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 2, pp. 1098–1116, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.11.016.
- [123] G. Wu, J. C. Ge, and N. J. Choi, 'A Comprehensive Review of the Application Characteristics of Biodiesel Blends in Diesel Engines', *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 22, p. 8015, 2020, doi: 10.3390/app10228015.
- [124] M. Das *et al.* 'An experimental study on the combustion, performance and emission characteristics of a diesel engine fuelled with diesel-castor oil biodiesel blends', *Renew. Energy*, vol. 119, pp. 174–184, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.12.014.
- [125] X. Wang *et al.* 'Diesel engine gaseous and particle emissions fueled with diesel–oxygenate blends', *Fuel*, vol. 94, pp. 317–323, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.09.016.
- [126] E. Sadeghinezhad *et al.*, 'A comprehensive literature review of bio-fuel performance in internal combustion engine and relevant costs involvement', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 30, pp. 29–44, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.09.022.
- [127] D. D. Das *et al.* 'Measuring and predicting sooting tendencies of oxygenates, alkanes, alkenes, cycloalkanes, and aromatics on a unified scale', *Combust. Flame*, vol. 190, pp. 349–364, 2018, doi: 10.1016/j.combustflame.2017.12.005.
- [128] R. Lemaire, G. Le Corre, and M. Nakouri, 'Predicting the propensity to soot of hydrocarbons and oxygenated molecules by means of structural group contribution factors derived from the processing of unified sooting indexes', *Fuel*, vol. 302, p. 121104, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121104.
- [129] E. J. Barrientos, M. Lapuerta, and A. L. Boehman, 'Group additivity in soot formation for the example of C-5 oxygenated hydrocarbon fuels', *Combust. Flame*, vol. 160, no. 8, pp. 1484–1498, 2013, doi: 10.1016/j.combustflame.2013.02.024.
- [130] S. Imtenan *et al.*, 'Impact of oxygenated additives to palm and jatropha biodiesel blends in the context of performance and emissions characteristics of a light-duty diesel engine', *Energy Convers. Manag.*, vol. 83, pp. 149–158, 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.03.052.
- [131] Q. B. Doan *et al.* 'Performance and Emission Characteristics of Diesel Engine Using Ether Additives: A Review', *Int. J. Renew. Energy Dev.*, vol. 11, no. 1, pp. 255–274, 2022, doi: 10.14710/ijred.2022.42522.
- [132] S. S. Yoon, D. H. Anh, and S. H. Chung, 'Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane, and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation', *Combust. Flame*, vol. 154, no. 3, pp. 368–377, 2008, doi: 10.1016/j.combustflame.2008.04.019.
- [133] E. Svensson *et al.* 'Potential Levels of Soot, NO_x, HC and CO for Methanol Combustion', presented at the SAE 2016 World Congress and Exhibition, 2016, pp. 2016-01–0887. doi: 10.4271/2016-01-0887.
- [134] M. Zhou *et al.* 'Sooting characteristics of partially-premixed flames of ethanol and ethylene mixtures: Unravelling the opposing effects of ethanol addition on soot formation in non-premixed and premixed flames', *Fuel*, vol. 291, p. 120089, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.120089.
- [135] S. Liu *et al.* 'Study of spark ignition engine fueled with methanol/gasoline fuel blends', *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, no. 11–12, pp. 1904–1910, 2007, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2006.12.024.
- [136] J. B. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*, Second edition. New York: McGraw-Hill Education, 2018.
- [137] J. Hou *et al.* 'A Modeling Study of the Effects of Butanol Addition on Aromatic Species in Premixed Butane Flames', presented at the SAE 2016 World Congress and Exhibition, 2016, pp. 2016-01–0574. doi: 10.4271/2016-01-0574.
- [138] I. Frenzel, H. Krause, and D. Trimis, 'Study on the influence of ethanol and butanol addition on soot formation in iso-octane flames', *Energy Procedia*, vol. 120, pp. 721–728, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.07.203.

- [139] M.B. Vinod *et al.* 'Butanol and pentanol: The promising biofuels for CI engines – A review', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 78, pp. 1068–1088, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.038.
- [140] H. A. Alalwan *et al.* 'Promising evolution of biofuel generations. Subject review', *Renew. Energy Focus*, vol. 28, pp. 127–139, 2019, doi: 10.1016/j.ref.2018.12.006.
- [141] T. A. Semelsberger, R. L. Borup, and H. L. Greene, 'Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel', *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 497–511, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.082.
- [142] C. Arcoumanis 'The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review', *Fuel*, vol. 87, no. 7, pp. 1014–1030, 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.06.007.
- [143] F. Liu *et al.*, 'An experimental and numerical study of the effects of dimethyl ether addition to fuel on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation in laminar coflow ethylene/air diffusion flames', *Combust. Flame*, vol. 158, no. 3, pp. 547–563, 2011, doi: 10.1016/j.combustflame.2010.10.005.
- [144] Z. Zhu *et al.* 'Effects of dimethyl ether on soot formation in premixed laminar flame by laser induced incandescence method', *J. Traffic Transp. Eng. Engl. Ed.*, vol. 7, no. 3, pp. 312–319, 2020, doi: 10.1016/j.jtte.2020.04.001.
- [145] Z. Li *et al.*, 'Role of dimethyl ether in incipient soot formation in premixed ethylene flames', *Combust. Flame*, vol. 216, pp. 271–279, 2020, doi: 10.1016/j.combustflame.2020.03.004.
- [146] C. Renard *et al.* 'Effect of dimethoxymethane addition on the experimental structure of a rich ethylene/oxygen/argon flame', *Proc. Combust. Inst.*, vol. 29, no. 1, pp. 1277–1284, 2002, doi: 10.1016/S1540-7489(02)80157-2.
- [147] M. Pan *et al.* 'Effect of dimethoxymethane (DMM) additive on combustion and emission characteristics under different working conditions in CI engines', *Fuel*, vol. 284, p. 119304, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119304.
- [148] A. Ibrahim, 'An experimental study on using diethyl ether in a diesel engine operated with diesel-biodiesel fuel blend', *Eng. Sci. Technol. Int. J.*, vol. 21, no. 5, pp. 1024–1033, 2018, doi: 10.1016/j.jestch.2018.07.004.
- [149] S. Uslu and M. B. Celik, 'Prediction of engine emissions and performance with artificial neural networks in a single cylinder diesel engine using diethyl ether', *Eng. Sci. Technol. Int. J.*, vol. 21, no. 6, pp. 1194–1201, 2018, doi: 10.1016/j.jestch.2018.08.017.
- [150] G. Chen *et al.* 'Experimental study on combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with 2,5-dimethylfuran–diesel, n-butanol–diesel and gasoline–diesel blends', *Energy*, vol. 54, pp. 333–342, 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.02.069.
- [151] M. Eldeeb and B. Akih-Kumgeh, 'Recent Trends in the Production, Combustion and Modeling of Furan-Based Fuels', *Energies*, vol. 11, no. 3, p. 512, 2018, doi: 10.3390/en11030512.
- [152] Y. Uygun, S. Ishihara, and H. Olivier, 'A high pressure ignition delay time study of 2-methylfuran and tetrahydrofuran in shock tubes', *Combust. Flame*, vol. 161, no. 10, pp. 2519–2530, 2014, doi: 10.1016/j.combustflame.2014.04.004.
- [153] G. Vanhove *et al.* 'Experimental Study of Tetrahydrofuran Oxidation and Ignition in Low-Temperature Conditions', *Energy Fuels*, vol. 29, no. 9, pp. 6118–6125, 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01057.
- [154] Y. Wu *et al.* 'Effects of diesel-ethanol-THF blend fuel on the performance and exhaust emissions on a heavy-duty diesel engine', *Fuel*, vol. 271, p. 117633, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117633.
- [155] B. Aydoğan, 'Experimental investigation of tetrahydrofuran combustion in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine: Effects of excess air coefficient, engine speed and inlet air temperature', *J. Energy Inst.*, vol. 93, no. 3, pp. 1163–1176, 2020, doi: 10.1016/j.joei.2019.10.009.
- [156] J. Murphy and C. Shaddix, 'Influence of scattering and probe-volume heterogeneity on soot measurements using optical pyrometry', *Combust. Flame*, vol. 143, no. 1–2, pp. 1–10, 2005, doi: 10.1016/j.combustflame.2004.09.003.
- [157] F. Liu, K. A. Thomson, and G. J. Smallwood, 'Soot temperature and volume fraction retrieval from spectrally resolved flame emission measurement in laminar axisymmetric coflow diffusion flames: Effect of self-absorption', *Combust. Flame*, vol. 160, no. 9, pp. 1693–1705, 2013, doi: 10.1016/j.combustflame.2013.02.007.
- [158] M. Serwin and A. E. Karataş, 'A calibration-free two-dimensional spectral soot emission platform for temperature and soot measurements', *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 130, p. 110493, 2022, doi: 10.1016/j.expthermflusci.2021.110493.
- [159] C. Schulz *et al.* 'Laser-induced incandescence: recent trends and current questions', *Appl. Phys. B*, vol. 83, no. 3, pp. 333–354, 2006, doi: 10.1007/s00340-006-2260-8.
- [160] H.-H. Grotheer, K. Wolf, and K. Hoffmann, 'Photoionization mass spectrometry for the investigation of combustion generated nascent nanoparticles and their relation to laser induced incandescence', *Appl. Phys. B*, vol. 104, no. 2, pp. 367–383, 2011, doi: 10.1007/s00340-011-4403-9.

- [161] T. Mouton *et al.* ‘Laser-induced incandescence technique to identify soot nucleation and very small particles in low-pressure methane flames’, *Appl. Phys. B*, vol. 112, no. 3, pp. 369–379, 2013, doi: 10.1007/s00340-013-5446-x.
- [162] H. Guo, J. A. Castillo, and P. B. Sunderland, ‘Digital camera measurements of soot temperature and soot volume fraction in axisymmetric flames’, *Appl. Opt.*, vol. 52, no. 33, p. 8040, 2013, doi: 10.1364/AO.52.008040.
- [163] St. Bauerle *et al.*, ‘Soot formation at elevated pressures and carbon concentrations in hydrocarbon pyrolysis’, *Symp. Int. Combust.*, vol. 25, no. 1, pp. 627–634, 1994, doi: 10.1016/S0082-0784(06)80694-6.
- [164] G. L. Agafonov, V. N. Smirnov, and P. A. Vlasov, ‘Shock tube and modeling study of soot formation during the pyrolysis and oxidation of a number of aliphatic and aromatic hydrocarbons’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 1, pp. 625–632, 2011, doi: 10.1016/j.proci.2010.07.089.
- [165] D. Nativel *et al.* ‘Shock-tube study on the influence of oxygenated co-reactants on ethylene decomposition under pyrolytic conditions’, *Proc. Combust. Inst.*, p. S1540748922002322, 2022, doi: 10.1016/j.proci.2022.07.209.
- [166] P. Minutolo, G. Gambi, and A. D’Alessio, ‘The optical band gap model in the interpretation of the UV-visible absorption spectra of rich premixed flames’, *Symp. Int. Combust.*, vol. 26, no. 1, pp. 951–957, 1996, doi: 10.1016/S0082-0784(96)80307-9.
- [167] Y.-L. Pan *et al.* ‘Review of elastic light scattering from single aerosol particles and application in bioaerosol detection’, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 279, p. 108067, 2022, doi: 10.1016/j.jqsrt.2022.108067.
- [168] A. C. Ferrari and D. M. Basko, ‘Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene’, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013, doi: 10.1038/nano.2013.46.
- [169] K. Sei *et al.* ‘Accurate and ultrasensitive determination of 72 parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in a variety of environmental samples via gas chromatography–triple quadrupole mass spectrometry’, *Chemosphere*, vol. 271, p. 129535, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129535.
- [170] M. Kraft, ‘Modelling of Particulate Processes’, *KONA Powder Part. J.*, vol. 23, no. 0, pp. 18–35, 2005, doi: 10.14356/kona.2005007.
- [171] J. A. Fornés, ‘The Smoluchowski Model’, in *Principles of Brownian and Molecular Motors*, in Springer Series in Biophysics, vol. 21. Cham: Springer International Publishing, 2021, pp. 49–63. doi: 10.1007/978-3-030-64957-9_4.
- [172] А. Гейдон and И. Р. Герл, *Ударная труба в химической физике высоких температур*. Москва: Мир, 1966.
- [173] G. Kogekar *et al.* ‘Impact of non-ideal behavior on ignition delay and chemical kinetics in high-pressure shock tube reactors’, *Combust. Flame*, vol. 189, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1016/j.combustflame.2017.10.014.
- [174] M. F. Campbell *et al.* ‘Strategies for obtaining long constant-pressure test times in shock tubes’, *Shock Waves*, vol. 25, no. 6, pp. 651–665, 2015, doi: 10.1007/s00193-015-0596-x.
- [175] R. L. Baumann, ‘Batch Reactors at Constant Volume or Constant Pressure’, [Online]. Available: <https://demonstrations.wolfram.com/BatchReactorsAtConstantVolumeOrConstantPressure/>
- [176] K. Ishii *et al.* ‘Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis behind Reflected Shock Waves’, *Proceedings of 22nd ICDEERS*, 2009.
- [177] Y. Wang *et al.* ‘A systematic analysis of chemical mechanisms for ethylene oxidation and PAH formation’, *Combust. Flame*, vol. 253, p. 112784, 2023, doi: 10.1016/j.combustflame.2023.112784.
- [178] A. Drakon *et al.* ‘PAH formation in the pyrolysis of benzene and dimethyl ether mixtures behind shock waves’, *Combust. Flame*, vol. 232, p. 111548, 2021, doi: 10.1016/j.combustflame.2021.111548.
- [179] A. Jabłoński, ‘Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren’, *Z. Für Phys.*, vol. 94, no. 1–2, pp. 38–46, 1935, doi: 10.1007/BF01330795.
- [180] I. B. Berlman, *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, 2d ed. New York: Academic Press, 1971.
- [181] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*. London: Wiley-Interscience, 1970.
- [182] A. G. Mouis *et al.*, ‘Effects of m-xylene on aromatics and soot in laminar, N₂-diluted ethylene co-flow diffusion flames from 1 to 5atm’, *Combust. Flame*, vol. 159, no. 10, pp. 3168–3178, 2012, doi: 10.1016/j.combustflame.2012.03.014.
- [183] J. Wu *et al.* ‘Reduction of PAH and soot in premixed ethylene–air flames by addition of ethanol’, *Combust. Flame*, vol. 144, no. 4, pp. 675–687, 2006, doi: 10.1016/j.combustflame.2005.08.036.
- [184] A. Gomez, M. G. Littman, and I. Glassman, ‘Comparative study of soot formation on the centerline of axisymmetric laminar diffusion flames: Fuel and temperature effects’, *Combust. Flame*, vol. 70, no. 2, pp. 225–241, 1987, doi: 10.1016/0010-2180(87)90081-2.

- [185] M. Orain *et al.* ‘Fluorescence spectroscopy of naphthalene at high temperatures and pressures: implications for fuel-concentration measurements’, *Appl. Phys. B*, vol. 102, no. 1, pp. 163–172, 2011, doi: 10.1007/s00340-010-4353-7.
- [186] B. Chen *et al.* ‘Soot reduction effects of the addition of four butanol isomers on partially premixed flames of diesel surrogates’, *Combust. Flame*, vol. 177, pp. 123–136, 2017, doi: 10.1016/j.combustflame.2016.12.012.
- [187] R. Sun *et al.* ‘Analysis of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures by laser-induced fluorescence’, *Opt. Lasers Eng.*, vol. 48, no. 12, pp. 1231–1237, 2010, doi: 10.1016/j.optlaseng.2010.06.009.
- [188] K. Hayashida *et al.* ‘Growth characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in dimethyl ether diffusion flame’, *Fuel*, vol. 90, no. 2, pp. 493–498, 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2010.10.012.
- [189] Y. Zhang *et al.* ‘Study on fluorescence spectroscopy of PAHs with different molecular structures using laser-induced fluorescence (LIF) measurement and TD-DFT calculation’, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 224, p. 117450, 2020, doi: 10.1016/j.saa.2019.117450.
- [190] V. Dettleux and J. Vandooren, ‘Experimental study and kinetic modeling of benzene oxidation in one-dimensional laminar premixed low-pressure flames’, *Combust. Explos. Shock Waves*, vol. 45, no. 4, pp. 392–403, 2009, doi: 10.1007/s10573-009-0049-x.
- [191] Kohse-Hoinghaus K, ‘Applied Combustion Diagnostics’, 2002.
- [192] F. Beretta *et al.* ‘Ultraviolet and visible fluorescence in the fuel pyrolysis regions of gaseous diffusion flames’, *Combust. Flame*, vol. 61, no. 3, pp. 211–218, 1985, doi: 10.1016/0010-2180(85)90102-6.
- [193] F. Liu *et al.* ‘Effects of primary soot particle size distribution on the temperature of soot particles heated by a nanosecond pulsed laser in an atmospheric laminar diffusion flame’, *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 49, no. 3–4, pp. 777–788, 2006, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.07.041.
- [194] X. Chillier *et al.* ‘Absorption and emission spectroscopy of matrix-isolated benzo[g,h,i]perylene: An experimental and theoretical study for astrochemical applications’, *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 4, pp. 1769–1776, 2001, doi: 10.1063/1.1376632.
- [195] T. Aizawa, K. Imaichi, H. Kosaka, and Y. Matsui, ‘Measurement of Excitation-Emission Matrix of Shock-heated PAHs using a Multi-wavelength Laser Source’, *SAE Trans.*, vol. 112, pp. 906–915, 2003.
- [196] X. Tan and F. Salama, ‘Cavity ring-down spectroscopy and theoretical calculations of the S1(B3u1)←S0(Ag1) transition of jet-cooled perylene’, *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 8, p. 084318, 2005, doi: 10.1063/1.1851502.
- [197] J. Delhay *et al.* ‘2D imaging of laser wing effects and of soot sublimation in laser-induced incandescence measurements’, *Appl. Phys. B*, vol. 81, no. 2–3, pp. 181–186, 2005, doi: 10.1007/s00340-005-1911-5.
- [198] K. Hayashida *et al.* ‘Experimental Analysis of Soot Formation in Sooting Diffusion Flame by Using Laser-Induced Emissions’, *J. Eng. Gas Turbines Power*, vol. 128, no. 2, pp. 241–246, 2006, doi: 10.1115/1.2056536.
- [199] B. Yang *et al.* ‘An experimental study of the premixed benzene/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, no. 1, pp. 555–563, 2007, doi: 10.1016/j.proci.2006.07.171.
- [200] Y. Zhang *et al.* ‘Experimental and kinetic study of the effects of CO₂ and H₂O addition on PAH formation in laminar premixed C₂H₄/O₂/Ar flames’, *Combust. Flame*, vol. 192, pp. 439–451, 2018, doi: 10.1016/j.combustflame.2018.01.050.
- [201] A. Savitzky and M. J. E. Golay, ‘Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures’, *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 8, pp. 1627–1639, 1964, doi: 10.1021/ac60214a047.
- [202] E. V. Gurentsov and A. V. Eremin, ‘Size measurement of carbon and iron nanoparticles by laser induced incandescence’, *High Temp.*, vol. 49, no. 5, pp. 667–673, 2011, doi: 10.1134/S0018151X11050087.
- [203] K. J. Daun, ‘Thermal accommodation coefficients between polyatomic gas molecules and soot in laser-induced incandescence experiments’, *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 52, no. 21–22, pp. 5081–5089, 2009, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.05.006.
- [204] Е. В. Гуренцов и др. ‘Зависимость температуры сублимации образующихся в пламенах сажевых частиц от их размеров и структуры’, *Журнал Технической Физики*, т. 92, №1, p. 76, 2022, doi: 10.21883/JTF.2022.01.51855.206-21.
- [205] G. D. Yoder, P. K. Diwakar, and D. W. Hahn, ‘Assessment of soot particle vaporization effects during laser-induced incandescence with time-resolved light scattering’, *Appl. Opt.*, vol. 44, no. 20, p. 4211, 2005, doi: 10.1364/AO.44.004211.
- [206] S. De Iuliis *et al.* ‘Peak soot temperature in laser-induced incandescence measurements’, *Appl. Phys. B*, vol. 83, no. 3, pp. 397–402, 2006, doi: 10.1007/s00340-006-2210-5.
- [207] Е. В. Гуренцов и др., ‘Влияние размеров и структуры сажевых частиц, синтезированных при пиролизе и горении углеводородов, на их оптические свойства’, *ТВТ*, т. 60, № 3, pp. 374–384, 2022.
- [208] B. S. Haynes and H. Gg. Wagner, ‘Soot formation’, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 229–273, 1981, doi: 10.1016/0360-1285(81)90001-0.

- [209] A. Eremin *et al.* ‘Size dependence of complex refractive index function of growing nanoparticles’, *Appl. Phys. B*, vol. 104, no. 2, pp. 285–295, 2011, doi: 10.1007/s00340-011-4420-8.
- [210] C. G. Fernández, S. Picaud, and M. Devel, ‘Calculations of the mass absorption cross sections for carbonaceous nanoparticles modeling soot’, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 164, pp. 69–81, 2015, doi: 10.1016/j.jqsrt.2015.05.011.
- [211] C. Betrancourt *et al.* ‘Quantitative measurement of volume fraction profiles of soot of different maturities in premixed flames by extinction-calibrated laser-induced incandescence’, *Appl. Phys. B*, vol. 125, no. 1, p. 16, 2019, doi: 10.1007/s00340-018-7127-2.
- [212] F. Liu *et al.* ‘Review of recent literature on the light absorption properties of black carbon: Refractive index, mass absorption cross section, and absorption function’, *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 54, no. 1, pp. 33–51, 2020, doi: 10.1080/02786826.2019.1676878.
- [213] W. T. Rawlins, L. M. Cowles, and R. H. Krech, ‘Spectral signatures (0.2–5 μm) of soot initiation in the pyrolysis of toluene near 2000 K’, *Symp. Int. Combust.*, vol. 20, no. 1, pp. 879–886, 1985, doi: 10.1016/S0082-0784(85)80577-4.
- [214] M. Frenklach *et al.*, ‘Soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, allene, and 1,3-butadiene’, *Combust. Flame*, vol. 54, no. 1–3, pp. 81–101, 1983, doi: 10.1016/0010-2180(83)90024-X.
- [215] V. G. Knorre *et al.* ‘Soot formation in the pyrolysis of benzene/acetylene and acetylene/hydrogen mixtures at high carbon concentrations’, *Symp. Int. Combust.*, vol. 26, no. 2, pp. 2303–2310, 1996, doi: 10.1016/S0082-0784(96)80058-0.
- [216] S. Graham *et al.* ‘Shock-tube study of the formation and growth of soot particles’, 1975.
- [217] F. J. Bauer *et al.* ‘In situ characterisation of absorbing species in stationary premixed flat flames using UV–Vis absorption spectroscopy’, *Appl. Phys. B*, vol. 127, no. 8, p. 115, 2021, doi: 10.1007/s00340-021-07664-z.
- [218] R. J. Alcanzare, ‘Polycyclic aromatic compounds in wood soot extracts from Henan, China’, Master of Science in Chemical Engineering, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2006. doi: 10.31390/gradschool_theses.2377.
- [219] C. Zhang *et al.* ‘Investigation of soot particles morphology and size distribution produced in a n-heptane/anisole laminar diffusion flame based on TEM images’, *Combust. Flame*, vol. 244, p. 112234, 2022, doi: 10.1016/j.combustflame.2022.112234.
- [220] S. C. Graham, J. B. Homer, and J. L. J. Rosenfeld, ‘The formation and coagulation of soot aerosols’, *10th Int. Shock Waves Symposium*, pp. 621–631, 1975.
- [221] Y. Zhang *et al.* ‘LIF diagnostics for selective and quantitative measurement of PAHs in laminar premixed flames’, *Combust. Flame*, vol. 222, pp. 5–17, 2020, doi: 10.1016/j.combustflame.2020.08.018.
- [222] A. Emelianov *et al.* ‘Experimental study of soot size decrease with pyrolysis temperature rise’, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, no. 2, pp. 1753–1760, 2015, doi: 10.1016/j.proci.2014.08.030.
- [223] G. L. Agafonov *et al.*, ‘Unified kinetic model of soot formation in the pyrolysis and oxidation of aliphatic and aromatic hydrocarbons in shock waves’, *Kinet. Catal.*, vol. 57, no. 5, pp. 557–572, 2016, doi: 10.1134/S0023158416050013.
- [224] S. Senkan, ‘Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in methane combustion: Comparative new results from premixed flames’, *Combust. Flame*, vol. 107, no. 1–2, pp. 141–150, 1996, doi: 10.1016/0010-2180(96)00044-2.
- [225] F. Yan *et al.* ‘On the opposing effects of methanol and ethanol addition on PAH and soot formation in ethylene counterflow diffusion flames’, *Combust. Flame*, vol. 202, pp. 228–242, 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.01.020.
- [226] S. M. Sarathy *et al.*, ‘A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers’, *Combust. Flame*, vol. 159, no. 6, pp. 2028–2055, 2012, doi: 10.1016/j.combustflame.2011.12.017.
- [227] Y. Li, J. Zhao *et al.* ‘Development of a skeletal combustion mechanism for natural gas engine using n-butanol-diesel blend as pilot fuel’, *Fuel*, vol. 305, p. 121567, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121567.
- [228] A. Lifshitz, M. Bidani, and S. Bidani, ‘Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. Part 3. Pyrolysis of tetrahydrofuran behind reflected shocks’, *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 15, pp. 3422–3429, 1986, doi: 10.1021/j100406a024.
- [229] P. Dagaut *et al.* ‘The Ignition and Oxidation of Tetrahydrofuran: Experiments and Kinetic Modeling’, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 135, no. 1–6, pp. 3–29, 1998, doi: 10.1080/00102209808924147.
- [230] P. J. Dyne, ‘The “ α ”-Band of Formaldehyde and the Relation Between the Ultraviolet Absorption and Fluorescence Systems’, *J. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 5, pp. 811–818, 1952, doi: 10.1063/1.1700573.
- [231] J. C. D. Brand and D. G. Williamson, ‘The Structure of Electronically Excited Organic Molecules’, in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Elsevier, 1963, pp. 365–423. doi: 10.1016/S0065-3160(08)60281-6.

- [232] D. C. Moule and A. D. Walsh, 'Ultraviolet spectra and excited states of formaldehyde', *Chem. Rev.*, vol. 75, no. 1, pp. 67–84, 1975, doi: 10.1021/cr60293a003.