

УДК 53.044, 544.43

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И САЖИ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛЕНА С ДОБАВКАМИ ДИМЕТИЛОВОГО, ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРОВ, ДИМЕТОКСИМЕТАНА

А. В. Дракон<sup>1</sup>, А. В. Ерёмин<sup>1</sup>, В. Н. Золотаренко<sup>1,2</sup>,  
М. Р. Коршунова<sup>1</sup>, Е. Ю. Михеева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, korshunova@labnp-jiht.ru

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Москва

Экспериментально изучены процессы образования полиароматических углеводородов (ПАУ) и углеродных наночастиц при пиролизе смесей этилена с добавками линейных эфиров: диметилевого эфира  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (ДМЭ), диэтилового эфира  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  (ДЭЭ) и диметоксиметана  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$  (ДММ). Исследования проводились за отраженными ударными волнами в диапазоне температур  $1\ 650 \div 2\ 550$  К и давлений  $2.7 \div 4.1$  атм при помощи оптических методов диагностики: лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) и лазерной экстинкции. В ходе исследований выявлено, что данные добавки ускоряют процесс образования ПАУ и углеродных наночастиц. Кинетическое моделирование показало, что причиной такого эффекта является наличие в молекулах добавок метильных и этильных групп, приводящее к прототипированию образования ПАУ и сажи.

Ключевые слова: ПАУ, углеродные наночастицы, ударная труба, пиролиз этилена, линейные эфиры, биотопливо, ЛИФ.

DOI 10.15372/FGV20230209

### ВВЕДЕНИЕ

Полиароматические углеводороды (ПАУ) рассматриваются как основные предшественники углеродных наночастиц (сажи) [1–4], а их отрицательное влияние на здоровье человека и окружающую среду [5, 6] хорошо известно и привлекает в последние годы серьезное внимание к процессам их образования при горении. С момента первых попыток описать механизм образования сажи [7] велась активная разработка моделей [8–11], в том числе с точки зрения понимания процессов образования и роста ПАУ [12, 13]. Однако прогресс в понимании этих процессов сильно ограничивается трудностями экспериментальной диагностики ПАУ *in situ* [14].

Метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) широко применяется для исследования процессов образования ПАУ в пламенах [15–18]. Данный метод основан на явлении сдвига спектров ЛИФ ПАУ в сторону боль-

ших длин волн с увеличением их массы ввиду уменьшения расстояния между основным и электронно-возбужденными уровнями в молекуле [15, 19, 20]. Спектры ЛИФ ПАУ зависят от температуры, непрерывны и имеют значительную ширину, что позволяет делать только качественные выводы об изучаемых процессах. В связи с этим для более детальных исследований диагностика ЛИФ в пламенных реакторах часто комбинируется с методами масс-спектрометрии и газовой хроматографией [21, 22]. Пиролиз в ударной трубе, с одной стороны, ограничивает чувствительность измерений ЛИФ ПАУ и усложняет методику эксперимента, а с другой — позволяет исследовать образование ПАУ на разных стадиях пиролиза с возможностью широкого варьирования параметров экспериментов (температуры, давления, состава исходной смеси) [23, 24]. Изучение процессов образования ПАУ интересно не только с точки зрения развития кинетических моделей сажеобразования, но и в плане поиска новых видов топлива, снижающих вредные выбросы в атмосферу. В настоящее время перспективной заменой ископаемым топливам считаются кислородсодержащие биотопли-

Доложено на II Международной научной конференции «Физика и химия горения и процессов в экстремальных условиях», 12–16 июля 2022, Самара.

© Дракон А. В., Ерёмин А. В., Золотаренко В. Н., Коршунова М. Р., Михеева Е. Ю., 2023.

Состав исследованных смесей и параметры проведенных экспериментов

Номер смеси	Газовая смесь	$p_{\text{ОУВ}}$ , атм	$T_{\text{ОУВ}}$ , К
1	5 % $\text{C}_2\text{H}_4$ в Ar	2.7 ÷ 4.1	1710 ÷ 2500
2	4 % $\text{C}_2\text{H}_4$ + 1 % ДМЭ в Ar	3.0 ÷ 3.7	1705 ÷ 2550
3	4 % $\text{C}_2\text{H}_4$ + 0.5 % ДЭЭ в Ar	3.0 ÷ 3.8	1650 ÷ 2355
4	4 % $\text{C}_2\text{H}_4$ + 0.7 % ДММ в Ar	2.9 ÷ 3.8	1685 ÷ 2305
5	2.5 % ДЭЭ в Ar	2.7 ÷ 3.5	2000 ÷ 2380
6	5 % ДМЭ в Ar	2.9 ÷ 3.6	1940 ÷ 2340
7	3.5 % ДММ в Ar	2.9 ÷ 3.5	1845 ÷ 2340

ва (спирты, простые и сложные эфиры, кетоны и карбонаты), поскольку они могут быть произведены при переработке биомассы или синтетически, а также имеют подходящие термодинамические характеристики для улучшения эффективности двигателей [25–30]. Несмотря на тенденцию снижения образования ПАУ и углеродных наночастиц в присутствии кислородсодержащих топливных добавок, не существует единого мнения относительно возможных физико-химических механизмов такого эффекта [31, 32]. Главным выводом работ [33–42], в которых изучалось влияние добавок диметилового эфира (ДМЭ), диэтилового эфира (ДЭЭ) и диметоксиметана (ДММ) на сажеобразование в различных пламенных реакторах, является то, что характер эффекта от присутствия биотоплива в смеси сильно зависит от физических условий эксперимента (типа пламени, степени разбавления исходной топливной смеси). Снижение выхода сажи может происходить за счет замещения исходного углеводорода и уменьшения отношения C/H, хотя сама добавка может ускорять образование ПАУ и сажи. Поэтому экспериментальное изучение спектров ЛИФ ПАУ и оценка влияния биотоплива на кинетику образования ПАУ и сажи при пиролизе углеводородов является актуальной задачей.

В данной работе в качестве модельного углеводорода взят этилен ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Он широко применяется для исследования процессов сажеобразования в пламенах и ударных трубах [43–45], поскольку среди легких углеводородов этилен по совокупности характеристик наиболее удобен для проведения таких исследований, а детальные кинетические механизмы иерархически строятся на кинетике водорода и углеводородов  $\text{C}_1 \div \text{C}_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ

Эксперименты с регистрацией ЛИФ ПАУ проводились с использованием ударной трубы диафрагменного типа стандартной конструкции с внутренним диаметром 50 мм. Использовались смеси этилена с добавками ДМЭ, ДЭЭ и ДММ, разбавленные аргоном. Исследовалось образование ПАУ за отраженными ударными волнами (ОУВ) в диапазоне температур за ОУВ  $T_{\text{ОУВ}} = 1650 \div 2550$  К и давлений за ОУВ  $p_{\text{ОУВ}} = 2.7 \div 4.1$  атм. Степень разбавления исследуемых смесей аргоном выбиралась из соображения получения оптического тонкого слоя реагирующего газа в серии измерений лазерной экстинкции, при этом концентрация углерода во всех исследуемых смесях сохранялась постоянной для корректного сопоставления количества образующихся ПАУ и углеродных наночастиц в смесях с разными добавками (ДМЭ — два атома углерода в молекуле, ДЭЭ — четыре атома, ДММ — три атома). Составы исследованных смесей и параметры экспериментов приведены в таблице. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Параметры за ОУВ вычислялись по скорости падающей ударной волны, измеренной с использованием пьезоэлектрических датчиков давления, в приближении одномерной газодинамической теории ударной трубы и «замороженных» условий за фронтом ударной волны. Исследовательское сечение ударной трубы было оснащено четырьмя окнами из  $\text{CaF}_2$  для реализации оптической диагностики исследуемых процессов. Для возбуждения флюоресценции использовалась четвертая гармоника Nd:YAG-лазера (266 нм) с длительно-

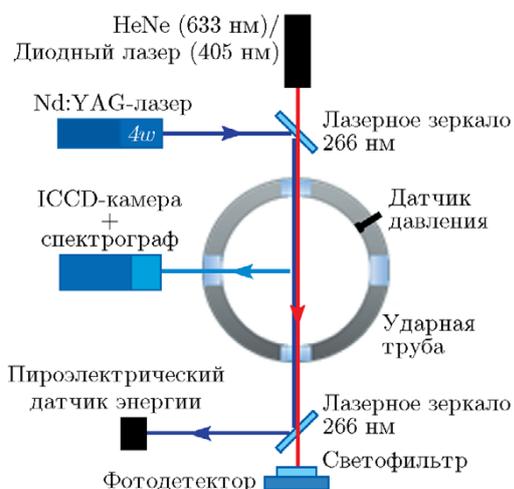


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с оптической диагностикой

стью импульса 12 нс и плотностью энергии 20 мДж/см<sup>2</sup>, которая контролировалась пирозлектрическим измерителем лазерной энергии Thorlabs ES145C. Излучение из исследовательского окна ударной трубы с помощью линзы собиралось на входное окно спектрографа ASTON SP 150 размером 250 мкм (с дифракционной решеткой 300 штр/мм) и разлагалось в спектр, который далее фокусировался на входное окно оптической ICCD-камеры K008UV с размерами окна 13.8 × 14.3 мм, что соответствует 1031 × 1391 пкс. Полученные спектры осреднялись по ≈50 пкс, данная настройка позволила достичь спектрального разрешения измерений ±3 ÷ 5 нм. Спектрограф был откалиброван по известным спектральным линиям ртути в излучении разрядной ртутной лампы. 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 времени 153 ÷ 1153 мкс, что соответствовало различным стадиям процесса пиролиза и образования ПАУ (минимальное время задержки регистрации определялось техническими характеристиками Nd:YAG-лазера). Длительность накопления сигнала ЛИФ составляла 300 нс, включая длительность импульса лазера.

Формирующиеся углеродные наночастицы могут искажать сигналы ЛИФ от ПАУ из-за поглощения и теплового излучения. Для контроля начала появления крупных ПАУ и угле-

родных наночастиц одновременно с измерениями ЛИФ проводилось измерение временного профиля лазерной экстинкции. Излучение диодного (λ = 405 нм) или HeNe (λ = 633 нм) лазеров, проходившее через исследователское сечение ударной трубы, фокусировалось на фотодетектор THORLABS PDA10A-ES (с временем нарастания сигнала 10 нс), оснащенный узкополосным интерференционным светофильтром для подавления сигнала теплового излучения реагирующей газовой смеси. Предполагалось, что на длине волны 633 нм зондирующее лазерное излучение могут поглощать углеродные наночастицы, а на длине волны 405 нм — также и крупные ПАУ, начиная с содержащих 5–6 колец (или 4, в случае линейно присоединенных бензолных колец, например таких, как тетрацен C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>) соединений C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>12</sub> и т. п. [46–48].

Помимо регистрации момента появления крупных ПАУ и углеродных наночастиц, по измерениям лазерной экстинкции можно вычислить объемную долю частиц, если известны свойства этих частиц, в частности функция их коэффициента преломления  $E(m)$ , определяющая их оптические свойства. Коэффициент преломления описывается двумя слагаемыми ( $m = n + ik$ ), отвечающими за рассеяние и поглощение частицей падающего на нее излучения. В рамках приближения Рэлея (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 (I) [49], в который входит  $E(m)$ :

$$I_0/I = \exp(l^* f_V^* k_{ext}(E(m, d), \lambda)), \quad (1)$$

где  $I_0$  — падающий сигнал лазерного излучения;  $I$  — прошедший сигнал лазерного излучения;  $l$  — длина оптического пути, равная диаметру ударной трубы;  $f_V$  — объемная доля образующихся частиц;  $E(m)$  — функция коэффициента преломления углеродных наночастиц, зависящая от длины волны  $\lambda$  зондирующего излучения и характерного размера частиц  $d$ ,  $k_{ext}$  — коэффициент экстинкции.

Особенность данных измерений заключается в том, что исследуемая среда содержит частицы разного размера и плотности. Более того, на настоящий момент нет однозначных данных о зависимости оптических свойств ча-

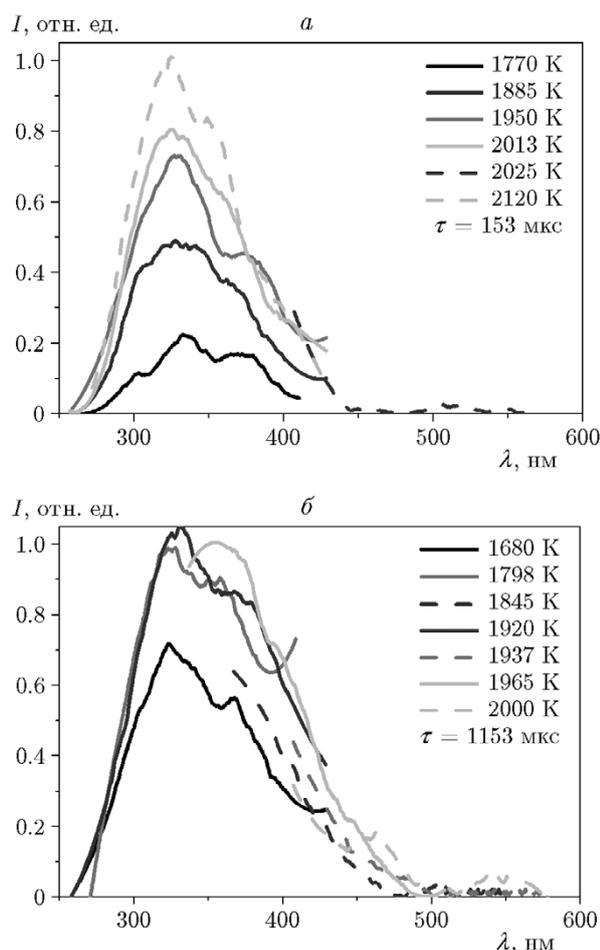


Рис. 2. Спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси 1 в моменты времени 153 (а) и 1153 мкс (б)

стиц от их морфологии и внутренней структуры [50, 51], что накладывает много ограничений на применимость формулы (1). Поэтому в данной работе при анализе кинетики роста крупных ПАУ и сажи применялась величина оптической плотности среды  $D$  как мера поглощения зондирующего излучения углеродными наночастицами и ПАУ, определяемая соотношением

$$D = \frac{\ln(I_0/I)}{[C]l}, \quad (2)$$

где  $[C]$  — концентрация атомов углерода в смеси.

Для того чтобы оценить влияние самопоглощения сигналов ЛИФ молекулами ПАУ и углеродными наночастицами в реагирующих смесях, была проведена серия экспериментов по измерению оптической плотности реагирующей газовой смеси на различных длинах волн.

Для этого излучение ксеноновой газоразрядной лампы, проходящее через исследовательское сечение ударной трубы, фокусировалось на ФЭУ Hamamatsu H6780-04, оснащенный интерференционными светофильтрами на длинах волн 289, 313, 352 и 389 нм. Обнаружено, что самопоглощение увеличивается с ростом температуры и не зависит существенно от длины волны в рассматриваемом УФ-диапазоне спектра. Ниже будут представлены спектры ЛИФ ПАУ в области отсутствия существенного самопоглощения.

### КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для определения влияния температурных и химических эффектов добавок биотоплива к этилену, а также для анализа кинетических причин наблюдаемых экспериментальных зависимостей было проведено численное моделирование в программе OpenSMOKE++ [52] с использованием кинетической модели роста конденсированных углеродных наночастиц при пиролизе и окислении широкого спектра углеводородных топлив [11, 50, 51]. Кинетическая схема разложения и окисления ДМЭ взята из работ [53, 54], ДЭЭ — из [55], ДММ — из [56]. Расчет проводился в приближении нульмерного реактора постоянного давления.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### Исследование ЛИФ ПАУ

На рис. 2–6 представлены спектры ЛИФ ПАУ, полученные в исследованных смесях при различных температурах в моменты измерения  $\tau = 153$  и 1153 мкс. Полученные спектры были нормированы на амплитуду максимального сигнала в данной серии (например, на рис. 2,а все спектры нормированы на амплитуду сигнала при  $T_{\text{ОУВ}} = 2120$  К). На рис. 3 представлены спектры, полученные примерно при равных значениях  $T_{\text{ОУВ}}$  для разных смесей (нормировка проводилась аналогично; например, на рис. 3,а все спектры нормированы на амплитуду сигнала смеси 1). Сигналы были сглажены методом Савицкого — Голея [57] полиномом второй степени по 200 точкам.

Из данных спектров ЛИФ ПАУ, полученных при разных  $T_{\text{ОУВ}}$  для смеси 1 (см. рис. 2), видно, что по мере увеличения степени разложения этилена (т. е. при увеличении времени

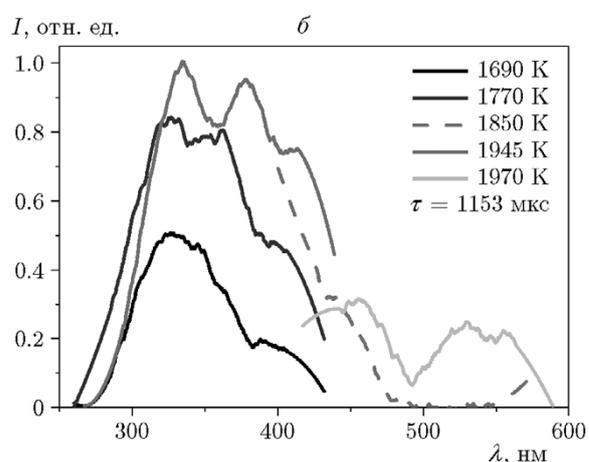
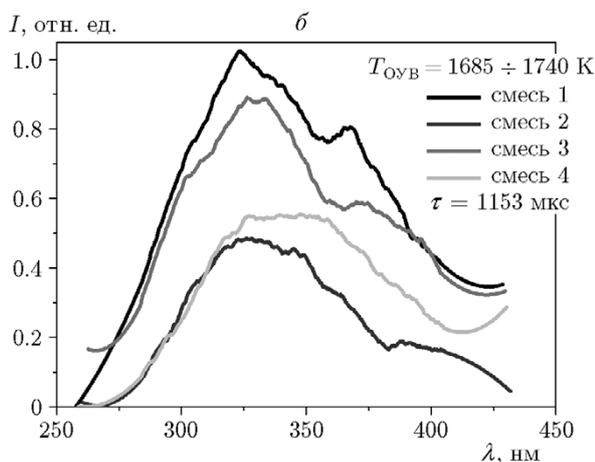
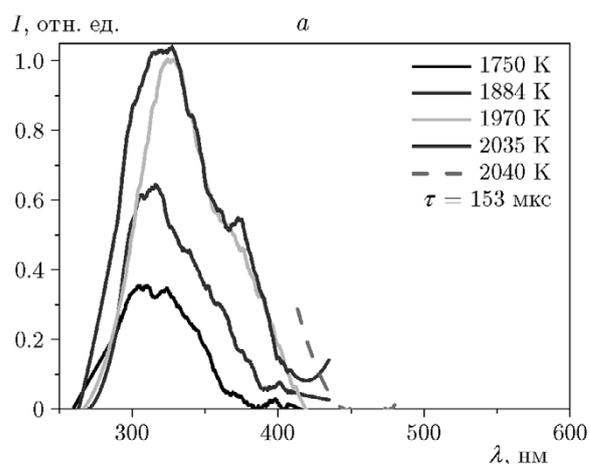
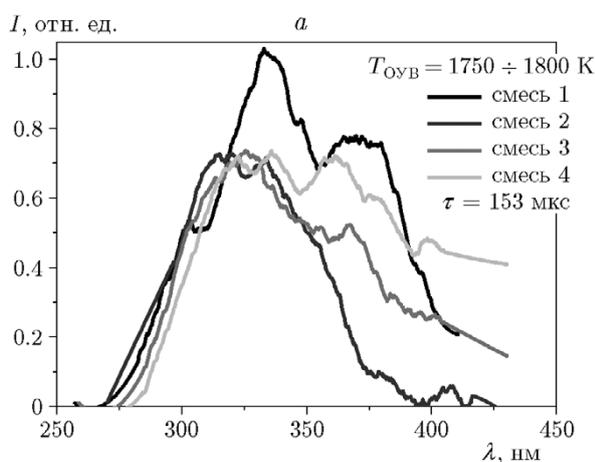


Рис. 3. Спектры ЛИФ ПАУ, полученные в различных смесях в моменты времени 153 (а) и 1 153 мкс (б)

Рис. 4. Спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси 2 в моменты времени 153 (а) и 1 153 мкс (б)

задержки измерений и температуры  $T_{\text{ОУВ}}$ ) сигнал ЛИФ увеличивается, что свидетельствует о росте количества образующихся ПАУ. Для измерений с задержкой 153 мкс (соответствующей начальной стадии пиролиза) с повышением температуры спектр ЛИФ ПАУ не сдвигается, его максимум находится в районе 320 ÷ 340 нм, что соответствует ПАУ размером 1–2 кольца, а ПАУ размером 3–4 и более колец еще не успевают сформироваться в заметном количестве. С увеличением задержки измерений до 1 153 мкс относительная амплитуда сигналов увеличивается, а максимум спектра расширяется (например, кривые на рис. 2, а для  $T_{\text{ОУВ}} = 1950$  К и на рис. 2, б для  $T_{\text{ОУВ}} = 1920$  К), что свидетельствует о формировании ПАУ, состоящих из 3–4 колец. При более высоких температурах регистрация ЛИФ ПАУ невозможна, так как сигнал искажен самопоглощением в реагирующей газовой смеси, но факт дальнейшего

роста ПАУ подтверждается измерениями лазерной экстинкции на длине волны 405 нм (см. ниже рис. 7).

На рис. 3 представлены спектры ЛИФ ПАУ, полученные в различных смесях примерно при одинаковой небольшой начальной температуре за ОУВ, когда начинается распад этилена в рассматриваемых условиях. Из рис. 3 видно, что в смеси этилена без добавок амплитуда сигнала максимальна, что свидетельствует о количественном уменьшении формирующихся ПАУ размером 1–4 кольца в смесях с добавками биотоплива при температурах  $T_{\text{ОУВ}} = 1685 \div 1800$  К.

На рис. 4 представлены спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси 2 (этилен с добавкой ДМЭ). Видно, что минимальная температура регистрации сигнала ЛИФ ПАУ не изменилась в присутствии добавки ДМЭ, но при одинаковых значениях  $T_{\text{ОУВ}}$  (на рис. 2, а  $T_{\text{ОУВ}} = 1770$ ,

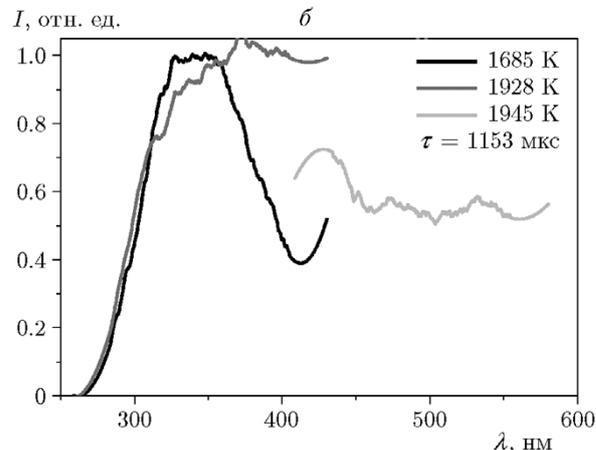
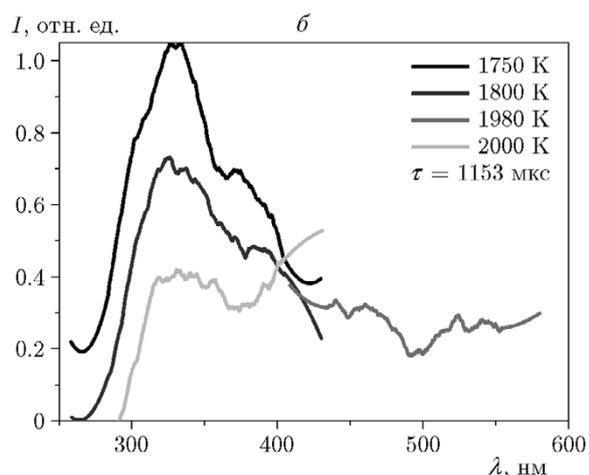
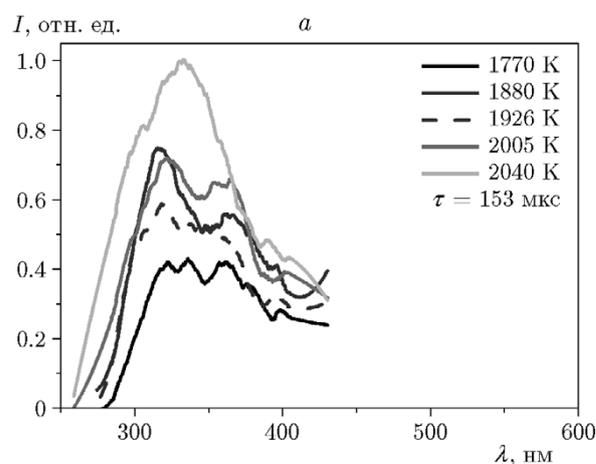
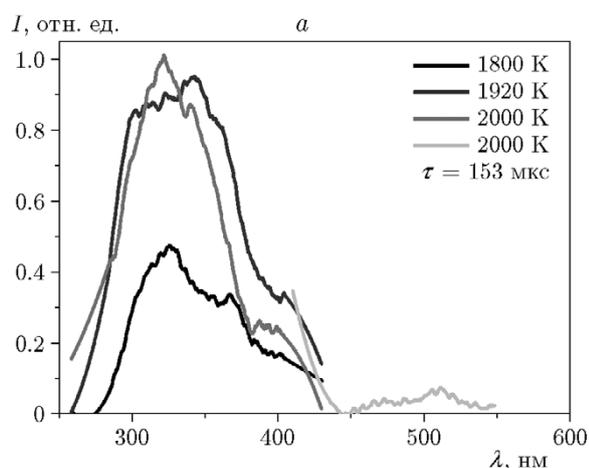


Рис. 5. Спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси 3 в моменты времени 153 (а) и 1153 мкс (б)

Рис. 6. Спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси 4 в моменты времени 153 (а) и 1153 мкс (б)

1885, 1950 K, на рис. 4,а  $T_{\text{ОУВ}} = 1750, 1884, 1970$  K) относительная амплитуда сигналов выше, что говорит об ускорении формирования ПАУ, состоящих из 1–2 колец. Из рис. 3,а видно, что добавка ДМЭ привела к сужению спектра ЛИФ, что свидетельствует о замедлении образования ПАУ, состоящих из 3–4 колец, на начальных стадиях пиролиза смеси. Данный эффект может быть связан с уменьшением концентрации этилена в смеси и, как следствие, со снижением на начальных стадиях пиролиза пиковых концентраций молекул со связью С—С, лежащих в основе дальнейшего формирования ароматических колец. С увеличением задержки измерений и температуры  $T_{\text{ОУВ}}$  сигнал ЛИФ сдвигается в длинноволновую область (см. рис. 3,б, смесь 2 при  $T \approx 1700$  K) и приобретает более широкие пики (например, на рис. 2,б кривая при  $T_{\text{ОУВ}} = 1920$  K и на рис. 4,б при  $T_{\text{ОУВ}} = 1945$  K). Наблюдаемый

эффект может соответствовать как формированию более крупных ПАУ в смеси с добавкой ДМЭ при равных значениях  $T_{\text{ОУВ}}$  и ускорению их образования в этилене, так и образованию ПАУ с метильными группами, которые приводят к сдвигу спектра ЛИФ [58].

На рис. 5 представлены спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси 3 (этилен с добавкой ДЭЭ) при разных температурах. Сопоставляя рис. 2,а и 5,а, можно заметить, что относительная амплитуда сигналов ЛИФ ПАУ в смеси с ДЭЭ, как и в смеси с ДМЭ, выше, чем в смеси этилена без добавок, что свидетельствует об ускорении формирования ПАУ, состоящих из 1–2 колец, в смеси с ДЭЭ. Из рис. 3,б 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 без добавок, в то время как с увеличением  $T_{\text{ОУВ}}$  амплитуда сигнала уменьша-

ется (рис. 5,б). Это свидетельствует о расхождении легких (1–2 кольца) ПАУ на образование более крупных (3–4 кольца). Регистрации спектра ЛИФ в области больших длин волн при  $T_{\text{ОУВ}} > 1980$  К препятствует самопоглощение в смеси. Однако ускорение формирования более крупных ПАУ в смеси с добавкой ДЭЭ подтверждается увеличением сигнала экстинкции в ней на длине волны 405 нм (см. ниже рис. 7,  $T_{\text{ОУВ}} \approx 2050$  К).

В смеси с добавкой ДММ регистрация спектров ЛИФ ПАУ затруднялась самопоглощением в реагирующей газовой смеси при  $T_{\text{ОУВ}} = 1885 \div 2080$  К в диапазоне  $\lambda = 420 \div 600$  нм. При задержке измерений 153 мкс спектры оказались существенно шире полученных в смеси 1 этилена без добавки (рис. 6,а, 2,а, 3,а). Относительная амплитуда ЛИФ ПАУ выше, чем в смеси без добавки: например, при задержке измерений 1 153 мкс (рис. 6,б) спектры, полученные при  $T_{\text{ОУВ}} = 1685$  и  $1928$  К, равны по амплитуде. Из рис. 3,б видно, что в смеси этилена с ДММ амплитуда ЛИФ ниже, но наблюдается сдвиг спектра в область больших значений. Из вышесказанного можно сделать вывод, что добавка ДММ приводит к ускорению формирования ПАУ, состоящих из 3–4 колец, поэтому текущая концентрация промежуточных ПАУ из 1–2 колец оказывается ниже.

#### Измерение лазерной экстинкции на длине волны 405 нм

На рис. 7 представлены зависимости оптической плотности реагирующей газовой среды от расчетной «замороженной» температуры  $T_{\text{ОУВ}}$ , полученные при измерении лазерной экстинкции на длине волны 405 нм. Измерения проводились через 1 мс после прохождения фронта ОУВ. Предполагаем, что на длине волны  $\lambda = 405$  нм сигнал зондирующего излучения поглощается ПАУ, состоящими из пяти и более колец, и углеродными наночастицами, а на  $\lambda = 633$  нм — только сформировавшейся конденсированной фазой углерода. Это предположение качественно подтверждается результатами измерения сигнала излучения в отсутствие возбуждающего ЛИФ лазерного импульса: в случае, когда  $T_{\text{ОУВ}}$  соответствовала возникновению сигнала поглощения лазерного излучения на длине  $\lambda = 405$  нм, сигнал теплового излучения не наблюдался, а в случае минимального значения  $T_{\text{ОУВ}}$ , при котором наблюдался сигнал поглощения на  $\lambda = 633$  нм, реги-

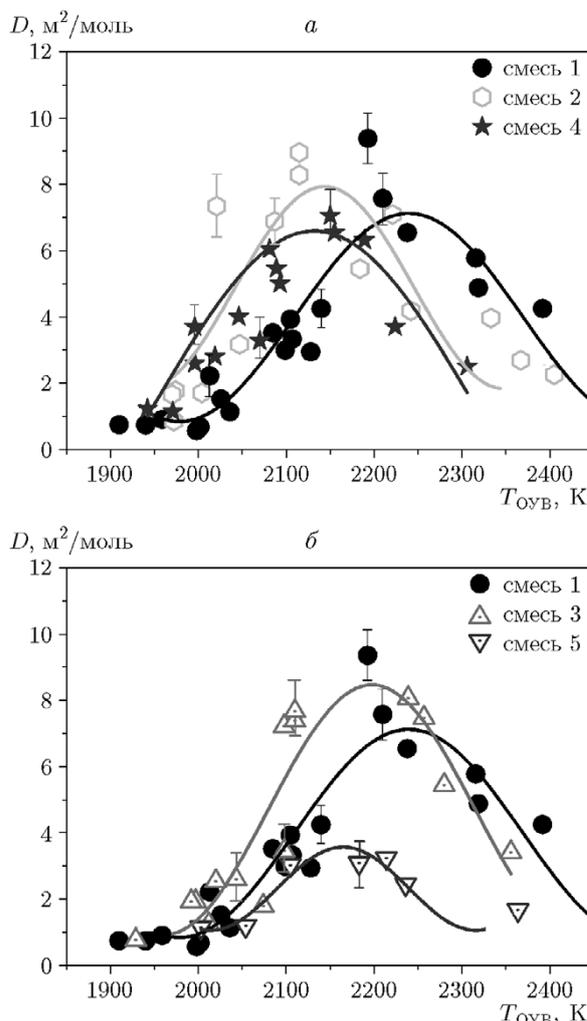


Рис. 7. Зависимость оптической плотности реагирующих газовых смесей на длине волны 405 нм от температуры

стрировался сигнал теплового излучения углеродных наночастиц.

Зависимости на рис. 7 имеют колоколообразную форму, что согласуется с литературными источниками [43, 59, 60]. Согласно полученным зависимостям все добавки увеличивают оптическую плотность в диапазоне  $T_{\text{ОУВ}} = 1950 \div 2150$  К, что свидетельствует об ускорении формирования крупных ПАУ. Добавка ДММ, в отличие от остальных, не увеличивает количественно максимум наблюдаемой оптической плотности на длине волны  $\lambda = 405$  нм при времени измерений 1 мс. В смеси 5 (чистый ДЭЭ) был зарегистрирован сигнал поглощения на  $\lambda = 405$  нм, что свидетельствует об образовании молекул ПАУ и частиц сажи при пиролизе данного соединения. Добавка ДЭЭ к эти-

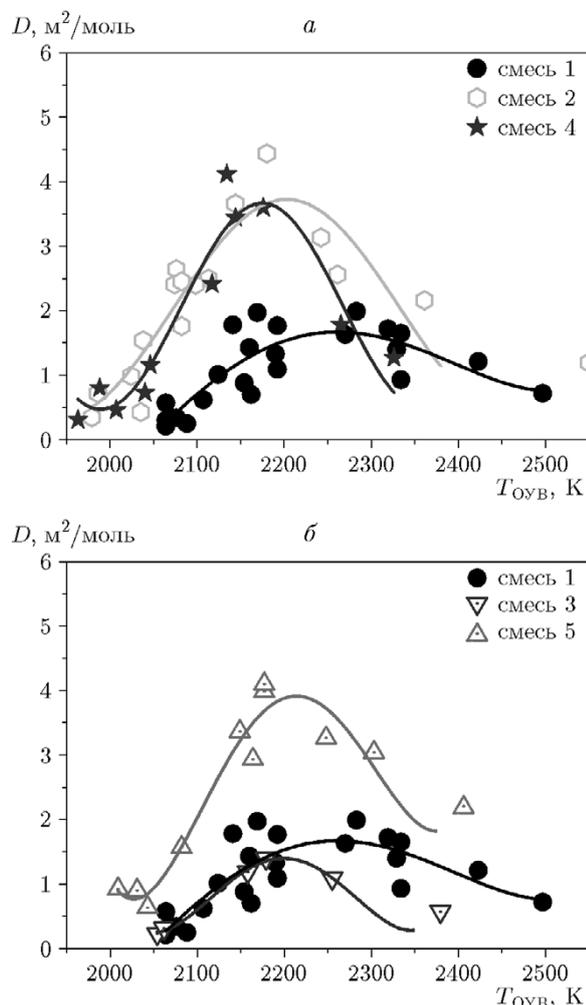


Рис. 8. Зависимость оптической плотности реагирующих газовых смесей на длине волны 633 нм от температуры

лену расширила температурный «максимум» образования крупных ПАУ и сажи. В смесях с добавками ДМЭ и ДММ рост оптической плотности начинается быстрее, чем в смеси с ДЭЭ. В смесях чистого ДМЭ и ДММ не зарегистрировано сигнала поглощения на  $\lambda = 405$  нм.

#### Измерение лазерной экстинкции на длине волны 633 нм

На рис. 8 представлены зависимости оптической плотности смеси от температуры, полученные при измерении лазерной экстинкции на длине волны  $\lambda = 633$  нм через 1 мс после прохождения фронта ОУВ. Из сопоставления зависимостей на рис. 7 и 8 видно, что начиная с  $T_{\text{ОУВ}} = 2050$  К сигнал лазерного излучения поглощается не только на длине волны

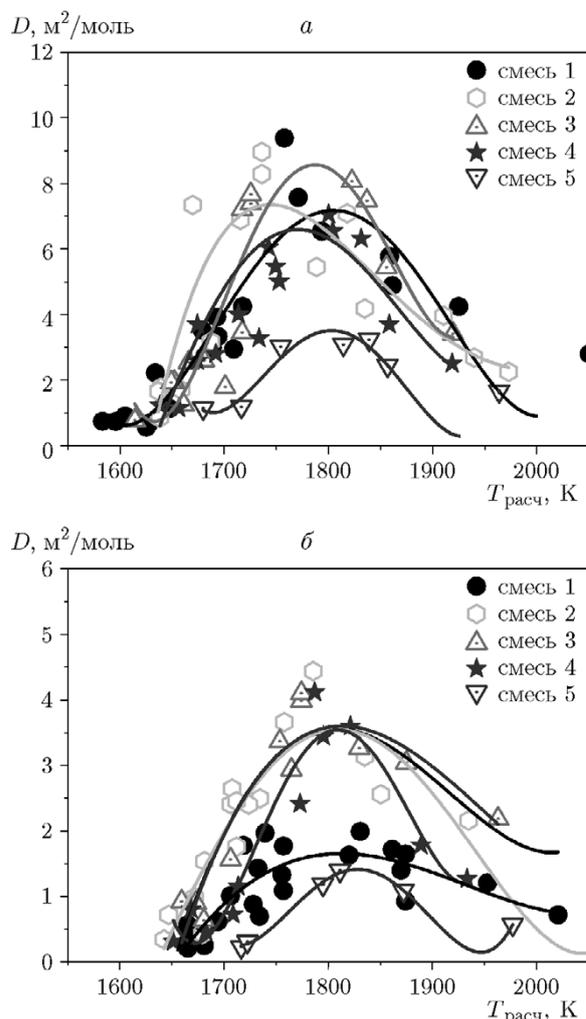


Рис. 9. Зависимость оптической плотности реагирующих газовых смесей на длинах волн 405 (а), 633 нм (б) от расчетной температуры в момент времени 1 мс

$\lambda = 405$  нм, но и на  $\lambda = 633$  нм, что говорит о формировании не только крупных ПАУ, но и углеродных наночастиц. Из рис. 8 видно, что эффект от ДМЭ, ДЭЭ и ДММ схожий — данные вещества ускоряют образование углеродных наночастиц, увеличивая оптическую плотность смеси на  $\lambda = 633$  нм при времени измерений 1 мс. ДММ сужает температурный диапазон формирования углеродных наночастиц, судя по правой ветви зависимости оптической плотности от температуры.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для того чтобы определить влияние эндотермических эффектов пиролиза на полученные температурные зависимости оптической

плотности, было проведено кинетическое моделирование с учетом изменения температуры. Под эндотермическими эффектами в данном случае подразумевается падение температуры газовой смеси вследствие протекания химических реакций пиролиза исходных компонентов. На рис. 9 приведены зависимости оптической плотности смесей от рассчитанной температуры в момент времени 1 мс. Видно, что основной температурный сдвиг «колоколов», наблюдаемый на рис. 7 и 8, происходит из-за разного теплопоглощения в реагирующих газовых смесях в моменты измерения.

Из зависимостей на рис. 9,а можно сделать вывод, что добавки ДМЭ и ДЭЭ ускоряют рост оптической плотности на длине волны 405 нм, а значит, ускоряют рост крупных ПАУ, в то время как эффект от добавки ДММ связан только с изменением температуры реагирующей среды. На рис. 9,б представлены зависимости оптической плотности на длине волны 633 нм, соответствующей области поглощения излучения углеродными наночастицами, из которых можно сделать вывод о том, что ДМЭ и ДЭЭ ускоряют их формирование, а ДММ сужает температурный диапазон формирования наночастиц. Добавки ДМЭ, ДЭЭ и ДММ к этилену привели к двукратному увеличению оптической плотности на длине волны 633 нм в момент времени 1 мс.

Анализируя зависимости на рис. 9, можно сделать вывод, что добавки выбранных биотоплив не приводят к уменьшению количества образующихся углеродных наночастиц по сравнению со смесью этилена без добавок (несмотря на то, что концентрация углерода в смеси сохранялась постоянной, добавки ДМЭ и ДММ не имеют связей С—С и все выбранные добавки склонны к образованию СО).

Исходя из полученных при разных температурах и временах спектров ЛИФ ПАУ и оптической плотности на длинах волны поглощения излучения крупными ПАУ (405 нм) и их совокупностью с углеродными наночастицами (633 нм), можно сделать следующие выводы:

— выбранные добавки биотоплив приводят к меньшему количеству образующихся ПАУ при низких температурах  $T_{\text{OУВ}} = 1\,685 \div 1\,800\text{ К}$  (см. рис. 3);

— ДМЭ, ДЭЭ и ДММ ускоряют формирование ПАУ размером 1–4 кольца (см. рис. 2–6).

Кинетическое моделирование показало, что разное теплопоглощение при распаде ис-

ходных компонентов смеси вносит существенный вклад в полученные температурные зависимости. С учетом этого фактора установлено:

— ДМЭ и ДЭЭ ускоряют формирование крупных ПАУ размером 5–6 и более колец (см. рис. 9,а);

— выбранные добавки биотоплив не снижают количество образующихся углеродных наночастиц, а напротив, ускоряют их формирование. ДММ, в отличие от остальных исследованных веществ, сужает температурный диапазон их формирования.

## АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ ПУТЕЙ РЕАКЦИЙ

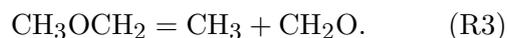
При помощи кинетического моделирования были проанализированы возможные химические эффекты от добавок ДМЭ, ДЭЭ и ДММ, влияющие на кинетику распада этилена и образование ПАУ. Было показано, что основной причиной ускорения процесса сажеобразования при пиролизе этилена с данными веществами является дополнительное образование метильных и этильных групп.

В смеси этилена без добавок основной канал роста ПАУ (и в последующем сажи) протекает через образование пропаргила  $\text{C}_3\text{H}_3$  в качестве промежуточного радикала в образовании бензолного кольца  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Образование пропаргила, в свою очередь, определяется наработкой радикала  $\text{C}_2\text{H}_3$  и молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$ , образующихся при распаде этилена.

В случае с добавкой ДМЭ основной вклад в процессы сажеобразования вносит метил. Основным каналом образования метила является первичная реакция распада ДМЭ (рис. 10)



и реакции распада радикала  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  (рис. 10)



В последующем появляются дополнительные каналы наработки радикалов  $\text{C}_2\text{H}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$  из метила (рис. 11,б и 12,б), и скорость образования радикала  $\text{C}_2\text{H}_3$  на порядки увеличивается по сравнению с чистым этиленом без добавок (рис. 12,а), что может привести к ускорению образования крупных ПАУ в смеси с ДМЭ.

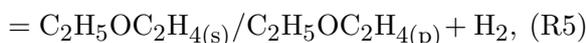
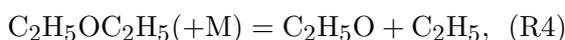
<i>a</i>	
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 = \text{C}_4\text{H}_6$	0.372
$\text{H} + \text{CH}_4 = \text{H}_2 + \text{CH}_3$	-0.168
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	-0.101
$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	-0.051
$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_4 - \text{P} = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	0.035
<i>б</i>	
$\text{CH}_3\text{OC}_3(+\text{M}) = \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}$	1.188
$\text{CH}_3\text{OCH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	0.896
$2\text{CH}_3(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	-0.334
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	-0.332
$2\text{CH}_3 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	-0.240
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 = \text{C}_4\text{H}_6$	0.212

Рис. 10. Схемы скоростей образования и расходования радикала  $\text{CH}_3$  в смесях этилена без добавки (а) и с добавкой ДМЭ (б) при начальной температуре расчета 2100 К

<i>a</i>	
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$	$-2.2 \cdot 10^{-4}$
$2\text{CH}_3 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$8.9 \cdot 10^{-5}$
<i>б</i>	
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$	-0.261
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	0.125
$2\text{CH}_3 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	0.120
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	0.013

Рис. 11. Схемы скоростей образования и расходования радикала  $\text{C}_2\text{H}_5$  в смесях этилена без добавки (а) и с добавкой ДМЭ (б) при начальной температуре расчета 2100 К

ДЭЭ в ходе своего распада образует радикалы  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , которые приводят к ускорению канала дополнительного формирования этилена (рис. 13) и к увеличению скорости реакций образования радикала  $\text{C}_2\text{H}_3$  (рис. 14), что является причиной наблюдаемого сажеобразования при пиролизе данного вещества и увеличения количества образующихся крупных ПАУ в смеси этилена с его добавкой:



<i>a</i>	
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$	0.046
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$	-0.039
$\text{H} + \text{C}_4\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	$-5.4 \cdot 10^{-3}$
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$-1.3 \cdot 10^{-3}$
<i>б</i>	
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$	4.135
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$	-3.726
$\text{H} + \text{C}_4\text{H}_3 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	-0.372
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	-0.371
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	-0.332

Рис. 12. Схемы скоростей образования и расходования радикала  $\text{C}_2\text{H}_3$  в смесях этилена без добавки (а) и с добавкой ДМЭ (б) при начальной температуре расчета 2100 К

<i>a</i>	
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$	$-2.2 \cdot 10^{-4}$
$2\text{CH}_3 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$8.9 \cdot 10^{-5}$
<i>б</i>	
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$	-0.79
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	0.352
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4(\text{s}) = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CHO}$	0.280
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	0.083
$2\text{CH}_3 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	0.078
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	0.052

Рис. 13. Схемы скоростей образования и расходования радикала  $\text{C}_2\text{H}_5$  в смесях этилена без добавки (а) и с добавкой ДЭЭ (б) при начальной температуре расчета 2100 К

<i>a</i>	
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$	0.046
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$	-0.039
$\text{H} + \text{C}_4\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	$-5.4 \cdot 10^{-3}$
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$-1.3 \cdot 10^{-3}$
<i>б</i>	
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$	4.03
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$	-3.18
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	-0.55
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	-0.27

Рис. 14. Схемы скоростей образования и расходования радикала  $\text{C}_2\text{H}_3$  в смесях этилена без добавки (а) и с добавкой ДЭЭ (б) при начальной температуре расчета 2100 К

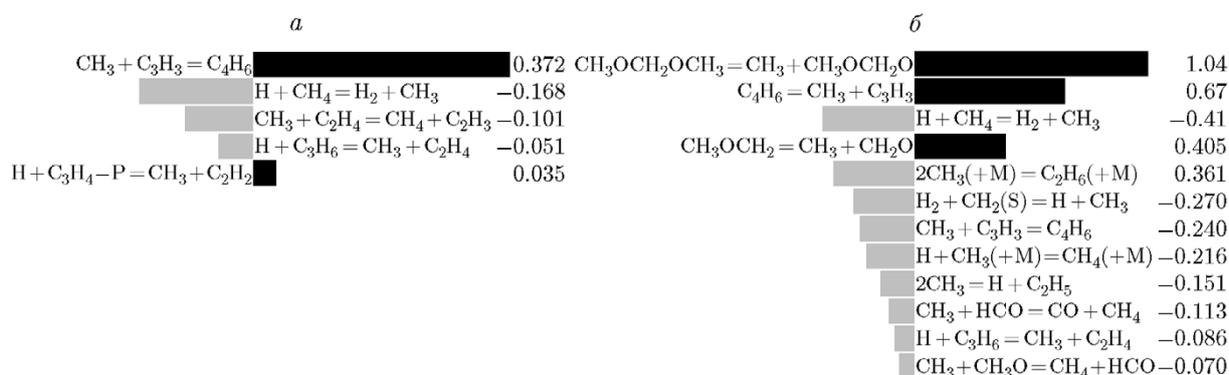


Рис. 15. Схема скоростей образования (*a*) и расходования (*б*) радикала  $\text{CH}_3$  в смеси этилена с добавкой ДММ

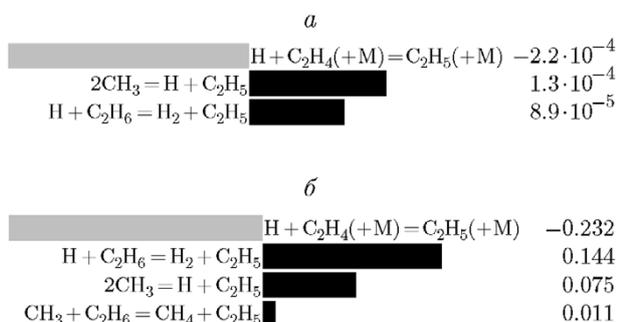
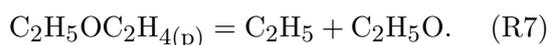
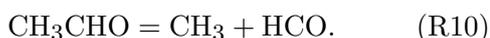
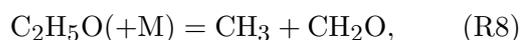


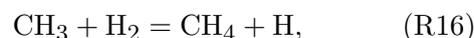
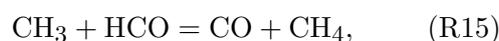
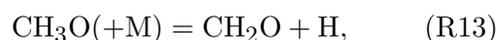
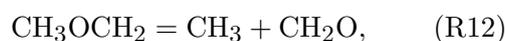
Рис. 16. Схемы скоростей образования и расходования радикала  $\text{C}_2\text{H}_5$  в смеси этилена (*a*) и смеси этилена с добавкой ДММ (*б*)



Образование метила, ускоряющего образование радикала  $\text{C}_2\text{H}_5$ , происходит за счет распада  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$ :



В случае добавки ДММ метил также является основным радикалом, увеличивающим сажеобразование (R11), (R12) (рис. 15, 16, б). Помимо наработки  $\text{C}_2\text{H}_5/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_6$ , в процессах разложения ДММ посредством метила образуется метан в реакциях (R12)–(R16), который приводит к образованию этилена за счет реакции (R17), что может стать причиной увеличения сажеобразования в смеси с добавкой ДММ:



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методами ЛИФ и лазерной экстинкции проведено исследование процессов образования ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе этилена с добавками перспективных биотоплив: ДМЭ, ДЭЭ и ДММ. Образование ПАУ разных размеров и углеродных наночастиц зарегистрировано при разных температурах. Установлено, что выбранные биотоплива приводят к ускорению образования крупных ПАУ и сажи. При помощи кинетического моделирования оценен вклад теплопоглощения в разных реагирующих газовых смесях на полученные зависимости оптической плотности от температуры. Исследованы химические причины наблюдаемых эффектов: ДМЭ и ДММ промотируют сажеобразование в этилене за счет образования метильного радикала, а при пиролизе ДЭЭ образуется не только метильный радикал, но и этильный, ведущий к дополнительному образованию этилена и в последствии сажи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Glassman I.** Soot formation in combustion processes // *Symp. (Int.) Combust.* — 1989. — V. 22, N 1. — P. 295–311. — DOI: 10.1016/S0082-0784(89)80036-0.
2. **McEnally C. S., Pfefferle L. D., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: progress towards closing the fuel gap // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2006. — V. 32. — P. 247–294. — DOI: 10.1016/j.pecs.2005.11.003.
3. **Richter H., Howard J. B.** Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2000. — V. 26, N 4-6. — P. 565–608. — DOI: 10.1016/S0360-1285(00)00009-5.
4. **Frenklach M., Mebel A. M.** On the mechanism of soot nucleation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2020. — V. 22, N 9. — P. 5314–5331. — DOI: 10.1039/D0CP00116C.
5. **Binková B., Šrám R. J.** The genotoxic effect of carcinogenic PAHs, their artificial and environmental mixtures (EOM) on human diploid lung fibroblasts // *Mutat. Res./Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* — 2004. — V. 547, N 1-2. — P. 109–121. — DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2003.12.006.
6. **Friedman C. L., Zhang Y., Selin N. E.** Climate change and emissions impacts on atmospheric PAH transport to the Arctic // *Environ. Sci. Technol.* — 2014. — V. 48, N 1. — P. 429–437. — DOI: 10.1021/es403098w.
7. **Frenklach M., Clary D. W., Gardner W. C., Stein S. E.** Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene // *Symp. (Int.) Combust.* — 1985. — V. 20, N 1. — P. 887–901. — DOI: 10.1016/S0082-0784(85)80578-6.
8. **Appel J., Bockhorn H., Frenklach M.** Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C<sub>2</sub> hydrocarbons // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 121, N 1-2. — P. 122–136. — DOI: 10.1016/S0010-2180(99)00135-2.
9. **D’Anna A., Kent J. H.** A model of particulate and species formation applied to laminar, nonpremixed flames for three aliphatic-hydrocarbon fuels // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 152, N 4. — P. 573–587. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.08.003.
10. **Saggese C., Ferrario S., Camacho J., Cuoci A., Frassoldati A., Ranzi E., Wang H., Faravelli T.** Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame // *Combust. Flame.* — 2015. — V. 162, N 9. — P. 3356–3369. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.06.002.
11. **Pejpichestakul W., Ranzi E., Pelucchi M., Frassoldati A., Cuoci A., Parente A., Faravelli T.** Examination of a soot model in premixed laminar flames at fuel-rich conditions // *Proc. Combust. Inst.* — 2019. — V. 37, N 1. — P. 1013–1021. — DOI: 10.1016/j.proci.2018.06.104.
12. **Johansson K. O., Head-Gordon M. P., Schrader P. E., Wilson K. R., Michelsen H. A.** Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth // *Science.* — 2018. — V. 361, N 6406. — P. 997–1000. — DOI: 10.1126/science.aat3417.
13. **Thomson M., Mitra T.** A radical approach to soot formation // *Science.* — 2018. — V. 361, N 6406. — P. 978–979. — DOI: 10.1126/science.aau594.
14. **Desgroux P., Mercier X., Thomson K. A.** Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — V. 34, N 1. — P. 1713–1738. — DOI: 10.1016/j.proci.2012.09.004.
15. **Bejaoui S., Mercier X., Desgroux P., Therssen E.** Laser induced fluorescence spectroscopy of aromatic species produced in atmospheric sooting flames using UV and visible excitation wavelengths // *Combust. Flame.* — 2014. — V. 161, N 10. — P. 2479–2491. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.03.014.
16. **Zhang Y., Wang L., Liu P., Guan B., Ni H., Huang Z., Lin H.** Experimental and kinetic study of the effects of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O addition on PAH formation in laminar premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flames // *Combust. Flame.* — 2018. — V. 192. — P. 439–451. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.01.050.
17. **Zhang Y., Li Y., Liu P., Zhan R., Huang Z., Lin H.** Investigation on the chemical effects of dimethyl ether and ethanol additions on PAH formation in laminar premixed ethylene flames // *Fuel.* — 2019. — V. 256. — P. 115809. — DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115809.
18. **Yan F., Xu L., Wang Y., Park S., Sarathy S. M., Chung S. H.** On the opposing effects of methanol and ethanol addition on PAH and soot formation in ethylene counterflow diffusion flames // *Combust. Flame.* — 2019. — V. 202. — P. 228–242. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.01.020.
19. **Hayashida K., Mogi T., Amagai K., Arai M.** Growth characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in dimethyl ether diffusion flame // *Fuel.* — 2011. — V. 90, N 2. — P. 493–498. — DOI: 10.1016/j.fuel.2010.10.012.
20. **Chen B., Liu X., Liu H., Wang H., Kyritsis D. C., Yao M.** Soot reduction effects of the addition of four butanol isomers on partially premixed flames of diesel surrogates // *Combust. Flame.* — 2017. — V. 177. — P. 123–136. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.12.012.
21. **Dunn M. J., Masri A. R., Bilger R. W., Barlow R. S., Wang G.-H.** The compositional structure of highly turbulent piloted premixed flames issuing into a hot coflow // *Proc. Combust.*

- Inst. — 2009. — V. 32, N 2. — P. 1779–1786. — DOI: 10.1016/j.proci.2008.08.007.
22. **Bartos D., Dunn M., Sirignano M., D'Anna A., Masri A.** Tracking the evolution of soot particles and precursors in turbulent flames using laser-induced emission // *Proc. Combust. Inst.* — 2017. — V. 36, N 2. — P. 1869–1876. — DOI: 10.1016/j.proci.2016.07.092.
  23. **Zabeti S., Drakon A., Faust S., Dreier T., Welz O., Fikri M., Schulz C.** Temporally and spectrally resolved UV absorption and laser-induced fluorescence measurements during the pyrolysis of toluene behind reflected shock waves // *Appl. Phys. B.* — 2015. — V. 118. — P. 295–307. — DOI: 10.1007/s00340-014-5986-8.
  24. **Drakon A., Eremin A., Korshunova M., Mikheyeva E.** PAH formation in the pyrolysis of benzene and dimethyl ether mixtures behind shock waves // *Combust. Flame.* — 2021. — V. 232. — P. 111548. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111548.
  25. **Semelsberger T. A., Borup R. L., Greene H. L.** Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel // *J. Power Sources.* — 2006. — V. 156, N 2. — P. 497–511. — DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.082.
  26. **Fayyazbakhsh A., Pirouzfard V.** Comprehensive overview on diesel additives to reduce emissions, enhance fuel properties and improve engine performance // *Renew. Sustain. Energy Rev.* — 2017. — V. 74. — P. 891–901. — DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.046.
  27. **Liu H., Wang Z., Li Y., Zheng Y., He T., Wang J.** Recent progress in the application in compression ignition engines and the synthesis technologies of polyoxymethylene dimethyl ethers // *Appl. Energy.* — 2019. — V. 233–234. — P. 599–611. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.10.064.
  28. **Estevez R., Aguado-Deblas L., Bautista F.-M., Luna D., Luna C., Calero J., Posadillo A., Romero A. A.** Biodiesel at the crossroads: A critical review // *Catalysts.* — 2019. — V. 9, N 12. — P. 1033. — DOI: 10.3390/catal9121033.
  29. **Awad O. I., Ma X., Kamil M., Ali O. M., Ma Y., Shuai S.** Overview of polyoxymethylene dimethyl ether additive as an eco-friendly fuel for an internal combustion engine: Current application and environmental impacts // *Sci. Total Environ.* — 2020. — V. 715. — P. 136849. — DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136849.
  30. **Hua Y., Liu F., Wu H., Lee C.-F., Li Y.** Effects of alcohol addition to traditional fuels on soot formation: A review // *Int. J. Engine Res.* — 2021. — V. 22, N 5. — P. 1395–1420. — DOI: 10.1177/1468087420910886.
  31. **Pepiot-Desjardins P., Pitsch H., Malhotra R., Kirby S. R., Boehman A. L.** Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 154, N 1-2. — P. 191–205. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.03.017.
  32. **Park W., Park S., Reitz R. D., Kurtz E.** The effect of oxygenated fuel properties on diesel spray combustion and soot formation // *Combust. Flame.* — 2017. — V. 180. — P. 276–283. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.02.026.
  33. **González D., Piel W., Asmus T. et al.** Oxygenates screening for advanced petroleum-based diesel fuels: Part 2. The effect of oxygenate blending compounds on exhaust emissions // *SAE Tech. Paper.* — 2001. — P. 2001-01-3632. — DOI: 10.4271/2001-01-3632.
  34. **Renard C., Van Tiggelen P. J., Vandoooren J.** Effect of dimethoxymethane addition on the experimental structure of a rich ethylene/oxygen/argon flame // *Proc. Combust. Inst.* — 2002. — V. 29, N 1. — P. 1277–1284. — DOI: 10.1016/S1540-7489(02)80157-2.
  35. **Wu J., Song K. H., Litzinger T., Lee S.-Y., Santoro R., Linevsky M.** Reduction of PAH and soot in premixed ethylene-air flames by addition of dimethyl ether // *Combust. Sci. Technol.* — 2006. — V. 178, N 5. — P. 837–863. — DOI: 10.1080/00102200500269942.
  36. **Yoon S. S., Anh D. H., Chung S. H.** Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane, and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 154, N 3. — P. 368–377. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.04.019.
  37. **Liu F., He X., Ma X., Zhang Q., Thomson M. J., Guo H., Smallwood G. J., Shuai S., Wang J.** 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.* — 2011. — V. 158, N 3. — P. 547–563. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.10.005.
  38. **Dias V., Vandoooren J.** Experimental and modeling studies of  $C_2H_4/O_2/Ar$ ,  $C_2H_4/methylal/O_2/Ar$  and  $C_2H_4/ethylal/O_2/Ar$  rich flames and the effect of oxygenated additives // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 5. — P. 848–859. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.01.015.
  39. **Rakopoulos D. C.** Combustion and emissions of cottonseed oil and its bio-diesel in blends with either *n*-butanol or diethyl ether in HSDI diesel engine // *Fuel.* — 2013. — V. 105. — P. 603–613. — DOI: 10.1016/j.fuel.2012.08.023.
  40. **Lee S., Kim T. Y.** Performance and emission characteristics of a DI diesel engine operated with diesel/DEE blended fuel // *Appl. Therm. Eng.* — 2017. — V. 121. — P. 454–461. — DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.04.112.
  41. **Sezer I.** A review study on using diethyl ether in diesel engines: Effects on fuel properties, injection, and combustion characteristics //

- Energy Environ. — 2019. — V. 31, N 2. — P. 179–214. — DOI: 10.1177/0958305X19856751.
42. **Li Z., Amin H. M. F., Liu P., Wang Y., Chung S. H., Roberts W. L.** Effect of dimethyl ether (DME) addition on sooting limits in counterflow diffusion flames of ethylene at elevated pressures // *Combust. Flame.* — 2018. — V. 197. — P. 463–470. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.09.003.
43. **Агафонов Г. Л., Билера И. В., Власов П. А., Жильцова И. В., Колбаковский Ю. А., Смирнов В. Н., Тереза А. М.** Единая кинетическая модель сажеобразования при пиролизе и окислении алифатических и ароматических углеводородов в ударных волнах // *Кинетика и катализ.* — 2016. — Т. 57, № 5. — С. 571–587. — DOI: 10.7868/S0453881116050014.
44. **Lin Y., Zhu B., Chen J., Wu J., Lu K., Gu M., Chu H.** Study of soot functional groups and morphological characteristics in laminar coflow methane and ethylene diffusion flames with hydrogen addition // *Fuel.* — 2020. — V. 279. — P. 118474. — DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118474.
45. **Chu C., Naseri A., Mitra T., Dadsetan M., Sediako A., Thomson M. J.** The effect of elevated reactant temperatures on soot nanostructures in a coflow diffusion ethylene flame // *Proc. Combust. Inst.* — 2021. — V. 38, N 2. — P. 2525–2532. — DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.348.
46. **Patterson J. W.** The ultraviolet absorption spectra of coronene // *J. Am. Chem. Soc.* — 1942. — V. 64, N 6. — P. 1485–1486. — DOI: 10.1021/ja01258a505.
47. **Linstrom P. J., Mallard W. G.** The NIST Chemistry WebBook: A chemical data resource on the internet // *J. Chem. Eng. Data.* — 2001. — V. 46, N 5. — P. 1059–1063. — DOI: 10.1021/je000236i.
48. **UV/Vis+ Photochemistry Database.** — [https://www.science-softcon.de/spectra/pah/pah\\_1.php#129-00-0](https://www.science-softcon.de/spectra/pah/pah_1.php#129-00-0).
49. **Eremin A. V.** Formation of carbon nanoparticles from the gas phase in shock wave pyrolysis processes // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2012. — V. 38, N 1. — P. 1–40. — DOI: 10.1016/j.pecs.2011.09.002.
50. **Ranzi E., Frassoldati A., Stagni A., Pelucchi M., Cuoci A., Faravelli T.** Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and biomass-derived transportation fuels // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2014. — V. 46, N 9. — P. 512–542. — DOI: 10.1002/kin.20867.
51. **Ranzi E., Cavallotti C., Cuoci A., Frassoldati A., Pelucchi M., Faravelli T.** New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes // *Combust. Flame.* — 2015. — V. 162, N 5. — P. 1679–1691. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.030.
52. **Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E.** OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms // *Comput. Phys. Commun.* — 2015. — V. 192. — P. 237–264. — DOI: 10.1016/j.cpc.2015.02.014.
53. **Pelucchi M., Bissoli M., Cavallotti C., Cuoci A., Faravelli T., Frassoldati A., Ranzi E., Stagni A.** Improved kinetic model of the low-temperature oxidation of n-heptane // *Energy Fuels.* — 2014. — V. 28, N 11. — P. 7178–7193. — DOI: 10.1021/ef501483f.
54. **Pelucchi M., Cavallotti C., Ranzi R., Faravelli T., Frassoldati A.** Relative reactivity of oxygenated fuels: alcohols, aldehydes, ketones, and methyl esters // *Energy Fuels.* — 2016. — V. 30, N 10. — P. 8665–8679. — DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01171.
55. **Yasunaga K., Simmie J. M., Curran H. J., Koike T., Takahashi O., Kuraguchi Y., Hidaka Y.** Detailed chemical kinetic mechanisms of ethyl methyl, methyl tert-butyl and ethyl tert-butyl ethers: The importance of uni-molecular elimination reactions // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 6. — P. 1032–1036. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.10.012.
56. **Marrodán L., Royo E., Millera Á., Bilbao R., Alzueta M. U.** High pressure oxidation of dimethoxymethane // *Energy Fuels.* — 2015. — V. 29, N 5. — P. 3507–3517. — DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00459.
57. **Savitzky A., Golay M. J.** Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures // *Anal. Chem.* — 1964. — V. 36, N 8. — P. 1627–1639. — DOI: 10.1021/ac60214a047.
58. **Zhang Y., Liu P., Li Y., Zhan R., Huang Z., Lin H.** Study on fluorescence spectroscopy of PAHs with different molecular structures using laser-induced fluorescence (LIF) measurement and TD-DFT calculation // *Spectrochim. Acta, Part A.* — 2020. — V. 224. — P. 117450. — DOI: 10.1016/j.saa.2019.117450.
59. **Frenklach M., Clary D., Gardiner W. C., Stein S.** Effect of fuel structure on pathways to soot // *Symp. (Int.) Combust.* — 1998. — V. 21, N 1. — P. 1067–1076. — DOI: 10.1016/S0082-0784(88)80337-0.
60. **De Iuliis S., Chaumeix N., Idir M., Paillard C.-E.** Scattering/extinction measurements of soot formation in a shock tube // *Exp. Therm. Fluid Sci.* — 2008. — V. 32, N 7. — P. 1354–1362. — DOI: 10.1016/j.expthermfluidsci.2007.11.008.

Поступила в редакцию 05.10.2022.  
Принята к публикации 09.11.2022.