

УДК 535.341

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ СРЕДЫ В УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ САЖИ И ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2024 г. А. В. Еремин¹, В. Н. Золотаренко^{1, 2}, М. Р. Коршунова¹, Е. Ю. Михеева^{1, *}¹ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Московский физико-технический институт, Россия

*E-mail: mikheyeva@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 15.02.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

В работе измерены температурные зависимости оптической плотности, отражающей образование полиароматических углеводородов и конденсированных частиц сажи при ударно-волновом пиролизе смесей метана, этилена, ацетилена и бензола с аргоном, на длинах волн 313, 405 и 633 нм в диапазонах температур 1500–2600 К и давлений 3.5–6.4 бар. Произведена оценка вклада конденсированной фазы в поглощение на длинах волн 313 и 405 нм. Определены температурные зоны наиболее интенсивного формирования полиароматических углеводородов и сажи при пиролизе исследуемых смесей. Наибольший выход полиароматических углеводородов и сажи наблюдался при пиролизе бензола, наименьший — при пиролизе метана и этилена. Отмечено, что максимум выхода полиароматических углеводородов и сажи в случае пиролиза ацетилена существенно сдвинут по температуре относительно других углеводородов, что свидетельствует об отличии кинетического механизма сажеобразования в случае пиролиза ацетилена.

DOI: 10.31857/S0040364424040119

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических закономерностей образования полиароматических углеводородов (ПАУ) и сажи важно с точки зрения их отрицательного влияния на окружающую среду [1–3] и здоровье человека [4, 5]. С другой стороны, сажа как продукт используется в промышленности [6, 7], особый интерес представляют частицы, образующиеся из ацетилена [8, 9].

По современным представлениям ПАУ — основные предшественники сажи [10, 11]. Образование конденсированных сажевых частиц происходит вследствие физико-химического взаимодействия тяжелых молекул полициклических ароматических углеводородов. Альтернативным кинетическим путем, ведущим к образованию частиц сажи, является полимеризация молекул полиинов $C_{2n}H_2$ [12, 13]. Однако этот путь образования зародышей сажи редко включается в современные кинетические механизмы. Разрабатываются кинетические модели, включающие в

себя механизмы роста и «слипания» ПАУ в частицы сажи [14]. Качественные и количественные измерения ПАУ имеют важное значение для улучшения понимания кинетики образования сажи при пиролизе и горении углеводородов. В литературе идет дискуссия о том, ПАУ какого размера являются предшественниками конденсированных частиц [11, 15]. Наличие конкретных ПАУ в газовой фазе не гарантирует их участия в процессе нуклеации частиц сажи. ПАУ могут участвовать не только в нуклеации, но и в конденсации или поверхностном росте ультрамалых углеродных наночастиц. Экспериментальное наблюдение ПАУ на поверхности маленьких частиц методами микроскопии свидетельствует об их участии в нуклеации и конденсации [16]. Таким образом, измерение и идентификация ПАУ как в газовой фазе, предшествующей образованию конденсированных частиц, так и в газовой фазе в присутствии конденсированных частиц представляют важный фундаментальный и прикладной интерес.

Популярными методами регистрации ПАУ в пламенах являются лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ) [17–19] и масс-спектрометрия [20–22]. Регистрация ПАУ ЛИФ проводилась и в условиях пиролиза углеводородов в ударной трубе [23–25]. Однако измерения ЛИФ в условиях присутствия конденсированной фазы практически невозможны ввиду сильного теплового излучения наночастиц [24]. В работе [26] предложена методика регистрации промежуточных соединений в пламени по спектрам поглощения в УФ и видимой областях спектра. Согласно литературным данным, собранным в [26], максимальная длина волны поглощения различных ПАУ зависит от их размера. Обзор литературных данных [26, 27] свидетельствует об определенной тенденции, согласно которой максимальная длина волны излучения, при которой та или иная молекула ПАУ способна поглотить это излучение, растет с увеличением числа атомов углерода в ее составе (рис. 1). Так, коротковолновое излучение от 200 до 300 нм поглощают легкие молекулы ПАУ ($C_{10}H_8$, $C_{12}H_{10}$). Например, для пирена ($C_{16}H_{10}$) поглощение можно наблюдать уже до длины волны около 350–370 нм. С повышением количества бензольных колец, а значит, и атомов углерода в молекулах ПАУ способны поглощать все более длинноволновое излучение. Таким образом, можно отслеживать эволюцию ПАУ, измеряя поглощение на различных длинах волн. Пунктирными вертикальными линиями на рис. 1 отмечены длины волн λ , использованные для диагностики в данной работе.

Сечение поглощения на длинах волн в УФ и видимом диапазонах спектра у углеродных наночастиц существенно превышает значения для газовых крупных молекул и зависит как от размера наночастиц, так и от их структуры [26, 28, 29]. Однако вклад газовых компонентов может оказаться значительным даже в присутствии конденсированной фазы [30]. Особенно существен в УФ-области коэффициент поглощения у «молодых» зарождающихся частиц сажи [30–33] и у частиц, содержащих большую долю органического углерода [34–39]. Органический углерод (nano organic carbon, или ОС) в соответствии с терминологией, уточненной в [40], — это маленькие частицы размером 1–6 нм с малым значением $[C]/[H] = 1.4\text{--}2.5$, которые существенно поглощают в УФ и хуже в видимой и ИК-областях. С точки зрения спектральной зависимости коэффициента поглощения эти частицы противоположны более крупным и «взрослым», которые хорошо поглощают в видимой и ИК-областях и значительно хуже в УФ. Однако в литературе можно найти сведения о том, что ОС может

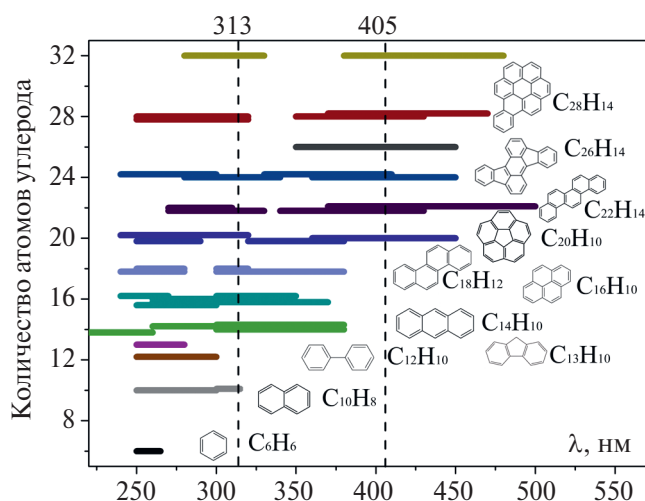


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения молекул ПАУ от числа атомов углерода в их составе [26, 27].

присутствовать и на поверхности «взрослых» частиц. Например, в работе [37] измерена спектральная зависимость аэрозольных частиц с разным содержанием ОС. Чем больше доля ОС, тем значительно возрастает коэффициент поглощения в УФ. В [35] показано, что коэффициент поглощения на длине волны 633 нм возрастает с уменьшением количества ОС в составе сажевых частиц.

Метод экстинкции, основанный на законе Ламберта–Бугера–Бэра, является общепринятым для диагностики объемной доли частиц сажи или оптической плотности среды [41]. Исторически для регистрации поглощения конденсированной фазой использовалась длина волны 633 нм, соответствующая излучению HeNe-лазера. В таком случае исключается возможный вклад в поглощение от газофазных компонентов — легких углеводородов и ПАУ (рис. 1). Ранее были получены колоколообразные температурные зависимости для оптической плотности, выхода сажи, объемной доли частиц от температуры при сжигании и пиролизе различных углеводородов [42–52].

Исследуя образование ПАУ и сажи при пиролизе разных углеводородов, можно выяснить, каким образом влияют различные межатомные связи в молекуле (ароматичность, двойная и тройная связи атомов углерода в линейных молекулах) на кинетику образования ПАУ и сажи и, если влияют, то как именно. В данной работе поставлена задача экспериментально исследовать оптическую плотность среды в процессе ударно-волнового пиролиза различных углеводородов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра с получением зависимости оптической плотности от температуры на нескольких длинах

волн, что позволит судить о преобладающих соединениях в тот или иной момент процесса сажеобразования. Эти измерения представляют важную информацию для валидации и улучшения существующих кинетических моделей образования ПАУ и сажи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Ударная труба. Эксперименты проводились за отраженными ударными волнами (ОУВ) в ударной трубе стандартной конструкции. Параметры за ОУВ рассчитывались по одномерной газодинамической теории без учета протекания химических реакций по измерениям скорости падающей ударной волны (ПУВ). Скорость ПУВ измерялась с помощью пьезоэлектрических датчиков давления РСВ113В26. Погрешность измерения скорости ПУВ приводила к погрешности определения температуры в ± 25 К. Был исследован пиролиз различных углеводородов — метана, этилена, ацетилена и бензола, разбавленных аргоном. Количество углеводорода в смеси варьировалось в диапазоне 0.25–5%. Составы исследованных смесей и диапазоны параметров за ОУВ представлены в таблице, где T_5 — температура за ОУВ, P_5 — давление за ОУВ, $P_{5\text{exp_av}}$ — среднее давление за ОУВ в серии экспериментов, $[C]$ — концентрация атомов углерода, $[C]_{\text{exp_av}}$ — средняя концентрация атомов углерода в серии. Смеси приготавливались манометрическим способом в смесевом баллоне 10 л и выдерживались не менее суток перед проведением экспериментов.

Выход сажи может быть существенно не одинаков среди рассмотренных углеводородов. По оценкам работы [45], выход в бензоле может быть около 80–90% даже при давлении меньше 2 бар. Выход в метане и этилене может быть меньше более чем на порядок. Поэтому, если проводить эксперименты с одинаковым количеством атомов углерода во всех смесях, получится либо очень маленькая величина поглощения в случае метана и этилена, либо насыщение сигнала экстинкции в случае бензола. Особенно усложняется ситуация при переходе к более коротким длинам волн. Кроме того, необхо-

димо учитывать особенности проведения эксперимента в ударной трубе: при увеличении доли молекулярных соединений в смеси условия в течение эксперимента начинают существенно отличаться от приближения нульмерного газодинамического реактора. Поэтому, в частности, в случае метана пришлось ограничиться 5% и увеличить давление, чтобы получить минимальные сигналы поглощения на 633 нм. В связи с этими обстоятельствами было принято решение выбрать разное количество атомов углерода в исходных смесях различных углеводородов. По данным таблицы видно, что концентрации атомов углерода в смесях метана и ацетилена близки, немного больше в случае этилена и существенно меньше в случае бензола.

Двухканальная экстинкция. На рис. 2 представлена схема экспериментальной диагностики. Был реализован двухканальный метод экстинкции, позволяющий определять временные профили оптической плотности на различных длинах волн в течение времени ударно-трубного эксперимента (~ 1 – 1.5 мс). Два канала использовались для обеспечения измерений на разных длинах волн в одном эксперименте. В качестве источника излучения в первом канале использовалась газоразрядная лампа с лазерной накачкой ISTEQ 150/XWS-65UV, во втором канале — HeNe или диодный лазер на длинах волн 633 и 405 нм соответственно, а в качестве детек-

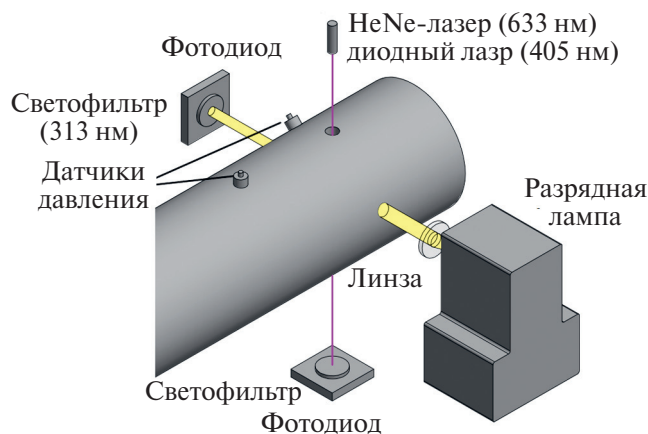


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для диагностики.

Составы исследуемых смесей и экспериментальные параметры

Состав	T_5 , К	P_5 , бар	$P_{5\text{exp_av}}$, бар	$[C]$, моль/м ³	$[C]_{\text{exp_av}}$, моль/м ³
5% CH ₄ + 95% Ar	1847–2484	5.79–7.69	6.4	1.29–2.81	1.87
5% C ₂ H ₄ + 95% Ar	1910–2540	3.12–4.0	3.5	1.4–5.04	2.12
3% C ₂ H ₂ + 97% Ar	1671–2418	3.62–4.65	4.1	0.95–2.87	1.53
0.25% C ₆ H ₆ + 99.75% Ar	1545–2160	3.96–4.56	4.3	0.29–0.78	0.43

торов — Si-фотодиоды с узкополосными светофильтрами Thorlabs DET10A/M. В качестве диагностических длин волн использовались 313, 405 и 633 нм.

На рис. 3 представлены характерные экспериментальные сигналы экстинкции. По измерению экстинкции определялась относительная оптическая плотность среды $D(t)$ по следующему соотношению:

$$D(t) = \frac{-\ln\left(\frac{I(t)}{I_0}\right)}{[C]l}, \quad (1)$$

где $I(t)$ интенсивность излучения, прошедшего через среду; I_0 интенсивность падающего излучения; l длина оптического пути, равная внутреннему диаметру ударной трубы. Нормировка на концентрацию атомов углерода производилась для того, чтобы проводить сравнения в смесях, содержащих различное начальное количество атомов углерода.

Кинетическое моделирование. Численное моделирование проводилось в программе OpenSMOKE++ [53] с использованием кинетической модели группы CRECK для роста ПАУ и конденсированных углеродных наночастиц при пиролизе и окислении широкого спектра углеводородных топлив [54–56]. Кинетическая схема включала реальные газофазные частицы ПАУ размером до 4–5 колец (до 18 атомов углерода) и псевдочастицы, описывающие ПАУ и углеродные наночастицы размером 20 и более атомов углерода, называемые BIN_{*i*}. BIN — означает «ящик», аналогия авторов, подчеркивающая «псевдо» свойства частицы, в которых количество атомов углерода удваивается с порядковым номером BIN_{*i*}; например, BIN₁ — 20 атомов углерода, BIN₄ — 160, BIN₂₅ ~ 10⁸ (соответствует размеру частиц ~ 0.2 мкм). В соответствии с описанием механизма первые четыре псевдочастицы BIN₁–BIN₄ — это крупные газофазные ПАУ (до 160 атомов углерода в молекуле), BIN₅ — это твердая углеродная псевдочастица с характерным размером около 2 нм, BIN₅–BIN₁₂ — отдельные сферические частицы, BIN₁₃–BIN₂₅ — агрегаты частиц BIN₁₂. Расчет проводился в нульмерном реакторе постоянного объема. Для анализа температурных зависимостей расчетного выхода отдельных газовых компонентов, а также общего выхода ПАУ или сажи в данной работе применялось соотношение

$$Y^* = \sum_{i=1}^n \frac{W_i c_i}{W_0 c_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где W_i — мольная доля i -го компонента; c_i — количество атомов углерода в молекуле i -го компонента; W_0 — мольная доля углеводорода в ис-

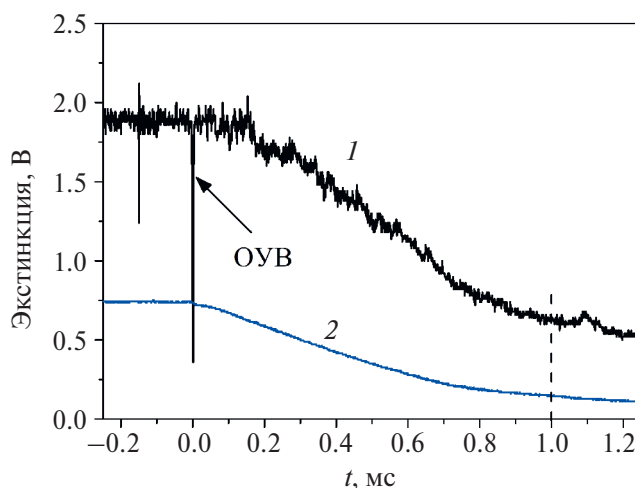


Рис. 3. Экспериментальные сигналы экстинкции, полученные на длинах волн 405 (1) и 313 (2) нм в смеси 0.25% C₆H₆ + 99.75% Ar при $T_5 = 1757$ К.

ходной смеси; c_0 — количество атомов углерода в молекуле исходного углеводорода в смеси; n — число компонентов, учитываемое при расчете выхода тех или иных соединений. Для оценки общего выхода ПАУ или другими словами — доли от общего количества углерода, запасенной в молекулах ПАУ, проводилось суммирование количества компонентов с количеством атомов углерода в молекуле от 8 штук, имеющих циклическую структуру, а также псевдочастиц от BIN₁ до BIN₄. Для оценки выхода конденсированной фазы или наночастиц углерода проводилось суммирование по компонентам от BIN₅ до BIN₂₅.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 4 представлены полученные температурные зависимости оптической плотности на разных длинах волн при пиролизе исследованных углеводородов: метана, этилена, ацетилена, бензола. Экспериментальные условия ограничены температурой $T_5 \approx 2600$ К, так как при более высоких температурах за фронтом ПУВ начинаются реакции пиролиза и изменение параметров газовой смеси, что приводит к отличию параметров за ОУВ от начальных, указанных в таблице. Во всех смесях наблюдаются хорошо известные колоколообразные зависимости [41]. Измерения на длине волны 633 нм согласуются с аналогичными измерениями для метана [50], этилена [46, 49, 50, 52], ацетилена [47, 49, 50], бензола [45, 48, 51]. На длинах волн 405 и 313 нм зависимость от температуры аналогичная наблюдаемой на 633 нм — колоколообразная. При пиролизе ацетилена оптическая плотность на 313 нм после достижения максимального значения при

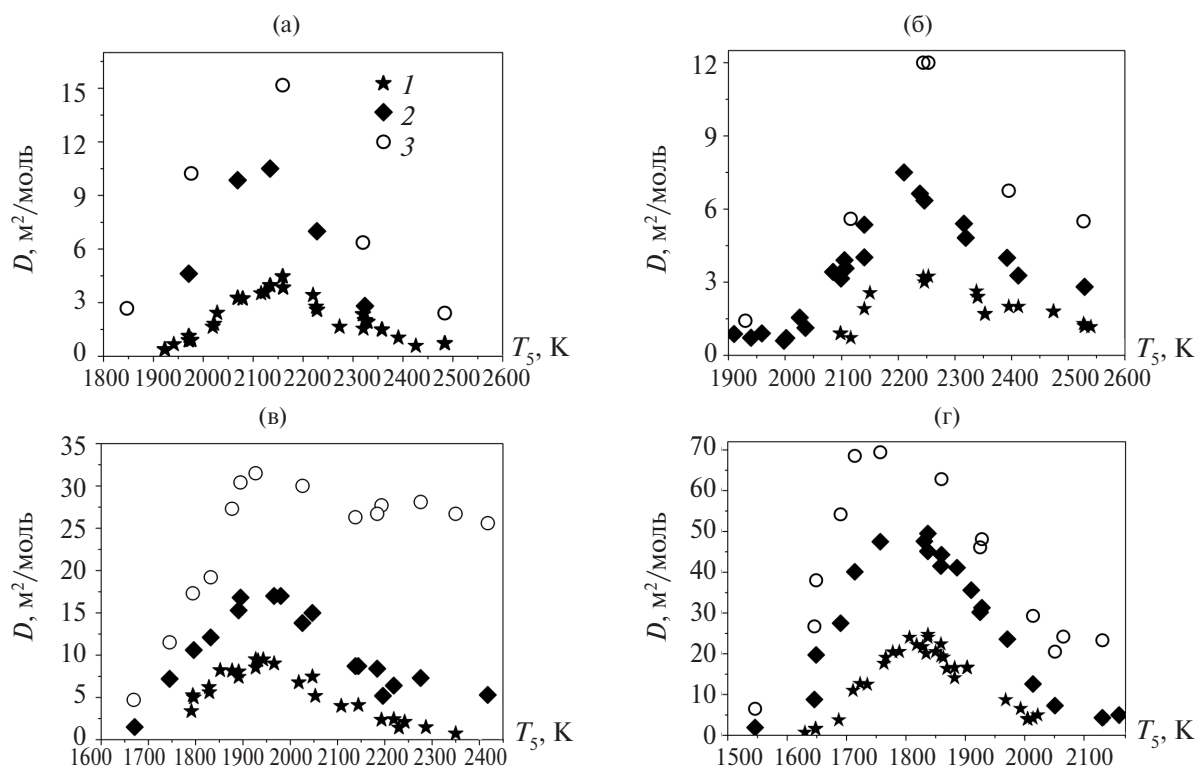


Рис. 4. Температурные зависимости оптической плотности при пиролизе смесей 5% CH_4 + 95% Ar (а), 5% C_2H_4 + 95% Ar (б), 3% C_2H_2 + 97% Ar (в), 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ar (г) в момент времени 1 мс на разных длинах волн: 1 – 633 нм, 2 – 405, 3 – 313.

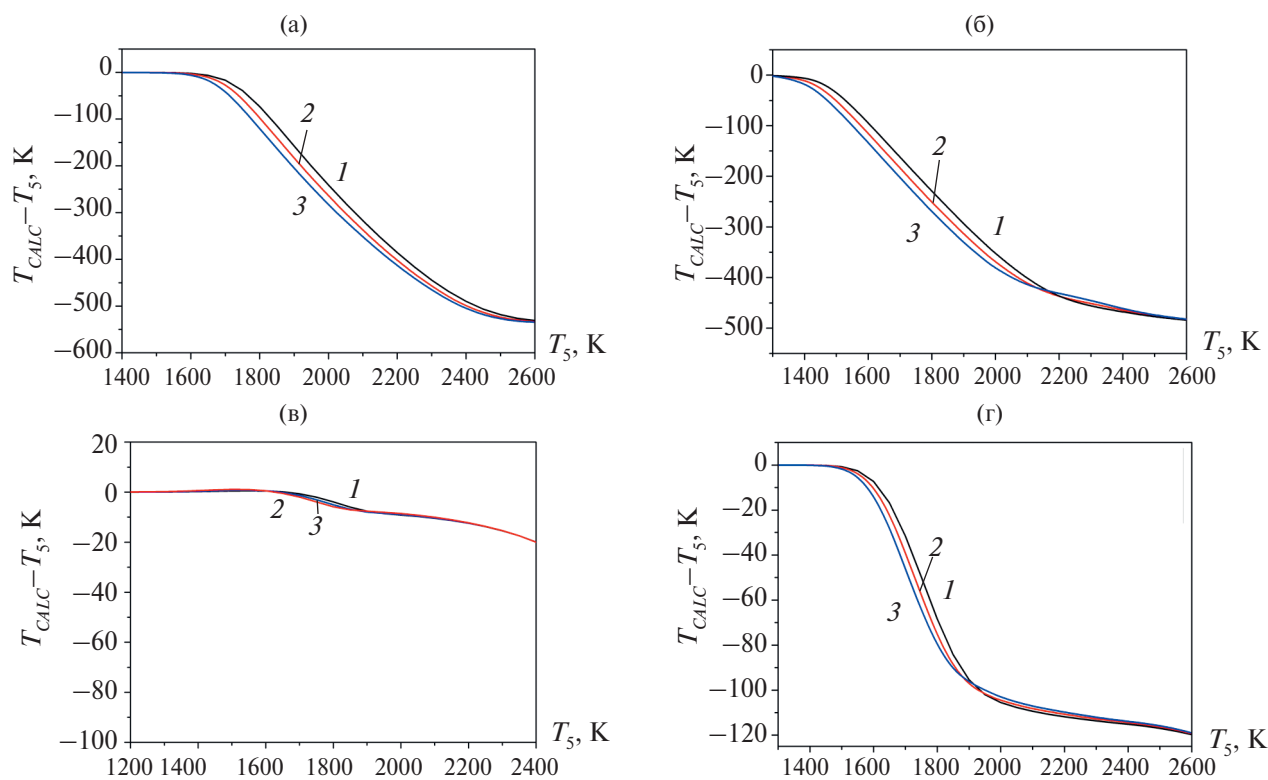


Рис. 5. Расчетное изменение температуры относительно начальной температуры за ОУВ при пиролизе смесей: (а) – 5% CH_4 + 95% Ar, давление – 6.3 бар; (б) – 5% C_2H_4 + 95% Ar, 3.5; (в) – 3% C_2H_2 + 97% Ar, 4.1; (г) – 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ar, 4.3 бар; 1 – к моменту времени расчета 0.65 мс, 2 – 1, 3 – 1.5.

$T_5 \sim 1900$ К с дальнейшим увеличением температуры остается примерно на том же уровне (кружочки на рис. 4в). По сравнению со всеми рассмотренными в данной работе углеводородами при пиролизе бензола (рис. 4г) наблюдаются самые большие значения оптической плотности на всех длинах волн и небольшой сдвиг максимального значения по температуре с увеличением длины волны.

В работах [48, 51, 52, 57] показано, что при пиролизе углеводородов вследствие протекания химических реакций даже в случае сильного разбавления аргоном возможно значительное падение температуры – на сотни градусов относительно условий за ОУВ. Эти тепловые эффекты могут вызывать смещение максимумов колоколообразных зависимостей в ходе пиролиза углеводородов при изменении концентрации в начальной смеси или при переходе от одного углеводорода к другому. В работах [51, 52] показано, что экспериментально наблюдаемое падение температуры хорошо предсказывается расчетами по современным кинетическим механизмам. Поэтому в данной работе проведены кинетические расчеты для оценки изменений реальной температуры в течение времени эксперимента и измерений оптической плотности. На рис. 5 представлены результаты расчетов отклонения расчетной температуры T_{CALC} от начальной за ОУВ T_5 для трех времен: 0.65, 1 и 1.5 мс. Разные моменты времени рассматривались для оценки того, насколько отличается текущая температура реагирующей газовой смеси от начальной T_5 в течение времени эксперимента. Во всех смесях наблюдается уменьшение температуры относительно T_5 . Незначительное отклонение температуры от T_5 можно отметить для смеси 3% $\text{C}_2\text{H}_2 + 97\%$ Ar, что хорошо согласуется с измерениями в [47]. Наибольшее падение температуры наблюдается в смесях 5% $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ и 5% $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Ar}$ – до 500 градусов при высоких температурах, что согласуется с измерениями для этилена в [52]. Расчеты для разных времен 0.65, 1 и 1.5 мс не показывают существенных различий по температуре. Это свидетельствует о том, что наиболее существенное теплопоглощение происходит достаточно быстро (до 0.65 мс) за счет начальных реакций распада исходного углеводорода.

На рис. 6 представлены расчетные зависимости выхода сажи от начальной температуры, определенные путем суммирования по компонентам от BIN_5 до BIN_{25} по соотношению (2). Результаты расчетов представлены на моменты времени 1, 1.5 и 5 мс. Выход сажи на момент расчета 1 мс (рис. 6а) максимален по расчету у метана и этилена, далее бензол и минимальный выход у смеси с ацетиленом. С увеличением вре-

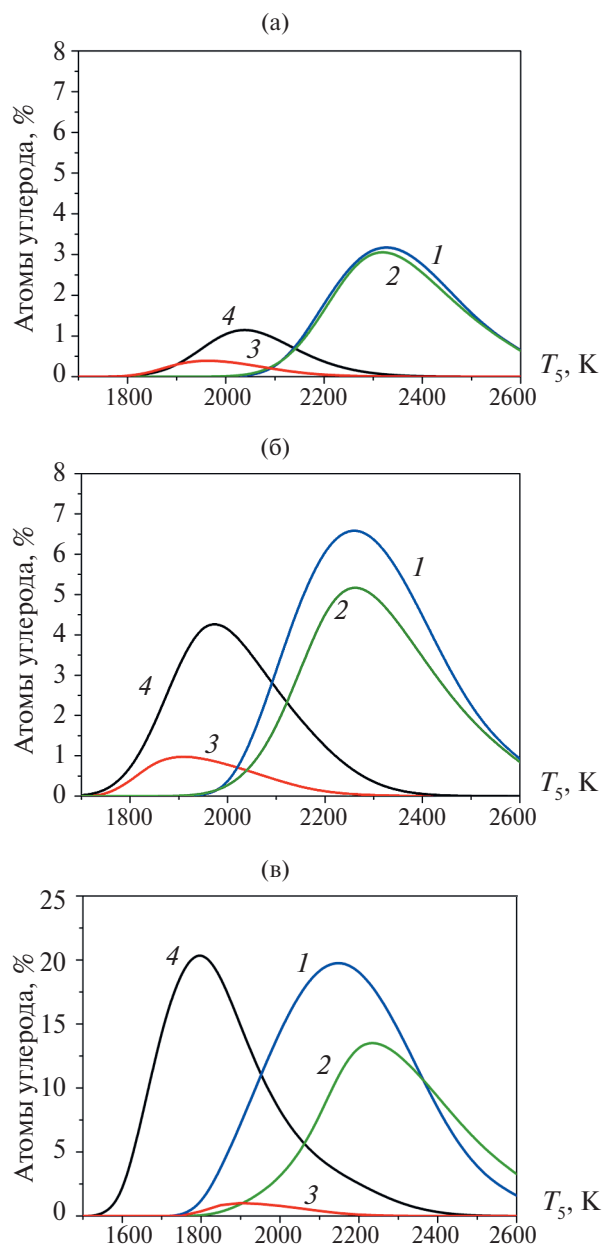


Рис. 6. Расчетные зависимости выхода сажи от начальной температуры на момент времени 1 (а), 1.5 (б) и 5 мс (в) для различных смесей: 1 – 5% $\text{CH}_4 + 95\%$ Ar, 2 – 5% $\text{C}_2\text{H}_4 + 95\%$ Ar, 3 – 3% $\text{C}_2\text{H}_2 + 97\%$ Ar, 4 – 0.25% $\text{C}_6\text{H}_6 + 99.75\%$ Ar.

мени расчета выход сажи при пиролизе бензола возрастает относительно других рассмотренных углеводородов (рис. 6б, 6в). Сразу можно отметить, что экспериментальные наблюдения прямо противоположны результатам расчета: максимальная оптическая плотность на 633 нм на момент измерений 1 мс наблюдалась при пиролизе бензола, а минимальная при пиролизе метана и этилена (см. рис.4).

Расчетный выход ПАУ также имеет колоколообразную зависимость от температуры (рис. 7). Выход ПАУ максимальный при пиролизе бензола, что находится в согласии с экспериментальными данными на длинах волн 313 и 405 нм. Существенной разницы между относительными выходами ПАУ при пиролизе разных углеводородов на разные моменты времени расчета (1 и 1.5 мс) не наблюдается. Наибольший выход ПАУ можно отметить для бензола, далее метан и этилен (в 5–6 раз меньше) и совсем небольшое значение в случае ацетилена. Таким образом, тенденции выхода ПАУ и выхода конденсированной фазы по расчету не одинаковые. В случае конденсированной фазы время расчета влияет на тенденцию выхода сажи (см. рис. 5): на 1-й мс для бензола в 3 раза меньше, чем для метана и этилена, а на 5-й мс одинаковые значения для бензола и метана и в 1.5 раза меньше для этилена.

Расчетный выход ПАУ в случае пиролиза ацетилена существенно мал как по сравнению с результатами расчетов для других углеводородов, так и относительно результатов экспериментов.

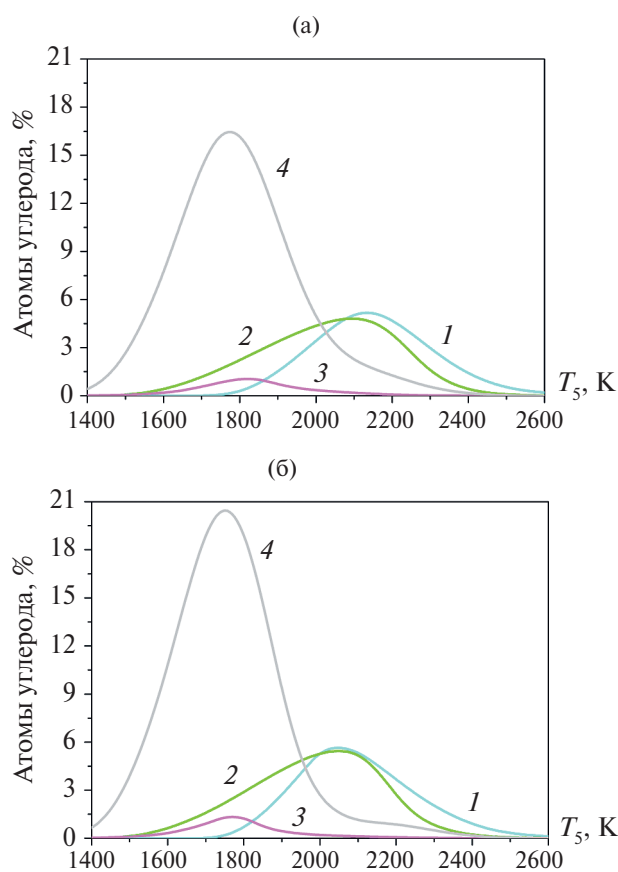


Рис. 7. Расчетные зависимости выхода ПАУ от начальной температуры на момент времени 1 (а) и 1.5 мс (б) для различных смесей: 1 – 5% CH_4 + 95% Ar, 2 – 5% C_2H_4 + 95% Ar, 3 – 3% C_2H_2 + 97% Ar, 4 – 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ar.

Случай ацетилена можно выделить отдельно: и для выхода ПАУ, и для выхода сажи расчетные значения на порядок величины меньше, чем для остальных углеводородов. Таким образом, можно сделать вывод, что расчетная модель хуже всего описывает сажеобразование при пиролизе ацетилена.

Можно отметить, что максимум выхода ПАУ наблюдается при меньших температурах, чем максимум выхода конденсированной фазы для всех рассмотренных углеводородов. Таким образом, расчетные колоколообразные зависимости для ПАУ сдвинуты в сторону меньших температур относительно таких зависимостей для сажи. В то же время экспериментально наблюдаемые колоколообразные зависимости на разных длинах волн имеют сдвиг только в случае пиролиза бензола и этот сдвиг наблюдается в пределах 100 K (см. рис. 4г), что существенно меньше, чем в случае расчетов.

На рис. 8 представлены результаты расчетов следующих промежуточных соединений: бензола (C_6H_6), ацетилена (C_2H_2), диацетилена (C_4H_2) и триацетилена (C_6H_2). Для выхода бензола наблюдается колоколообразная зависимость от температуры за исключением смеси, где бензол был исходным углеводородом (рис. 8а). Результаты расчетов по выходу ацетилена, диацетилена и триацетилена показали увеличение количества этих компонентов с увеличением температуры. Наиболее существенное количество углерода по результатам расчетов запасается в этих трех компонентах при высоких температурах при пиролизе бензола и ацетилена. Это свидетельствует в пользу присутствия полииннового пути образования зародышей сажевых частиц. Отсутствие данного пути сажеобразования в использованном кинетическом механизме может быть причиной несогласия полученных экспериментальных и расчетных данных по оптической плотности и выходу сажи в ацетилена и бензоле.

ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость оптической плотности. На рис. 9 представлены результаты измерения оптической плотности на длине волны 633 нм в зависимости от начальной температуры за ОУВ T_5 и расчетной температуры в момент времени 1 мс T_{CALC} . В последнем варианте максимумы зависимостей оказываются при одной температуре $T \approx 1775$ K для разных углеводородов: метана, этилена и бензола. Максимум оптической плотности на 633 нм в случае ацетилена существенно сдвинут по температуре ~ 1950 K. Хорошо известно, что оптическая плотность на 633 нм пропорциональна выходу сажи [41]. Таким образом, отличие темпе-

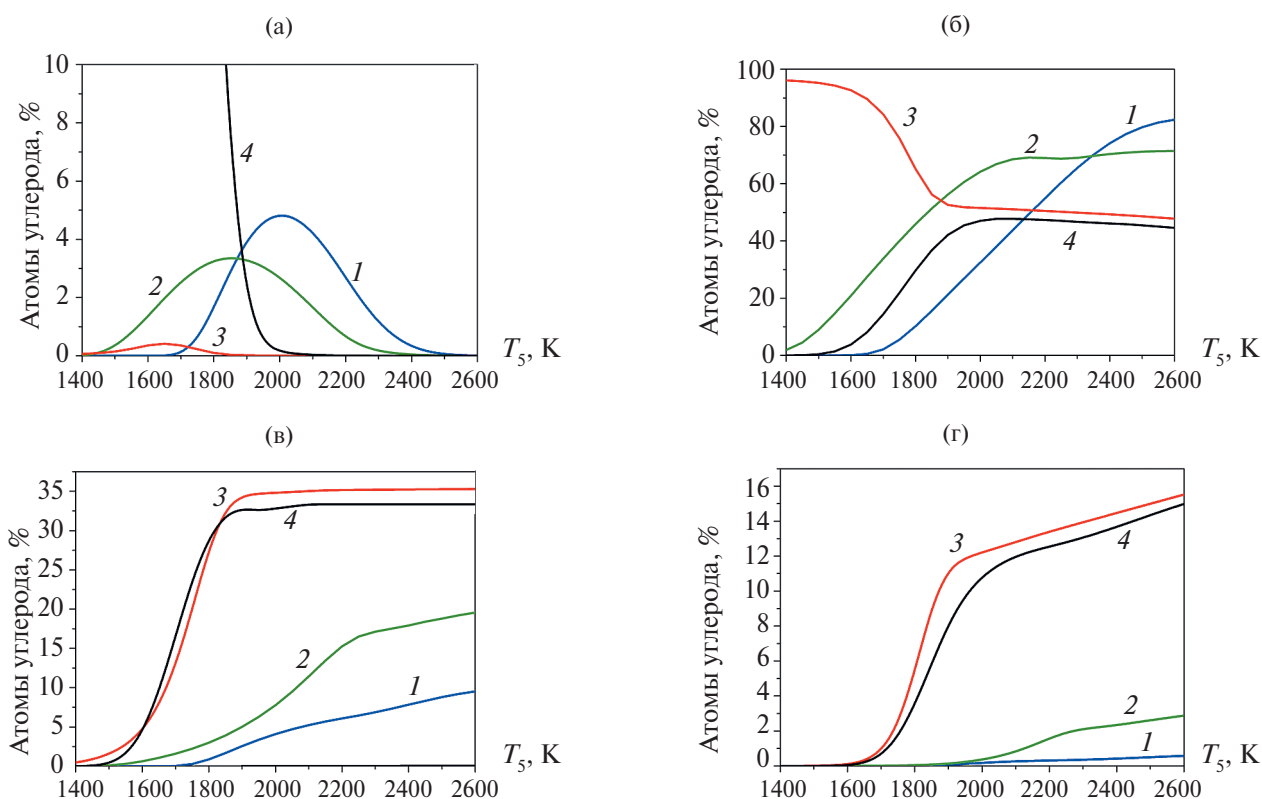


Рис. 8. Расчетные зависимости выхода бензола (C_6H_6) – (а), ацетилена (C_2H_2) – (б), диацетилена (C_4H_2) – (в), триацетилена (C_6H_2) – (г) от начальной температуры на момент времени 1 мс для различных смесей: 1 – 5% CH_4 + 95% Ar, 2 – 5% C_2H_4 + 95% Ar, 3 – 3% C_2H_2 + 97% Ar, 4 – 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ar.

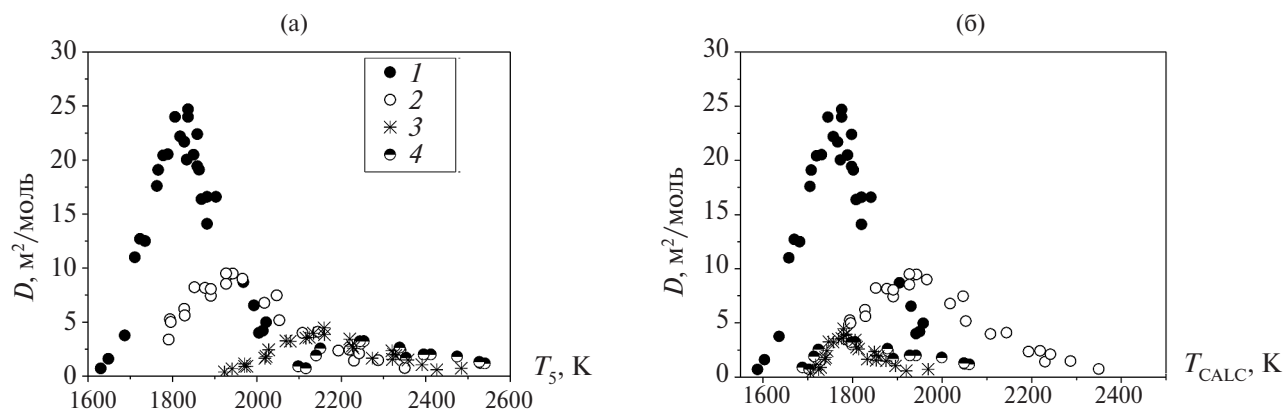


Рис. 9. Экспериментальные зависимости оптической плотности на длине волны 633 нм в зависимости от начальной температуры за ОУВ T_5 (а) и расчетной температуры T_{calc} (б) на момент измерения 1 мс для различных смесей: 1 – 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ar, 2 – 3% C_2H_2 + 97% Ar, 3 – 5% CH_4 + 95% Ar, 4 – 5% C_2H_4 + 95% Ar.

ратурной зависимости оптической плотности на 633 нм при пиролизе ацетилена от остальных углеводородов свидетельствует о том, что кинетический механизм образования конденсированной фазы при пиролизе ацетилена может отличаться от механизма сажеобразования при пиролизе других углеводородов, в частности метана, этилена и бензола. Максимальное значение

оптической плотности наблюдается для бензола, для ацетилена примерно в 2 раза меньше, а для метана и этилена еще в 2 раза меньше. Это может быть связано с ароматической структурой бензола, вследствие чего ПАУ и сажевые частицы способны формироваться более быстро и интенсивно, чем при пиролизе углеводородов с линейными структурами.

Наблюдаемую при пиролизе углеводородов колоколообразную температурную зависимость выхода сажи можно объяснить следующими рассуждениями. Левая ветвь «колокола» соответствует увеличению степени распада исходного углеводорода при повышении температуры, что приводит к наличию в среде большего количества углерода в виде радикалов — «строительного материала», способного затем конденсироваться. Правую ветвь и уменьшение оптической плотности на 633 нм при высоких температурах можно объяснить уменьшением размеров диагностируемых частиц и изменением их оптических свойств [55], вследствие чего маленькие частицы перестают поглощать излучение в видимой части спектра. Механизм снижения максимального размера частиц при повышении температуры в свою очередь можно объяснить двумя способами. Первый — сдвиг равновесия химических реакций образования ПАУ в сторону диссоциации при повышении температуры. Второй — при более высоких температурах реакции формирования зародышей сажи/ПАУ протекают быстрее, вследствие чего на начальных этапах образуется больше зародышей, из-за чего «материала», которым являются углеродсодержащие молекулы, для дальнейшего поверхностного роста частиц остается меньше и их средний размер оказывается меньше, чем при более низких температурах. Отметим, что снижение оптической плотности в УФ-области спектра у правой ветви «колокола» при пиролизе углеводородов (рис. 4) обнаружено впервые в данной работе. Этот факт противоречит упомянутой выше гипотезе образования большого количества более мелких углеродных наночастиц и ПАУ, прозрачных в видимом диапазоне спектра. Как обсуждалось выше, такие ультрамелкие частицы имеют существенное поглощение в УФ-области и не могли бы обусловить снижение оптической плотности в правой ветви «колокола», наблюдаемое в данных экспериментах (рис. 4). Из этого следует, что при высоких температурах, где наблюдается правая ветвь — спад «колокола», углерод остается в газовой фазе, причем в существенно меньших молекулярных соединениях, прозрачных в области 313 и 405 нм.

Зависимость коэффициента экстинкции углеродных наночастиц от длины волны. При измерениях экстинкции на коротких длинах волн 313 и 405 нм вклад частиц сажи может быть значительным по сравнению с ПАУ. Чтобы понять, насколько существенно поглощение на этих длинах волн различными ПАУ, необходимо оценить величину ослабления сигнала формируемыми углеродными наночастицами. Судя по собранным литературным данным в работе [24]

(см. также рис. 1), спектр поглощения молекул ПАУ не включает в себя длину волны 633 нм. Поэтому измерения, проведенные на данной длине волны, можно использовать для оценки вклада наночастиц в экстинкцию на других длинах волн. Опишем методику, по которой производилась оценка поглощения наночастиц на диагностических длинах волн 313 и 405 нм по измерениям на 633 нм. Расчет основывается на законе Ламберта—Бугера—Бэра в форме

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-K_{\text{ext}}l), \quad (3)$$

где I — интенсивность излучения, прошедшего через среду; I_0 — интенсивность падающего излучения; K_{ext} — коэффициент экстинкции; l — длина оптического пути, равная внутреннему диаметру ударной трубы. Коэффициент экстинкции равен сумме коэффициентов поглощения газовых компонентов и коэффициента экстинкции углеродных наночастиц. Коэффициент экстинкции для сажи равен сумме коэффициентов поглощения и рассеяния. В случае частиц малых размеров измерения попадают в предел Рэлея ($d \ll \lambda$), и коэффициент экстинкции полностью определяется коэффициентом поглощения. Коэффициент поглощения для углеродных наночастиц в приближении Рэлея [33]

$$K_{\text{abs}_s} = \frac{\pi^2}{\lambda} E(m, \lambda) N d^3, \quad (4)$$

где $E(m)$ — функция коэффициента преломления углеродных наночастиц, N — концентрация углеродных наночастиц, d — диаметр наночастиц. Тогда из соотношений (1), (3) и (4) можно получить отношение оптических плотностей на разных длинах волн:

$$\frac{D_\lambda}{D_{\lambda=633}} = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda}{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\lambda=633}} = \frac{E(m, \lambda)}{E(m, \lambda=633)} \frac{633}{\lambda}. \quad (5)$$

Для определения коэффициента экстинкции на более коротких длинах волн относительно 633 нм необходимо знать зависимость функции показателя преломления $E(m, \lambda)$ от длины волны. Значение этой функции имеет некоторую неопределенность в зависимости от размера и структуры углеродных наночастиц [30, 59]. Зависимость (5), полученная для отношения оптических плотностей по литературным данным [30, 37, 59], представлена на рис. 10. Зависимость коэффициента преломления от длины волны была найдена с помощью линейной интерполяции и экстраполяции по литературным данным [59]. В работах [59, 60] проведены измерения

$E(m, \lambda)$ на длине волны 1064 нм и экспериментально найдено отношение $E(m, 532)/E(m, 1064)$ на длинах волн 532 и 1064 нм для частиц, сформировавшихся при условиях, аналогичных условиям проведенных в данной работе экспериментов: ударно-волновом пиролизе ацетилена и этилена. Однако справедливость экстраполяции данных, полученных в диапазоне 532–1064 нм, на область 300–400 нм неочевидна. В работах [30, 37] в отличие от [59, 60] проведены измерения коэффициента поглощения в УФ-видимой области спектра. Данные [60] для пламени этилена совпадают с результатами [30] в том, что на низких высотах пламени, где формируются молодые мелкие частицы, сильнее выражена зависимость $E(m)$ от длины волны в диапазоне 500–1000 нм. Тогда как для частиц на больших высотах пламени (более крупные частицы) $E(m, \lambda)$ имеет практически постоянное значение. В [30] определено значение $E(m, \lambda)$ для частиц, сформировавшихся в пламени этилена на разных высотах, для диапазона длин волн 230–850 нм. В этой работе отмечено, что наблюдаются сильное падение значения $E(m, \lambda)$ в диапазоне от 250 до 300 нм и гораздо более пологое падение $E(m, \lambda)$ в диапазоне от 400 до 800 нм. Данный факт свидетельствует о невозможности экстраполяции данных, полученных для 532–1064 нм, в область 300–400 нм. Еще один примечательный факт состоит в том, что значения отношения оптических плотностей для длин волн короче 633 нм для частиц, образованных в пламени

ацетилена и при пиролизе ацетилена в отличие от этилена, лежат ниже зависимости $\sim 1/\lambda$ [59]. Но эти значения получены также экстраполяцией данных, полученных на 532 и 1064 нм, в УФ-область, что является спорным подходом. К сожалению, других данных, полученных для значений $E(m, \lambda)$ или коэффициента поглощения для углеродных наночастиц, образованных при пиролизе или горении ацетилена, в литературе не нашлось. В работе [37] исследованы оптические свойства углеродных аэрозолей, содержащих разное количество органического углерода ОС в составе частиц. С увеличением ОС в составе аэрозолей существенно увеличивается их поглощательная способность в УФ-области спектра. Эти данные также представлены на рис. 10.

Другой подход для описания спектральной зависимости коэффициента поглощения углеродных наночастиц, который можно встретить в литературе, связан с введением коэффициента дисперсии α [29–31, 33, 38, 39]:

$$K_{\text{abs}_s} = c\lambda^{-\alpha}, \quad (6)$$

где c — константа. В рамках такого подхода отношение оптической плотности на разных длинах волн можно найти по следующему соотношению:

$$\frac{D_\lambda}{D_{\lambda=633}} = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda}{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\lambda=633}} = \left(\frac{\lambda}{633}\right)^{-\alpha}. \quad (7)$$

Коэффициент дисперсии, характеризующий спектральную зависимость коэффициента поглощения, может существенно отличаться от единицы в случае молодых частиц маленького размера [29, 30, 38]. На рис. 10 построены кривые, соответствующие трем значениям коэффициента дисперсии: 1, 1.5 и 2. Таким образом, можно сделать вывод, что основной массив литературных данных о прямых измерениях экстинкции частиц сажи в УФ-области лежит в диапазоне между значениями коэффициента дисперсии 1 и 2.

Спектральная зависимость оптической плотности при разных температурах пиролиза углеводородов. На рис. 11–14 представлены спектральные зависимости оптической плотности газовой среды, содержащей конденсированную фазу, образовавшуюся при пиролизе метана, этилена, ацетилена или бензола к моменту 1 мс при разных температурах за ОУВ. Температуры для представления результатов выбраны в соответствии с положением «колокола» в той или иной смеси: на левой ветви, в районе максимума и на правой ветви (см. рис. 4). Экспериментальные данные показаны точками на рис. 11–14. Кри-

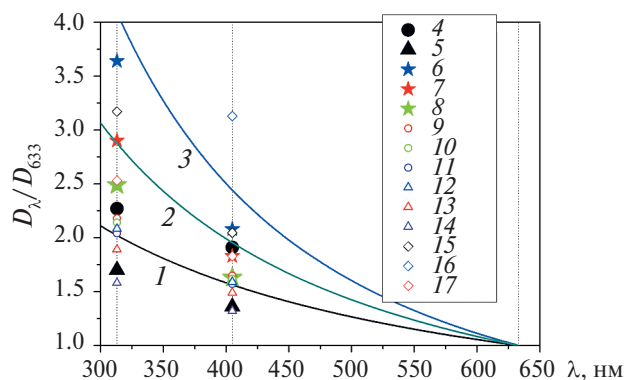


Рис. 10. Зависимости отношения оптических плотностей от длины волны для среды, содержащей углеродные наночастицы: 1 — $633/\lambda$; 2 — $633/\lambda^{1.5}$; 3 — $633/\lambda^2$; 4 — пиролиз этилена [59]; 5 — пиролиз ацетилена [59]; 6 — пламя этилена 8 мм [30]; 7 — пламя этилена 10 [30]; 8 — пламя этилена 14 [30]; 9 — пламя этилена 10 [60]; 10 — пламя этилена 13–15 [60]; 11 — пламя этилена 17–20 [60]; 12 — пламя ацетилена 5 [59]; 13 — пламя ацетилена 10 [59]; 14 — пламя ацетилена 20 [59]; 15 — аэрозоль с ОС 4% [37]; 16 — аэрозоль с ОС 87% [37]; 17 — пламя этилена 8 мм [37].

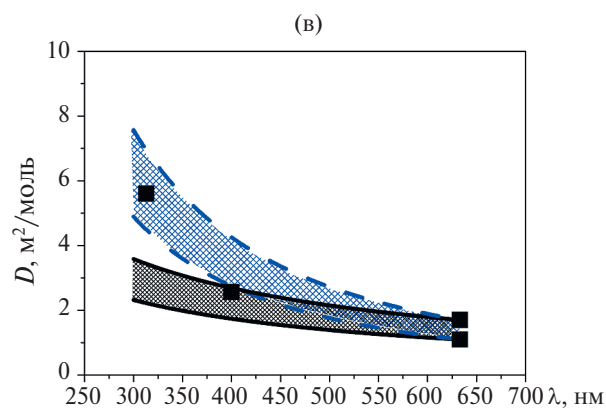
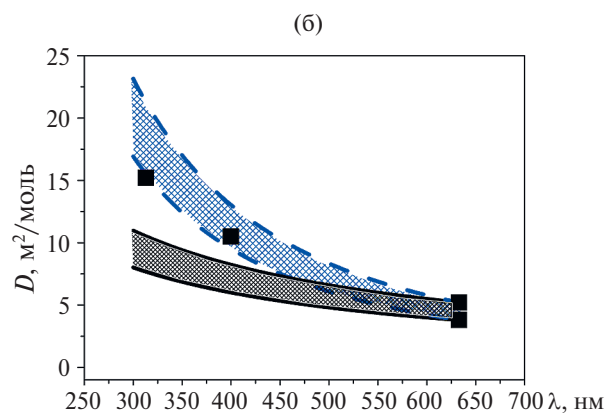
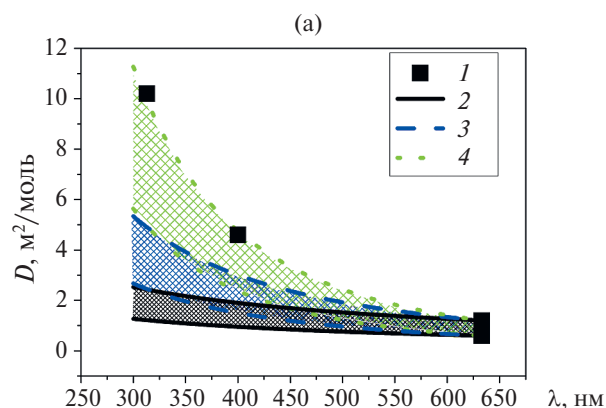


Рис. 11. Спектральные зависимости оптической плотности среды при пиролизе смеси 5% CH_4 + 95% Ar при разных температурах: (а) – $T_s = 1975$ К, 1 мс; (б) – 2150, 1; (в) – 2325, 0,8; 1 – эксперимент, 2 – $1/\lambda$, 3 – $1/\lambda^2$, 4 – $1/\lambda^3$.

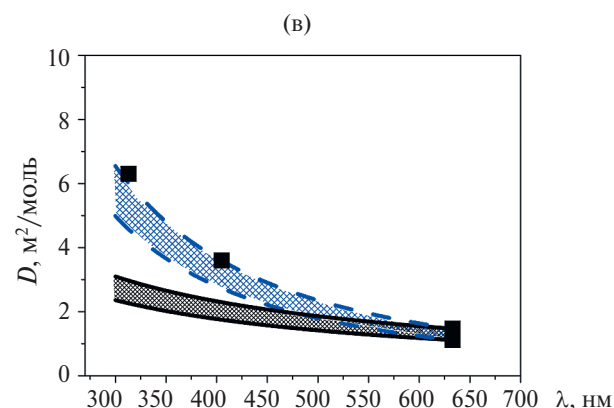
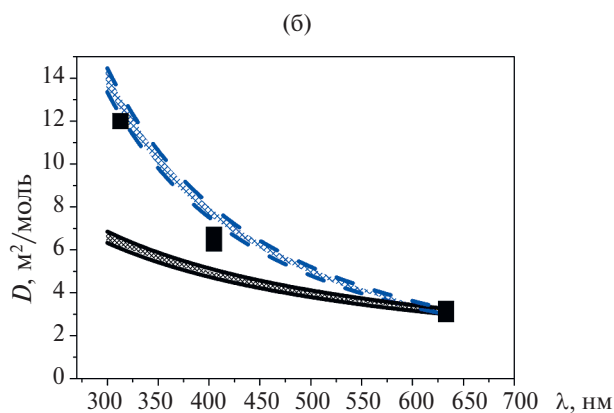
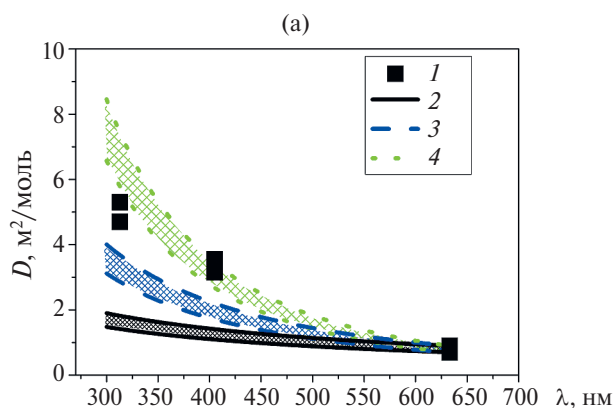


Рис. 12. Спектральные зависимости оптической плотности среды при пиролизе смеси 5% C_2H_4 + 95% Ar при разных температурах: (а) – $T_s = 2100$ К, 1 мс; (б) – 2250, 1; (в) – 2400, 0,8; 1 – эксперимент, 2 – $1/\lambda$, 3 – $1/\lambda^2$, 4 – $1/\lambda^3$.

вые рассчитаны по соотношению (7) в диапазоне 300–633 нм со значениями коэффициента дисперсии 1 и 2 или 1, 2 и 3. Для каждого значения коэффициента дисперсии представлены заштрихованные области, отражающие диапазон экспериментальных погрешностей определения оптической плотности на длине волны 633 нм.

В случае пиролиза метана и этилена при температурах в районе максимума «колокола» и на

правой ветви результаты измерения оптической плотности на длинах волн 313 и 405 нм лежат на зависимости $\sim \lambda^{-2}$ в пределах погрешности определения оптической плотности на 633 нм (рис. 11б, 11в, 12б, 12в). Данную величину коэффициента поглощения излучения на длинах волн 313 и 405 нм средой, содержащей конденсированные частицы, можно отнести к поглощению только частицами, если принять гипотезу суще-

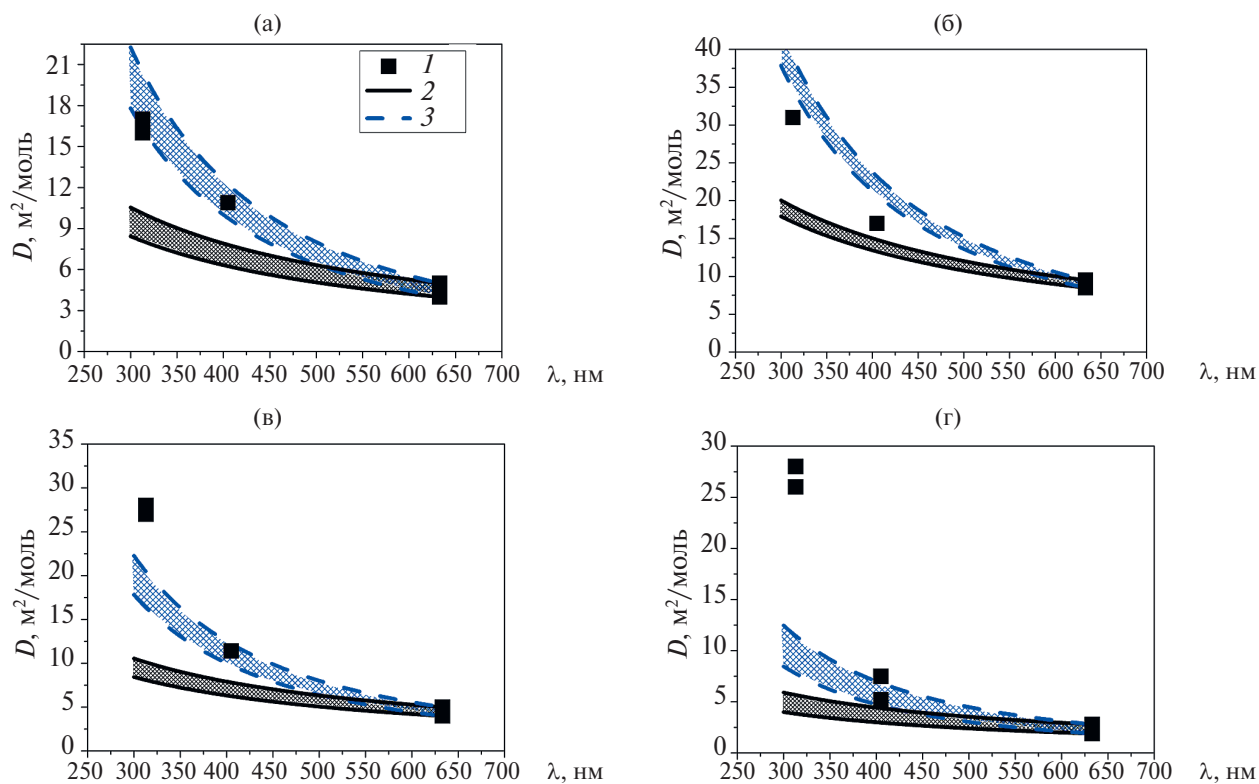


Рис. 13. Спектральные зависимости оптической плотности среды при пиролизе смеси 3% C_2H_2 + 97% Ag при разных температурах: (а) – $T_s = 1800$ К, 1 мс; (б) – 1925–1950, 1; (в) – $T_s = 2100$, 1; (г) – 2200, 1; 1 – эксперимент, 2 – $1/\lambda$, 3 – $1/\lambda^2$.

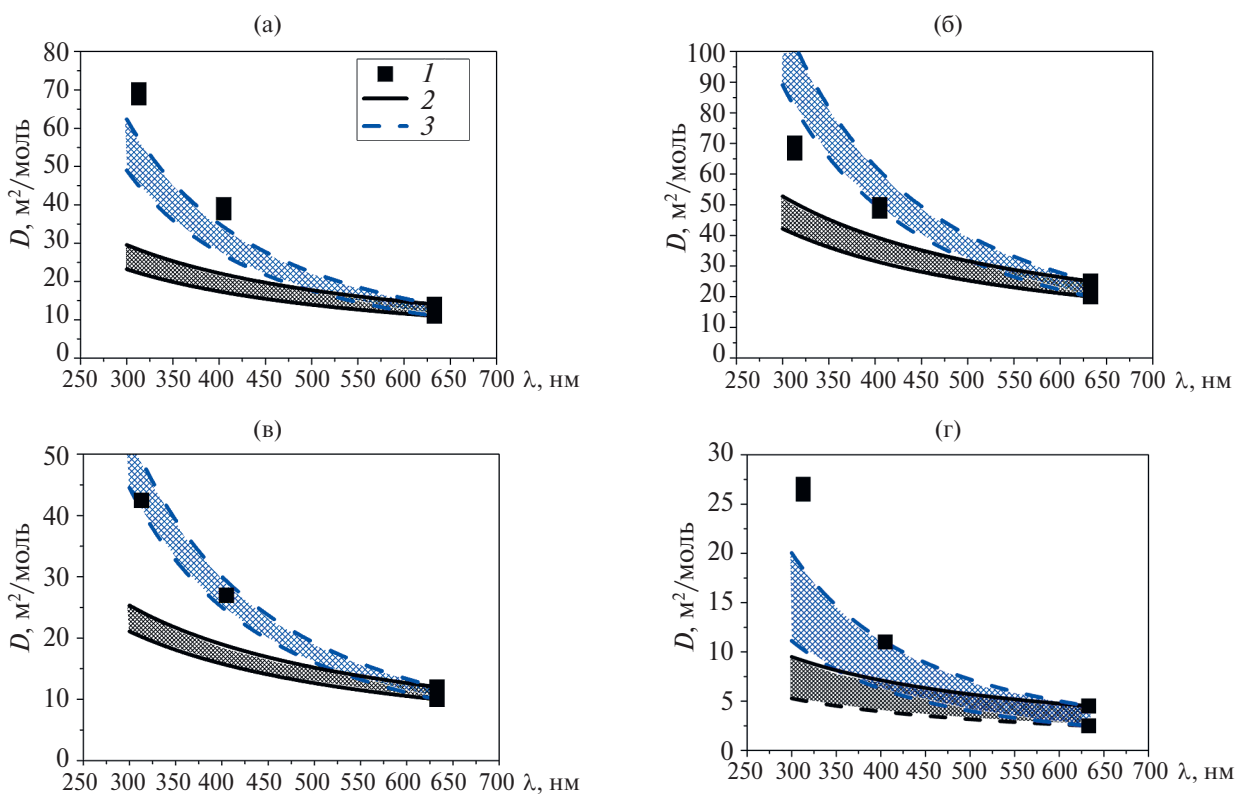


Рис. 14. Спектральные зависимости оптической плотности среды при пиролизе смеси 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ag при разных температурах: (а) – $T_s = 1725$ К, 1 мс; (б) – 1800, 1; (в) – 1950, 1; (г) – 2025, 1; 1 – эксперимент, 2 – $1/\lambda$, 3 – $1/\lambda^2$.

ственного изменения их оптических свойств в УФ-области. Это предположение подтверждается измерениями экстинкции в пламени на низких высотах в [30]. Стоит отметить, что в упомянутой работе отдельно проводились измерения поглощения излучения газовыми компонентами, при этом вклад газовых молекул на длинах волн выше 300 нм оказался незначителен. При более низких температурах (рис. 11а и 12а), соответствующих левой ветви «колокола» (неполному разложению исходного углеводорода), измерения оптической плотности на длинах волн 313 и 405 нм лежат на зависимости $\sim \lambda^{-3}$. Данное существенное отклонение от классической зависимости $\sim \lambda^{-1}$ сложно отнести только на счет изменения оптических свойств наночастиц. По всей видимости, в данной области условий наряду с конденсированной фазой значительный вклад в поглощение вносят различные ПАУ. Другим предположением может быть то, что частицы, формирующиеся в условиях левой ветви «колокола», содержат существенное количество органического углерода и по структуре существенно отличаются от частиц, формирующихся в районе максимума «колокола» или на правой его ветви. Данные гипотезы требуют дальнейших исследований.

Для условий пиролиза ацетилена результаты представлены при четырех температурах: 1800 К, соответствующей левой ветви «колокола», 1925–1950 К — максимум «колоколов», 2100, 2200 К — правая ветвь. В случае пиролиза ацетилена при низкой температуре (левая ветвь зависимости) измерения оптической плотности на длинах волн 313 и 405 нм соответствуют функции $\sim \lambda^{-2}$ (рис. 13а), в районе максимума — между λ^{-1} и λ^{-2} . С дальнейшим увеличением температуры (правая ветвь) измеренные значения оптической плотности на длине волны 405 нм снова описываются функцией $\sim \lambda^{-2}$, а на длине волны 313 нм — существенно выше. Есть предположение, что при высоких температурах существенный вклад в поглощение на длине волны 313 нм вносят полииновые молекулы [61]. Данную гипотезу подтверждают кинетические расчеты (см. рис. 8), показывающие большой выход мелких полииновых молекул при высоких температурах при пиролизе ацетилена. Нужно отметить, что используемая кинетическая схема включает только соединения C_4H_2 , C_6H_2 и C_8H_2 , но не учитывает более крупных полииновых молекул. В недавней работе [62] также отмечен существенный вклад полиинов в процесс сажеобразования при пиролизе ацетилена.

В случае пиролиза бензола наблюдается сдвиг максимумов колоколообразных кривых в зависимости от длины волны (рис. 4г). Температу-

ра за ОУВ, при которой наблюдается максимум оптической плотности на длине волны 633 нм, лежит в диапазоне 1800–1825 К, 405 нм — 1750–1825 К, 313 нм — 1725–1750 К. Для пиролиза бензола результаты спектральной зависимости оптической плотности представлены при четырех температурах: 1725 К соответствует левой ветви колоколообразной зависимости на 633 нм и максимуму на 313 нм, 1800 К — максимум при 633 и 405 нм, 1950 и 2025 К — правая ветвь «колоколов» при всех длинах волн. При $T_5 \approx 1725$ К значения оптической плотности на длинах волн 313 и 405 нм лежат выше зависимости $\sim \lambda^{-2}$, при $T_5 \approx 1800$ К на 405 нм — $\sim \lambda^{-2}$, на 313 нм — между λ^{-1} и λ^{-2} . При $T_5 \approx 1950$ К значения оптической плотности на длинах волн 313 и 405 нм соответствуют $\sim \lambda^{-2}$, при $T_5 \approx 2025$ К на 405 нм $\sim \lambda^{-2}$, на 313 нм — существенно выше зависимости λ^{-2} . Из этих наблюдений можно сделать вывод, что при температуре $T_5 \approx 1725$ К присутствует вклад в сигнал экстинкции на длинах волн 313 и 405 нм за счет поглощения излучения молекулами ПАУ. При $T_5 \approx 2025$ К на длине волны 313 нм возможно участие молекул полиинов в поглощении по аналогии с ацетиленом, что также подтверждается кинетическим расчетом (рис. 8).

Можно отметить, что при более низких температурах в районе левой ветви роста оптической плотности при пиролизе метана, этилена и бензола в сигнал экстинкции на длинах волн 313 и 405 нм вклад в поглощение вносят молекулы ПАУ. При высоких температурах возможно поглощение на длине волны 313 нм за счет полиинов, что характерно для пиролиза ацетилена и в меньшей степени для пиролиза бензола. В остальном температурном диапазоне оптическую плотность на 313 и 405 нм можно отнести на счет поглощения углеродными наночастицами с учетом значительного увеличения их коэффициента дисперсии в УФ-области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе измерены температурные зависимости оптической плотности среды в видимой и УФ-области спектра в процессе формирования ПАУ и конденсированных углеродных наночастиц (сажи) при пиролизе метана, этилена, ацетилена и бензола. Во всех углеводородах, за исключением ацетилена, на всех длинах волн наблюдались колоколообразные зависимости. Наибольшее значение оптической плотности на всех длинах волн достигается при пиролизе бензола, наименьшее — при пиролизе метана и этилена.

Левая ветвь колоколообразной зависимости, соответствующая росту оптической плотности с увеличением температуры, определяется увели-

чением степени распада исходных углеводов, что хорошо описывается кинетическим моделированием. При этом правая ветвь зависимости, отражающая падение оптической плотности при повышении температуры, вызывала дискуссии в литературе. Измерения экстинкции в УФ-области, впервые проведенные в данной работе, показали, что в этих условиях все большая часть углерода остается в небольших газовых соединениях, прозрачных в этой области спектра (313 и 405 нм).

В отличие от других углеводов, при пиролизе ацетилена не происходит уменьшения оптической плотности среды в УФ-области спектра после достижения максимума (в районе 1950 К). Это, по-видимому, свидетельствует о наличии особого кинетического пути процесса сажеобразования в ацетиле, связанного с образованием большого количества полииновых молекул, оптически активных в этой области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда № 23-19-00407.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W. et al. Bounding the Role of Black Carbon in the Climate System: A Scientific Assessment: Black Carbon in the Climate System // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2013. V. 118. № 11. P. 5380.
2. Bhandari J., China S., Chandrakar K.K. et al. Extensive Soot Compaction by Cloud Processing from Laboratory and Field Observations // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 11824.
3. Lohmann U., Friebel F., Kanji Z.A., Mahrt F., Mensah A.A., Neubauer D. Future Warming Exacerbated by Aged-soot Effect on Cloud Formation // *Nat. Geosci.* 2020. V. 13. P. 674.
4. Kennedy I.M. The Health Effects of Combustion-generated Aerosols // *Proc. Combust. Inst.* 2007. V. 31. № 2. P. 2757.
5. Moorthy B., Chu C., Carlin D.J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Metabolism to Lung Cancer // *Toxicol. Sci.* 2015. V. 145. № 1. P. 5.
6. Liu Y., Roy S., Sarkar S., Xu J., Zhao Y., Zhang J. A Review of Carbon Dots and Their Composite Materials for Electrochemical Energy Technologies // *Carbon Energy.* 2021. V. 3. P. 795.
7. Jiang H., Shao J., Zhu Y., Yu J., Cheng W., Yang H., Zhang X., Chen H. Production Mechanism of High-quality Carbon Black from High-temperature Pyrolysis of Waste Tire // *J. Hazard. Mater.* 2023. V. 443. P. 130350.
8. Liu Y., Wang Y., Wang H., Zhao P., Hou H., Guo L. Acetylene Black Enhancing the Electrochemical Performance of NiCo-MOF Nanosheets for Supercapacitor Electrodes // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 492. P. 455.
9. Deng J., Wang L., Jin F., Hu Y.H. A Simple Approach Making Acetylene Black Electrocatalytically Active for Flexible Rechargeable Zinc-Air Batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. P. 11145.
10. Wang H. Formation of Nascent Soot and Other Condensed-phase Materials in Flames // *Proc. Combust. Inst.* 2011. V. 33. № 1. P. 41.
11. Shao C., Wang O., Zhang W., Bennett A., Li Y., Guo J., Im H.G., Roberts W.L., Violi A., Sarathy S.M. Elucidating the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Involved in Soot Inception // *Commun. Chem.* 2023. V. 6. P. 223.
12. Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.В., Колесова О.И., Стесик Л.Н. К вопросу о механизме образования сажевых частиц // *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41. № 1. С. 102.
13. Жильцова И.В., Заслонко И.С., Карасевич Ю.К., Вагнер Х.Г. Неизотермические эффекты в процессе сажеобразования при пиролизе этилена за ударными волнами // *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41. № 1. С. 87.
14. Eaves N.A., Dworkin S.B., Thomson M.J. Assessing Relative Contributions of PAHs to Soot Mass by Reversible Heterogeneous Nucleation and Condensation // *Proc. Combust. Inst.* 2017. V. 36. № 1. P. 935.
15. Gleason K., Carbone F., Sumner A.J., Drollette B.D., Plata D.L., Gomez A. Small Aromatic Hydrocarbons Control the Onset of Soot Nucleation // *Combust. Flame.* 2021. V. 223. P. 398.
16. Commodo M., Kaiser K., De Falco G., Minutolo P., Schulz F., D'Anna A., Gross L. On the Early Stages of Soot Formation: Molecular Structure Elucidation by High-resolution Atomic Force Microscopy // *Combust. Flame.* 2019. V. 205. P. 154.
17. 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. P. 1713.
18. Mercier X., Carrivain O., Irimiea C., Faccineto A., Therissen E. Dimers of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: the Missing Pieces in the Soot Formation Process // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 8282.
19. Zhang Y., Xiao B., Li Y., Liu P., Huang Z., Lin H. LIF Diagnostics for Selective and Quantitative Measurement of PAHs in Laminar Premixed Flames // *Combust. Flame.* 2020. V. 222. P. 5.
20. Apicella B., Carpentieri A., Alfe M., Barbella R., Tregrossi A., Pucci P., Ciajolo A. Mass Spectrometric Analysis of Large PAH in a Fuel-rich Ethylene Flame // *Proc. Combust. Inst.* 2007. V. 31. P. 547.
21. Adamson B.D., Skeen S.A., Ahmed M., Hansen N. Detection of Aliphatically Bridged Multi-care Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sooting Flames with Atmospheric-sampling High-resolution Tandem Mass Spectrometry // *J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 122. P. 9338.
22. Apicella B., Tregrossi A., Oliano M.M., Russo C., Ciajolo A. On-line Fast Analysis of Light Hydrocarbons, PAH and Radicals by Molecular-beam Time of Flight

- Mass Spectrometry // *Chemosphere*. 2021. V. 276. 130174.
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: Lasers Opt.* 2015. V. 118. № 2. P. 295.
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. 111548.
25. Дракон А.В., Еремин А.В., Золотаренко В.Н., Коршунова М.Р., Михеева Е.Ю. Экспериментальное исследование образования полиароматических углеводородов и сажи при пиролизе этилена с добавками диметилового, диэтилового эфиров, диметоксиметана // *ФГВ*. 2023. Т. 59. № 2. С. 69.
26. Bauer F.J., Degenkolb U.J., Huber F.J.T., Will S. In situ Characterization of Absorbing Species in Stationary Premixed Flat Flames Using UV-Vis Absorption Spectroscopy // *Appl. Phys. B*. 2021. V. 127. № 8. P. 115.
27. Alcanzare R.J. 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.
28. Wan K., Shi X., Wang H. Quantum Confinement and Size Resolved Modeling of Electronic and Optical Properties of Small Soot Particles // *Proc. Combust. Inst.* 2021. V. 38. P. 1517.
29. Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н., Ходыко Е.С. Корреляция изменения оптических свойств частиц сажи, синтезированных в пламени предварительно перемешанных газов, с ростом их среднего размера // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2022. № 12. С. 35.
30. Migliorini F., Belmuso S., Maffi S., Donde R., De Iuliis S. In-flow Optical Characterization of Flame-generated Carbon Nanoparticles Sampled from a Premixed Flame // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. 15702.
31. Minutolo P., Gambi G., D'Alessio A. The Optical Band Gap Model in the Interpretation of the UV-visible Absorption Spectra of Rich Premixed Flames // *Symp. (Int.) Combust., [Proc.]*. 1996. V. 26. P. 951.
32. D'Alessio A., D'Anna A., Gambi G., Minutolo P. The Spectroscopic Characterization of UV Absorbing Nanoparticles in Fuel Rich Soot Forming Flames // *J. Aerosol Sci.* 1998. V. 29. № 4. P. 397.
33. Simonsson J., Olofsson N.-E., Torok S., Bengtsson P.-E. Wavelength Dependence of Extinction in Sooting Flat Premixed Flames in the Visible and Near-infrared Regimes // *Appl. Phys. B*. 2015. V. 119. P. 657.
34. Kirchstetter T.W., Novakov T. Evidence That the Spectral Dependence of Light Absorption by Aerosols is Affected by Organic Carbon // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D21208.
35. Widman J.F., Duchez J., Yang J.C., Conny J.M., Mulholland G.W. Measurement of the Optical Extinction Coefficient of Combustion-generated Aerosol // *Aerosol Sci.* 2005. V. 36. P. 283.
36. Schnaiter M., Gimmler M., Llamas I., Linke C., Jäger C., Mutschke H. Strong Spectral Dependence of Light Absorption by Organic Carbon Particles Formed by Propane Combustion // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. P. 2981.
37. Bescond A., Yon J., Ouf F.-X., Roze C., Coppalle A., Parent P., Ferry D., Laffon C. Soot Optical Properties Determined by Analyzing Extinction Spectra in the Visible Near-UV: Toward an Optical Speciation According to Constituents and Structure // *J. Aerosol Sci.* 2016. V. 101. P. 118.
38. Russo C., Apicella B., Tregrossi A., Ciajolo A., Le K.C., Torok S., Bengtsson P.-E. Optical Band Gap Analysis of Soot and Organic Carbon in Premixed Ethylene Flames: Comparison of in-situ and ex-situ Absorption Measurements // *Carbon*. 2019. V. 158. P. 89.
39. Picca F., Sasso F., Commodo M., Minutolo P. A Filter-based Approach for the Measurement of Mass Absorption Coefficient of OC and EC Components in Soot // *Combust. Sci. Technol.* 2023. V. 195. № 14. P. 3529.
40. Michelsen H.A., Colket M.B., Bengtsson P.-E., D'Anna A., Haynes B.S., Miller J.H., Nathan G.J., Pitsch H., Wang H. A Review of Terminology Used to Describe Soot Formation and Evolution under Combustion and Pyrolytic Conditions // *ASC Nano*. 2020. V. 14. № 10. P. 12470.
41. Eremin A. Formation of Carbon Nanoparticles from the Gas Phase in Shock Wave Pyrolysis Processes // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2012. V. 38. P. 1.
42. Bauerle St., Karasevich Y., Slavov St., Tanke D., Tappe M., Thienel Th., Wagner H.G.G. Soot Formation at Elevated Pressures and Carbon Concentrations in Hydrocarbon Pyrolysis // *Symp. (Int.) Combust., [Proc.]*. 1994. V. 25. P. 627.
43. Kellerer H., Muller A., Bauer H.-J. Wittig S. Soot Formation in a Shock Tube under Elevated Pressure Conditions // *Combust. Sci. Technol.* 1996. V. 113. P. 67.
44. Knorre V.G., Tanke D., Thienel Th., Wagner H.G.G. Soot Formation in the Pyrolysis of Benzene/Acetylene and Acetylene/Hydrogen Mixtures at High Carbon Concentrations // *Symp. (Int.) Combust., [Proc.]*. 1996. V. 26. P. 1996.
45. Starke R., Roth P. Soot Particle Sizing by LII During Shock Tube Pyrolysis of C_6H_6 // *Combust. Flame*. 2002. V. 127. P. 2278.
46. 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. P. 1354.
47. Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E. Experimental Study of Molecular Hydrogen Influence on Carbon Particle Growth in Acetylene Pyrolysis Behind Shock Waves // *Combust. Flame*. 2012. V. 159. P. 3607.
48. Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E. Experimental Study of Temperature Influence on Carbon Par-

- title Formation in Shock Wave Pyrolysis of Benzene and Benzene–Ethanol Mixtures // *Combust. Flame*. 2015. V. 162. № 1. P. 207.
49. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. Образование сажи при пиролизе и окислении ацетилена и этилена в ударных волнах // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. № 1. С. 15.
 50. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Жильцова И.В., Колбановский 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.
 51. Nativel D., Herzler J., Krzywdziak S., Peukert S., Fikri M., Schulz C. Shock-tube Study of the Influence of Oxygenated Additives on Benzene Pyrolysis: Measurement of Optical Densities, Soot Inception Times and Comparison with Simulations // *Combust. Flame*. 2022. V. 243. 111985.
 52. Nativel D., Peukert S., Herzler J., Drakon A., Korshunova M., Mikheyeva E. Shock-tube Study on the Influence of Oxygenated Co-reactants on Ethylene Decomposition under Pyrolysis Conditions // *Proc. Combust. Inst.* 2023. V. 39. № 1. P. 1099.
 53. 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.
 54. 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. № 9. P. 3356.
 55. Saggese C., Cuoci A., Frassoldati A., Ferrario S., Camacho J., Wang H., Faravelli T. Probe Effects in Soot Sampling from a Burner-stabilized Stagnation Flame // *Combust. Flame*. 2016. V. 167. P. 184.
 56. Pejpichestakul W., Cuoci A., Frassoldati A., Pelucchi M., Parente A., Faravelli T. Buoyancy Effect in Sooting Laminar Premixed Ethylene Flame // *Combust. Flame*. 2019. V. 205. P. 135.
 57. Emelianov A., Eremin A., Gurentsov E., Makeich A., Jander H., Wagner H.Gg., Roth P., Starke R. Time and Temperature Dependence of Carbon Particle Growth in Various Shock Wave Pyrolysis Processes // *Proc. Combust. Inst.* 2005. V. 30. P. 1433.
 58. Emelianov A., Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E., Yurischev M. Experimental Study of Soot Size Decrease with Pyrolysis Temperature Rise // *Proc. Combust. Inst.* 2015. V. 35. № 2. P. 1753.
 59. Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н., Михеева Е.Ю. Влияние размеров и структуры сажевых частиц, синтезированных при пиролизе и горении углеводородов, на их оптические свойства // *TBT*. 2022. Т. 60. № 3. С. 374.
 60. Eremin A.V., Gurentsov E.V., Kolotushkin R.N. The Change of Soot Refractive Index Function along the Height of Premixed Ethylene/Air Flame and Its Correlation with Soot Structure // *Appl. Phys. B*. 2020. V. 126. P. 125.
 61. Jolly A., Benilan Y. Review of Quantitative Spectroscopy of Polyynes // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2008. V. 109. P. 963.
 62. Busillo E., Vlasov P., Arutyunov V. Influence of Oxygen on Soot Formation During Acetylene Pyrolysis // *Mendelev Commun.* 2022. V. 32. P. 700.