

# Экспериментальное исследование образования полиароматических углеводородов при пиролизе бензола за ударными волнами

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

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская ул., д.5, стр.1, Москва 105005, Россия

E-mail: [ekaterina.mikheyeva@gmail.com](mailto:ekaterina.mikheyeva@gmail.com)

Статья поступила в редакцию 2 июля 2019 г.

**Аннотация.** В данной работе впервые был применен метод лазерно-индуцированной флуоресценции для диагностики полиароматических углеводородов (ПАУ) при пиролизе бензола за ударными волнами при температурах 1200–1800 К. Проведена идентификация ключевых ПАУ, включая бензол ( $C_6H_6$ ), нафталин ( $C_{10}H_8$  или  $A_2$ ), антроцен ( $C_{14}H_{10}$  или  $A_3$ ), пирен ( $C_{16}H_{10}$  или  $A_4$ ), по спектральной зависимости интенсивности флуоресценции. Получены температурные зависимости эволюции общего спектрального сигнала флуоресценции от ПАУ для разных моментов времени от начала процесса пиролиза. Проведено кинетическое моделирование временных профилей мольных долей ключевых для процесса сажеобразования ПАУ, образующихся при пиролизе бензола при различных температурах. Показано, что крупные ПАУ, состоящие из 4-х и более ароматических колец, являются предшественниками появления конденсированной фазы, и вероятно являются зародышами углеродных наночастиц. <https://doi.org/10.33849/2019207>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Образование углеродных наночастиц (сажи), возникающее вследствие неполного сгорания углеводородных топлив, является актуальной проблемой. В связи с этим активно развиваются модели сажеобразования ([1–4] и др.). По современным представлениям рост частиц сажи осуществляется за счет образования ПАУ и физических процессов их столкновения и слипания [5]. Образование ПАУ осуществляется преимущественно по механизму НАСА [6]. Другой общепринятый механизм формирования ПАУ включает свободные радикалы с нечетным количеством атомов углерода, такие как  $C_3H_3$ ,  $C_5H_5$  и так далее [7–9]. Образование ароматического кольца является первым шагом к росту частиц углерода, поэтому бензол является ключевым промежуточным компонентом на начальных стадиях процесса. Далее происходит формирование более крупных ПАУ. Высшие кольца ароматических соединений, таких как пирен и коронен, рекомбинируют друг с другом, образуя более тяжелые ПАУ, являющиеся зародышами сажевых частиц. Таким образом, ПАУ считаются предшественниками сажи.

Для диагностики сажевых наночастиц с успехом применяются различные *in situ* методы: лазерная экстинкция для определения объемной доли конденсированной фазы [10], лазерно-индуцированная инкандесценция (ЛИИ) для определения размеров наночастиц и объемной доли конденсированной фазы [11–13], метод лазерного рассеяния для определения размеров наночастиц [14]. За последние десятилетия получено огромное количество экспериментальных данных с диагностикой размеров углеродных наночастиц и оптической доли конденсированной фазы, образующейся при пиролизе и горении углеводородов в различных реакторах: ударных трубах, пламенах, двигателях и т. д. Оптическая диагностика ПАУ в настоящее время представляет большую сложность в связи с огромным разнообразием молекул и отсутствием достаточной информации по их оптическим и спектральным свойствам.

Метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) является актуальным способом диагностики ПАУ в пламенах [15]. Однако данные измерения являются качественными, а не количественными, так как ПАУ имеют широкие и непрерывные спектры поглощения и излучения при высоких температурах, что приводит к перекрытию сигналов от разных компонент. В целом известна тенденция, что спектр ЛИФ с увеличением массы ПАУ смещается в сторону увеличения длины волны вследствие уменьшения расстояния между основным и возбужденными электронными уровнями [16–20]. Для количественной оценки концентрации конкретных компонент дополнительно к ЛИФ используют методы газовой хроматографии или масс-спектрометрии [21–23]. Как правило, для возбуждения флуоресценции используют УФ область спектра, например, с помощью Nd:YAG лазера на длинах волн 266 и 355 нм [22, 24–27] или с помощью эксимерного KrF лазера на длине волны 248 нм [17, 18]. Однако, в работе [20] показана принципиальная возможность использовать видимый спектр для диагностики ПАУ с помощью ЛИФ.

ЛИФ в условиях ударно-трубного эксперимента широко не применяется, так как измерения возможны только в один конкретный момент времени [28]. С другой стороны, преимуществом ударной трубы является возможность широкого варьирования температуры. А данных по спектральным свойствам ПАУ недостаточно, особенно в условиях высоких температур [15].

Спектры ПАУ проявляют различные спектральные особенности, как показано в [29], где измерены спектры поглощения некоторых газофазных ПАУ, в том числе антрацена и пирена, между 423 и 873 К. Наблюдалось квази-систематическое уменьшение сечения поглощения с повышением температуры одновременно с постепенным исчезновением полос поглощения и красным смещением спектра поглощения. Подобные эффекты, касающиеся флуоресцентного излучения нескольких ПАУ, измеренного между 423 и 923 К, были описаны в [30].

Пиролиз и окисление бензола достаточно подробно экспериментально изучены к настоящему времени [31].

Измерены концентрации основных компонент распада, таких как  $C_2H_2$ ,  $C_4H_2$ ,  $C_4H_4$ ,  $C_6H_4$ ,  $C_6H_2$  и др. в условиях пиролиза в ударной трубе и реакторе постоянного объема [32–34]. Проведены измерения задержек воспламенения и скоростей пламени для широкого диапазона стехиометрий. Измерены размеры наночастиц и объемная доля конденсированной фазы [35]. Однако экспериментальные данные по диагностике ПАУ, образующихся при пиролизе бензола, практически отсутствуют. В работе [36] исследовано образование ПАУ с помощью ЛИФ-диагностики в условиях низкотемпературного пиролиза и окисления при температуре 1073–1338 К в реакторе постоянного объема. Поэтому целью данной работы являлось экспериментальное исследование спектров ПАУ, образующихся при пиролизе бензола и предшествующих появлению конденсированной фазы в условиях ударно-трубного эксперимента, при варьировании температуры в диапазоне 1200–1800 К.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Эксперименты проводились за отраженными ударными волнами (ОУВ) в ударной трубе стандартной конструкции диафрагменного типа с внутренним диаметром 50 мм (рисунок 1). После каждого эксперимента стенки ударной трубы очищали спиртом. Перед каждым экспериментом ударная труба вакуумировалась до давления  $1 \times 10^{-2}$  мбар с помощью форвакуумного насоса. Исследовательскую газовую смесь, содержащую 1% бензола в аргоне, составляли манометрическим способом в смесевом баллоне. Использовались бензол с чистотой 99.9% и аргон с чистотой 99.999%. Для приготовления смеси использовались насыщенные пары бензола при комнатной температуре без дополнительного нагрева. Смесь выдерживали в смесительном сосуде в течение не менее часа перед экспериментом. Начальная температура  $T_5$  и давление  $P_5$  за фронтом отраженной ударной волны определялись на основе измеренной скорости падающей ударной волны с применением одномерной газодинамической теории в предположении «замороженных» условий за фронтом ударной волны. Погрешность расчета температуры  $T_5$  составляла около 1–1,5% для всего экспериментального диапазона исследования и была вызвана неопределенностью скорости падающей ударной волны, измеренной тремя пьезоэлектрическими датчиками давления. Оптический доступ к измерительной секции обеспечивался четырьмя окнами из фторида кальция диаметром 6 мм, установленными перпендикулярно друг другу на расстоянии 45 мм от торцевого фланца ударной трубы. В качестве методов диагностики использовались ЛИФ и лазерная экстинкция, схема измерений представлена на рисунке 1.

Измерение временного профиля экстинкции является одним из наиболее информативных методов исследования образования объемной доли конденсированной фазы за ударными волнами и в пламени [10]. Излучение HeNe-лазера мощностью 20 мВт проходило через два окна ударной трубы из фтористого кальция (рисунок 1) и фокусировалось на фотодетектор PDA10A-ES (THORLABS) с временем нарастания 10 нс. Детектор был оптически заблокирован интерференционным фильтром с  $\lambda = 632.8$  нм (FWHM 1 нм) для подавления теплового излучения реагирующей смеси газ–частицы.

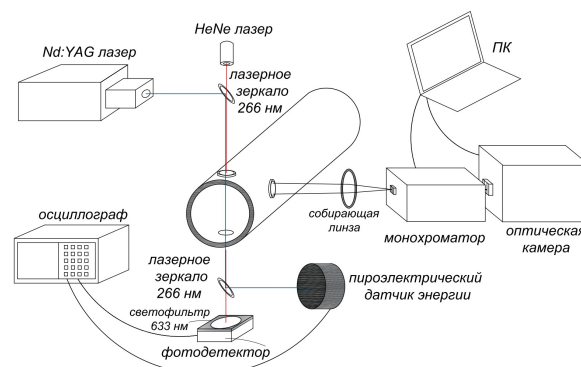
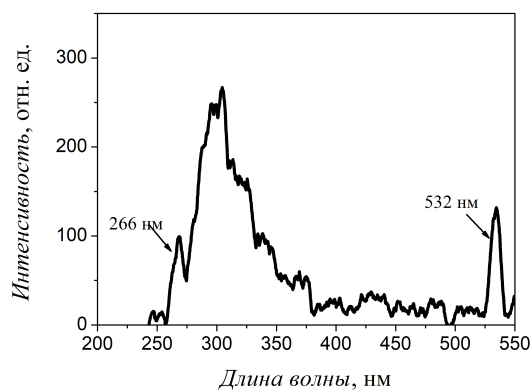


Рисунок 1. Экспериментальная установка: ударная труба и оптические методы диагностики.

Сигнал от детектора записывался на цифровом осциллографе Tektronix TDS 2014B с шириной полосы пропускания 100 МГц. В данном исследовании лазерная экстинкция использовалась для контроля начала появления конденсированной фазы.

Для инициирования сигнала флуоресценции использовался импульс Nd:YAG лазера на 4-й гармонике (266 нм), плотность энергии контролировалась с помощью измерителя лазерной энергии Thorlabs ES145C и составляла 25 мДж/см<sup>2</sup>. Излучение из окна ударной трубы собиралось линзой на входной щели спектрографа ACTON Spertra Pro 150, использовалась дифракционная решетка с 300 шт/мм и блеском на 500 нм. На выходном окне спектрографа получалась пространственная развертка по длинам волн. Регистрация пространственно-разрешенного спектра производилась ICCD-камерой Sydor ROSS2000. Спектральная калибровка производилась с помощью разрядной ртутной лампы, спектральное разрешение измерений составляло 10 нм. Синхронизация лазера и камеры с моментом прохождения ударной волны осуществлялась с помощью генератора импульсов и задержек BNC Model 575. Таким образом контролировалась задержка между фронтом ОУВ и измерением ЛИФ.

Помимо экспериментального исследования было проведено кинетическое моделирование. Целью проведенного численного анализа было исследование образования ПАУ при пиролизе бензола. Был использован детальный газофазный механизм высокотемпературного и низкотемпературного пиролиза и окисления широкого спектра углеводородных топлив, включая образование ПАУ с количеством атомов углерода до 20-ти [31, 37–39]. Было проведено кинетическое моделирование образования следующих ПАУ:  $C_{10}H_8$ ,  $C_{14}H_{10}$  и  $C_{16}H_{10}$ . Кинетическое моделирование проводилось с использованием кода Chemkin. Расчеты для экспериментально исследованных условий проводились в адиабатическом приближении при постоянном давлении. Моделирование, проведенное в данной работе, сильно упрощено, так как ограничено молекулами с максимальными размерами  $C_{20}H_{16}$  и  $C_{20}H_{10}$ . В данной работе использовался кинетический механизм из литературы без авторской доработки. Таким образом, представленные результаты



**Рисунок 2.** Спектр ЛИФ, полученный в смеси 1% $C_6H_6$  + Ag при давлении 200 мбар и температуре 298 К.

моделирования носят демонстрационный характер использования полученных экспериментальных данных.

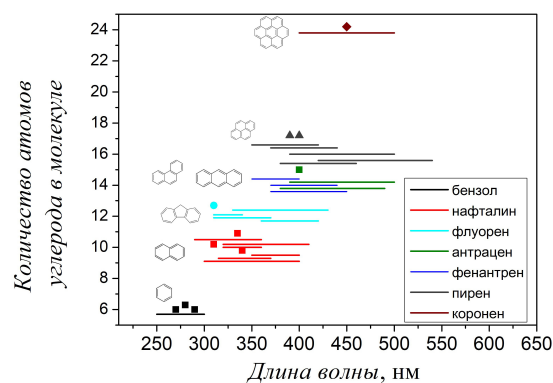
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлен сигнал ЛИФ, полученный в смеси 1% $C_6H_6$  + Ag при давлении налива  $p_1 = 200$  мбар и температуре  $T_1 = 298$  К. Пики на 266 и 532 нм соответствуют инициирующему лазерному излучению и его максимуму второго порядка. Хорошо известно, что при данной температуре пиролиз бензола не происходит, поэтому полученный сигнал соответствует только флюоресценции бензола.

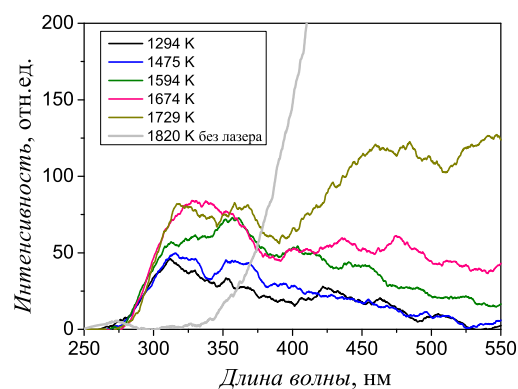
В работах [16, 20, 40] приводятся обзорные данные, согласно которым флюоресценция бензола наблюдалась в диапазоне 250–300 нм для длин волн возбуждающего излучения 248, 250, 266 нм (см. рисунок 3). В целом показана хорошая корреляция с литературными данными, однако в нашей работе максимум ЛИФ для бензола приходится на длину волны 300 нм и наблюдается в диапазоне 270–320 нм, что, вероятно, связано со спектральным разрешением данных измерений (около 10 нм).

На рисунке 3 представлены литературные данные по спектрам для полиароматических молекул, являющихся важными промежуточными компонентами для образования зародышей углеродных наночастиц. Спектр ЛИФ с увеличением массы молекул ПАУ смещается в сторону увеличения длины волны, однако наблюдается существенный разброс данных. Важно отметить, что представленные литературные данные получены при разных температурах и разных длинах волн инициирующего излучения.

На рисунках 4, 5, 6 представлены спектры флюоресценции, экспериментально полученные в данной работе в условиях разных температур: 1200–1800 К и разных моментов времени относительно фронта ОУВ: 40, 150 и 650 мкс. С увеличением температуры и реакционного времени пиролиза спектр смещается в сторону увеличения длин волн. Сигнал излучения от частиц сажи по интенсивности сильно превышает сигналы ЛИФ, поэтому при появлении частиц, даже в небольшой концентрации, происходило насыщение сигнала на матрице камеры. При достижении некоторой температуры (разное значение для разных времен) измерениям ЛИФ препятствует мощное излучение от конденсированных ча-



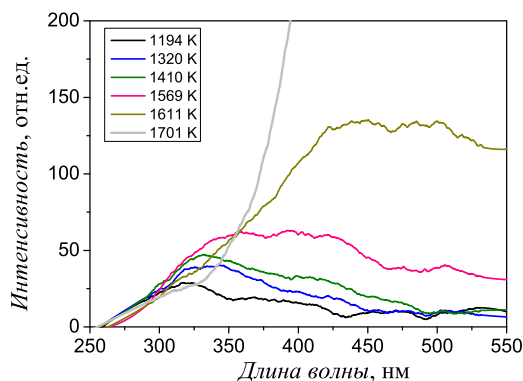
**Рисунок 3.** Эволюция спектра ПАУ с увеличением размера молекулы. Данные собраны из работ [16, 17, 20, 22, 24–26, 40–42].



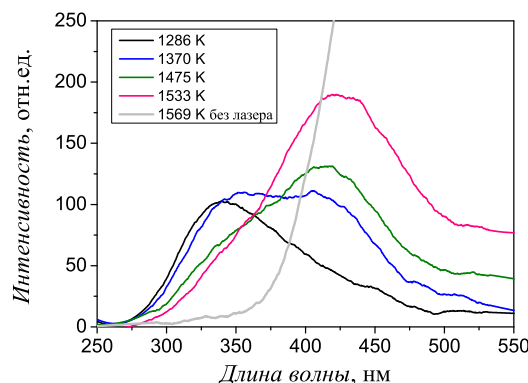
**Рисунок 4.** Спектры ЛИФ, полученные при пиролизе смеси 1% $C_6H_6$  + Ag в ударной трубе в момент времени 40 мкс после прихода фронта ОУВ, давление  $p_5 = 4.3$ –5.1 бар, температура  $T_5 = 1294$ –1820 К.

стиц углерода. Для момента времени 40 мкс относительно фронта ОУВ (рисунок 4) данная температура составляет 1800 К, для момента времени 150 мкс — 1700 К (рисунок 5), для момента времени 650 мкс — 1550 К (рисунок 6). Аналогичная эволюция сигнала, полученного при пиролизе толуола с увеличением температуры, представлена в работе [28].

Для моментов времени 150 мкс и 650 мкс спектр имеет явный максимум (рисунки 5 и 6), тогда как для 40 мкс явные единичные максимумы не наблюдается (рисунок 4). С увеличением температуры и времени реакции наблюдается увеличение относительной интенсивности сигнала флюоресценции. Подчеркнем, что в данных экспериментах с увеличением температуры и времени реакции увеличивается распад начального топлива — бензола. Каждый класс ПАУ имеет индивидуальные фотофизические свойства: расстояние между электронными уровнями; сечение поглощения, зависящее от температуры и длины волны; квантовую эффективность, зависящую от температуры, давления и длины волны. Вследствие этого каждый класс ПАУ имеет различный спектр и интенсивность флюоресценции. Кроме того, важно отметить, что при данных условиях



**Рисунок 5.** Спектры ЛИФ, полученные при пиролизе смеси 1%С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub> + Ag в ударной трубе в момент времени 150 мкс после прихода фронта ОУВ, давление  $p_5 = 4.5\text{--}4.9$  бар, температура  $T_5 = 1194\text{--}1701$  К.



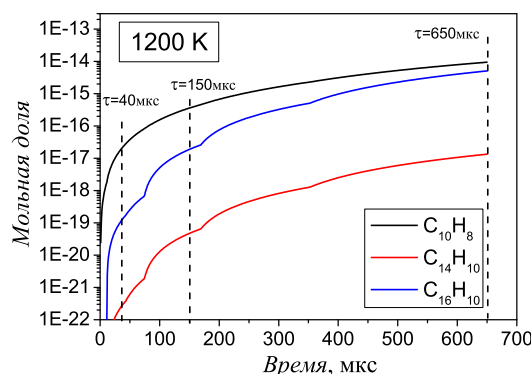
**Рисунок 6.** Спектры ЛИФ, полученные при пиролизе смеси 1%С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub> + Ag в ударной трубе в момент времени 650 мкс после прихода фронта ОУВ, давление  $p_5 = 4.5\text{--}4.8$  бар, температура  $T_5 = 1286\text{--}1569$  К.

пиролиза бензола за ударными волнами в каждый момент времени в реакторе одновременно находятся разнообразные классы ПАУ в различной концентрации. Поэтому зарегистрированные спектры флуоресценции являются суммарным сигналом от различных классов ПАУ.

При низких температурах (1200–1300 К) распад бензола незначителен (меньше 1% от начального), однако он растет с увеличением температуры и времени реакции. Образование ПАУ уже происходит в небольших концентрациях, кроме того, экспериментальный сигнал включает флуоресценцию от бензола, который содержится в исходной смеси.

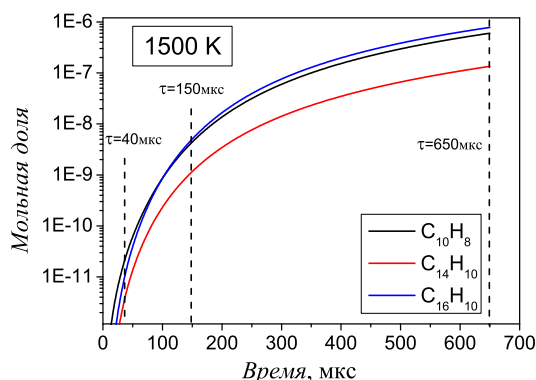
Из совместного анализа рисунков 3, 4, 5 и 6 можно сделать следующие выводы. В выбранный момент времени 650 мкс, наблюдается спектр, характерный для некрупных ПАУ: два-три ароматических кольца. При увеличении температуры до 1400–1500 К максимум спектра смещается в сторону более крупных соединений ПАУ (четыре и больше колец), однако вклад небольших ПАУ также присутствует. При температурах 1550 К и выше в данный момент времени (650 мкс) начинают появляться конденсированные частицы, тепловое излучение которых не позволяет проводить измерения ЛИФ. На более ранней стадии пиролиза, в момент времени 150 мкс от прихода фронта ОУВ, для температур 1200–1400 К максимум сигнала флуоресценции приходится на область спектра, характерную для ПАУ порядка 2 колец (или 10 атомов углерода). С увеличением температуры до 1500–1550 К наблюдается сдвиг максимума до ПАУ из трех колец. При достижении 1600 К наблюдается спектр, характерный для крупных ПАУ.

Измерения, проведенные в условиях еще более раннего момента времени 40 мкс относительно фронта ОУВ (минимальное в данной работе) показывают следующую тенденцию. Во всем исследованном диапазоне температур (1200–1700 К) наблюдается явный максимум в диапазоне 300–350 нм, что соответствует флуоресценции соединений, содержащих не более 10 атомов углерода в составе. При повышенных температурах (1650–1750 К) появляется второй максимум в районе 450–500 нм, что соответствует флуоресценции соединений из порядка



**Рисунок 7.** Расчетные временные профили мольных долей ПАУ, давление 4.5 бар, температура 1200 К.

16–24 атомов углерода. Полученные экспериментальные данные были сопоставлены с результатами численного моделирования. Рассчитанные с помощью кинетического механизма [31, 37–39] временные профили мольной доли С<sub>10</sub>Н<sub>8</sub>, С<sub>14</sub>Н<sub>10</sub> и С<sub>16</sub>Н<sub>10</sub> для температур 1200 К и 1500 К представлены на рисунках 7 и 8. С увеличением времени концентрации всех рассматриваемых молекул увеличиваются. Количественно ПАУ при температуре 1500 К образуется значительно больше, чем при 1200 К вследствие увеличения распада бензола с ростом температуры. Пунктирными вертикальными линиями на рисунках 7 и 8 отмечены моменты времени, когда проведены измерения спектров ЛИФ. Расчеты показывают (рисунок 7), что при низких температурах порядка 1200 К на начальных временах (40 и 150 мкс) количество ПАУ размером А<sub>2</sub> существенно превышает количество ПАУ размером А<sub>3</sub>–А<sub>4</sub>. На больших временах (650 мкс) концентрации А<sub>2</sub> и А<sub>4</sub> примерно одного порядка. ЛИФ-измерения (рисунки 4, 5 и 6) при данной температуре показали максимумы спектров в диапазоне от 300 до 350 нм (с небольшим смещением в длинные волны при увеличении времени) для всех времен (40, 150 и 650 мкс), что соответствует литературным данным для спектров А<sub>2</sub> (рисунок 3).



**Рисунок 8.** Расчетные временные профили мольных долей ПАУ, давление 4.5 бар, температура 1500 К.

При более высоких температурах (1500 К) расчеты показывают для всех рассматриваемых моментов времени (40, 150 и 650 мкс) примерно одинаковое соотношение между концентрациями ПАУ различных размеров (рисунок 8). Мольные доли  $A_2$  и  $A_4$  оказываются примерно одного порядка в течение всего времени расчета (до 650 мкс). ЛИФ-эксперименты (рисунки 4, 5 и 6) при данной температуре показали широкие спектры (от 300 до 500 нм) для всех моментов времени, когда проводились измерения, что свидетельствует об одновременном присутствии в газовой фазе ПАУ разного размера. Однако на временах 650 мкс наблюдается ярко выраженный максимум в районе 400–450 нм (соответствует  $A_4$ ). Для данного момента времени (650 нм) расчет показывает снижение доли  $A_2$  по отношению к  $A_4$ .

Конечно, сравнение измеренных ЛИФ-спектров, являющихся суммарными от вкладов различных ПАУ, и рассчитанных мольных долей отдельных ПАУ не совсем корректно. Более того, как было указано выше, сигнал ЛИФ зависит не только от концентрации компонент, но и от сечения поглощения и квантовой эффективности. Значения этих величин отличаются для разных ПАУ и изменяются с температурой. К сожалению, в литературе в настоящее время недостаточно данных для проведения более точного моделирования, учитывающего свойства различных ПАУ. Тем не менее, на качественном уровне полученные экспериментальные данные согласуются с результатами кинетического моделирования.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показана возможность регистрации спектров флуоресценции молекул ПАУ размерами от 6–10 до 16–24 атомов углерода, что эквивалентно 1–7 ароматическим кольцам в структуре, образующимися при пиролизе бензола при температурах 1200–1800 К в течение первых 650 мкс. Дальнейшее увеличение температуры или времени реакции приводит к немедленному появлению конденсированной фазы, что затрудняет измерения ЛИФ. Непосредственно перед появлением конденсированной фазы наблюдаются спектры с максимумом в районе 450–500 нм, что соответствует молекулам с размерами 4–8 ароматических колец. Сравнение с результатами кинетического моделирования позволяет сделать вывод, что крупные ПАУ, состоящие из 4-х и более аро-

матических колец, являются предшественниками появления конденсированной фазы, и таким образом могут считаться зародышами углеродных наночастиц.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа была поддержана грантом РФФИ №18-38-20085.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Appel J, Bockhorn H and Frenklach M 2000 *Comb. Flame* **121** 122–136
2. Sander M, Patterson R I A, Braumann A and Kraft M 2011 *Proc. Combust. Inst.* **33** 675–683
3. Saggese C *et al* 2015 *Comb. Flame* **162** 3356–3369
4. Agafonov G L, Smirnov V N and Vlasov P A 2011 *Proc. Combust. Inst.* **33** 625–632
5. Wang H 2011 *Proc. Combust. Inst.* **33** 41–67
6. Frenklach M, Clary D W, Gardiner W C and Stein S E 1984 *Int. Symp. Combust.* **20** 887–901
7. Fahr A and Stein S E 1988 *Int. Symp. Combust.* **22** 1023–1029
8. Stein S E, Walker J A, Suryan M M and Fahr A 1990 *Int. Symp. Combust.* **23** 85–90
9. Miller J A and Melius C F 1992 *Comb. Flame* **91** 21–39
10. Eremin A V 2012 *Prog. Energy Combust. Sci.* **38** 1–40
11. Eremin A, Gurentsov E, Popove E and Priemchenko K 2011 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **104** 285–295
12. Michelsen H A, Schulz K, Smallwood G J and Will S 2015 *Prog. Energy Combust. Sci.* **51** 2–48
13. Schulz K *et al* 2006 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **83** 333–354
14. Kellerer H, Müller A, Bauer H J and Wittig S 1996 *Combust. Sci. Technol.* **113** 67–80
15. Desgroux P, Mercier X and Thomson K A 2013 *Proc. Combust. Inst.* **34** 1713–1738
16. Beretta F, Cincotti V, D'Alessio A and Menna P 1985 *Comb. Flame* **61** 211–218
17. Hayashida K, Amagaj K, Satoh K and Arai M 2006 *J. Eng. Gas Turbines Power* **128** 241–246
18. Kobayashi Y, Furuhashi T, Amagai K and Arai M 2008 *Comb. Flame* **154** 346–355
19. Xiao J, Austin E and Roberts W L 2005 *Combust. Sci. Technol.* **177** 691–713
20. Bejaoui S, Mercier X, Desgroux P and Therssen E 2014 *Comb. Flame* **161** 2479–2491
21. Hayes J M and Small G J 1982 *Anal. Chem.* **54** 1202–1204
22. Sun R *et al* 2010 *Opt. Lasers Eng.* **48** 1231–1237
23. Liu P *et al* 2015 *J. Phys. Chem.* **119** 13009–13017
24. Ossler F, Metz T and Alden M 2001 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **72** 465–478
25. Orain M, Baranger P, Rossow B and Grisch F 2011 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **102** 163–172
26. Chen B *et al* 2017 *Comb. Flame* **177** 123–136
27. Zhang Y *et al* 2018 *Comb. Flame* **192** 439–451
28. Zabeti S *et al* 2015 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **118** 295–307
29. Thöny A and Rissi M J 1997 *J. Photochem. Photobiol. A* **104** 25–33
30. Chi Z *et al* 2001 *Spectrochim. Acta A* **57** 1377–1384
31. Saggese C, Frassoldati A, Cuoci A, Faravelli T and Ranzi E 2013 *Comb. Flame* **160** 1168–1190
32. Kern R D *et al* 1984 *Int. Symp. Combust.* **20** 789–797
33. Lovell A B, Brezinsky K and Glassman I 1988 *Int. Symp. Combust.* **22** 1063–1074
34. Laskin A and Lifshitz A 1996 *Int. Symp. Combust.* **26** 669–675
35. Eremin A, Gurentsov E and Mikheyeva E 2015 *Comb. Flame* **162** 207–215

36. Arai M, Kashiwa K, Kitahara T and Kobayashi Y 2018 *J. Nanosci. Nanotechnol. Appl.* **2**(2) 1–14
37. Pelucchi M *et al* 2014 *Energy Fuels* **28**(11) 7178–7193
38. Djokic M *et al* 2014 *Comb. Flame* **161** 2739–2751
39. Bieleved T *et al* 2009 *Proc. Combust. Inst.* **32** 493–500
40. Hayashida K, Mogi T, Amagai K and Arai M 2011 *Fuel* **90** 493–498
41. Kohse-Höinghaus K and B J J 2002 *Applied combustion diagnostics* (New York: Taylor&Francis)
42. Aizawa T, Imaichi K, Kosaka H and Matsui Y 2003 *SAE Transactions* **112** 906–915