

УДК 631.86: 633.16: 631.453

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩЕГО ТОПЛИВА  
НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧАСТИЦ САЖИ  
СОВРЕМЕННОГО ДИЗЕЛЬНОГО ДВИГАТЕЛЯ**

Чертков Г.Я., аспирант

E-mail: since.7173@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Вятский государственный агротехнологический университет»,  
г. Киров, Россия

Аннотация. Рассмотрено влияние кислородосодержащего топлива на морфологические характеристики частиц сажи на современном дизельном двигателе на примере смесей метанола, диметилкарбоната и диметоксиметана с чистым дизельным топливом.

Ключевые слова: дизель, частицы сажи, горение, кислородосодержащее топливо.

**THE OXYGEN-CONTAINING FUEL EFFECT ON THE  
MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF SOOT PARTICLES  
OF A MODERN DIESEL ENGINE**

Chertkov G. Ya. – postgraduate student

E-mail: since.7173@mail.ru

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education  
«Vyatka State Agrotechnological University», Kirov, Russia

Annotation. The article considers the influence of oxygen-containing fuel on the morphological characteristics of soot particles in a modern diesel engine. It is done on the example of mixtures of methanol, dimethyl carbonate and dimethoxymethane with pure diesel fuel.

Keywords: diesel, soot particles, combustion, oxygen-containing fuel.

Дизельные двигатели считаются одними из наиболее эффективных и надежных двигателей современной транспортной отрасли. Хотя дизельные двигатели значительно снижают выбросы диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), однако при этом выделяют большое количество вредных твердых частиц (ТЧ, РМ), что приводит к неблагоприятным последствиям для здоровья [1, 2]. Соответственно, для защиты окружающей среды и здоровья человека приняты



соответствующие нормативы по выбросам ТЧ, устанавливающие более строгие ограничения (выбросы по массе и количеству). За последние несколько десятилетий в дизельных двигателях применялось множество методов и стратегий для снижения уровня твердых частиц, таких как состав топлива, многократный впрыск, наддув, методы постобработки и т. д. [3-6].

Ученые и автомобилестроители в последние годы стали уделять больше внимания технологии изменения состава топлива. Использование кислородсодержащего топлива значительно возросло благодаря его существенным запасам по всему миру. Предыдущие исследования доказали, что тенденцию к образованию сажи во время сгорания можно эффективно уменьшить, добавляя в бензин и дизельное топливо кислородсодержащее топливо, такое как спирты, метиловые эфиры, простые эфиры [7-9].

Метанол считается одним из самых чистых альтернативных видов топлива для бензина и дизельного топлива [10]. Zhang Z. H. et al. [11] изучили выбросы частиц сажи от дизельного двигателя с прямым впрыском, работающего на фумигированном метаноле и этаноле на впуске в цилиндры, и обнаружили, что и метанол, и этанол могут эффективно уменьшать частицы сажи всех размеров, но не приводят к значительному изменению среднего геометрического диаметра частиц. Опять же при работе с метанолом более эффективно снижается концентрация частиц (PN). Geng P. et al. [12] сообщили о сокращении выбросов твердых частиц при использовании двойного топлива метанол/дизель в дизельном двигателе большой мощности. Результат показал, что комбинированное топливо метанол/дизель может эффективно подавлять выбросы PM и PN при низких и средних нагрузках, в то время как выбросы PM увеличиваются при высокой нагрузке двигателя. Диметилкарбонат (ДМС) и диметоксиметан (ДММ) потенциально являются идеальными смесевыми топливами для дизельных двигателей из-за более высокого содержания кислорода в молекулах топлива и возможности произвольного смешивания с



дизельным топливом [13, 14].

Zhu R. et al. [15] изучали влияние момента впрыска топлива на концентрацию частиц и их гранулометрический состав при сгорании смесей ДММ-дизель. Измерения показали, что смешивание с ДММ значительно снижает количество ультрамелких и наночастиц по сравнению с работой на чистом дизельном топливе, а также обнаружили, что время впрыска топлива оказывает значительное влияние на концентрацию частиц в наноразмерном и ультрамелком диапазонах. Некоторые исследователи также изучали влияние молекулярной структуры кислородсодержащей группы на образование частиц [16-18]. Исследование Buchholz V.A. et al. [19] показало, что молекулы с двойной связью атомов кислорода (например, алкиловые эфиры) менее эффективны в снижении выбросов твердых частиц, чем молекулы, имеющие структуру с одинарной связью кислород-углерод (например, спирты) при том же содержании кислорода. В отдельном исследовании Periot-Desjardins et al. [20] и Barrientos EJ et al. [21] обнаружили, что образование сажи было более очевидным при использовании сложных эфиров по сравнению с простыми эфирами и спиртами при том же содержании кислорода и что карбонильные группы демонстрировали высокую эффективность в уменьшении сажи.

Как заметили Xu et al. [16] биодизель показал более высокую эффективность в сокращении частиц сажи по сравнению с ДММ при смешивании с бензином и дизельным топливом с тем же содержанием кислорода. Столь противоречивые выводы можно объяснить несоответствием экспериментальной установки и технологий управления двигателем. Еще более важно, что используемые кислородсодержащие топлива по сравнению с ними могут иметь иные молекулярные структуры, которые, как было доказано, по-разному влияют на склонность к сажеобразованию и, следовательно, на свойства сажи [22-24].

Таким образом, состав топлива может изменить течение реакций образования



сажи и механизмы окисления, вызывая не только изменения массы частиц сажи и распределения наноразмеров, но и морфологии частиц сажи [25-28]. Поэтому интерес к исследованию морфологии сажи возрастает из-за ее влияния на реакционную способность сажи по отношению к окислению [29, 30].

В работе [31] сообщается, что морфология определяет пористость и проницаемость частиц сажи, которые напрямую влияют на процессы фильтрации и регенерации сажевого фильтра (DPF). Ruiz FA et al. [32] изучили влияние сгорания н-бутанола или водного этанола на морфологию сажи. Результаты показали, что ни н-бутанол, ни водный этанол не влияют на диаметр первичных частиц и фрактальную размерность независимо от нагрузки испытуемого двигателя. Используя проточный реактор при атмосферном давлении, Alexandrino et al. [23] исследовали морфологические характеристики сажи при использовании ДМС в различных условиях эксперимента и обнаружили общее увеличение размера первичных частиц сажи с увеличением входных концентраций ДМС и температуры реакции. В другом исследовании [24] аналогичная тенденция к увеличению размера первичных частиц была обнаружена авторами при экспериментировании с ДММ на том же испытательном стенде. По сравнению с использованием ДМС обнаружено больше цепочечных агломератов, образующихся при ДММ в тех же условиях эксперимента, что может указывать на более высокую реакционную способность сажи от применения ДММ по отношению к  $O_2$ . Кроме того, частицы отработавших газов при использовании дизельного топлива имели форму от совершенно сферической до неправильной, что определяло их характеристики потока и закрепления в устройствах последующей обработки [33, 34]. Поэтому форма частиц сажи также изучалась путем анализа фотографий просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ/ТЭМ), чтобы дополнить информацию о морфологии сажи.



Испытания проводились на четырехцилиндровом дизеле с турбонаддувом. Основные характеристики этого двигателя приведены в таблице 1.


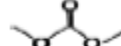

Таблица 1 – Технические характеристики тестового двигателя

|                                     |      |
|-------------------------------------|------|
| Количество цилиндров                | 4    |
| Степень сжатия                      | 16,5 |
| Диаметр цилиндра, мм                | 85   |
| Максимальный крутящий момент, Нм    | 286  |
| Номинальная мощность, кВт           | 100  |
| Частота вращения, мин <sup>-1</sup> | 4000 |

Кислородсодержащие топлива метанол, ДММ и ДМС смешивались с товарным малосернистым дизельным топливом в определенной пропорции: 11,5% метанола и 88,5% дизельного топлива (М11,5), 91,7% дизельного топлива и 8,3% диметилкарбоната (ДМС8,3), а также 87% дизельного топлива и 13% диметоксиметана (ДММ13) по объему.

Свойства дизельного топлива, метана, диметилкарбоната и диметоксиметана представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические свойства кислородсодержащих топлив

| Характеристики                     | Дизель                          | Метанол   | ДМС<br>(диметилкарбонат)   | ДММ<br>(диметоксиметан)   |
|------------------------------------|---------------------------------|---|--|---|
| Химическая формула                 | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> | CH <sub>4</sub> O   | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  |
| Химическая структура               | -                               |  |  |  |
| Плотность                          | 0,83                            | 0,79  | 1,073  | 0,865   |
| Вязкость                           | 3,35                            | 0,59  | 0,625  | 0,34  |
| Цетановое число                    | 50,2                            | 3-5   | 36   | 30  |
| Точка кипения (°C)                 | 188-343                         | 64,8  | 90   | 42  |
| Температура самовоспламенения (°C) | 235                             | 470   | 195  | 237   |
| Парообразование (кДж/кг)           | 260                             | 1110  | 369  | 318,6   |

Двигатель работал на установившемся режиме 1400 мин<sup>-1</sup> и 206 Нм,



давление впрыска поддерживалось на уровне 120 МПа для всех тестируемых видов топлива. Перед работой двигателя на другом топливе новое топливо использовалось для очистки трубопровода двигателя, чтобы гарантировать отсутствие влияния от оставшегося топлива. Давление на впуске и температура были зафиксированы на уровне 0,14 МПа и 312 К соответственно. Для каждого испытуемого топлива были получены и усреднены давления в цилиндрах за 50 циклов. Рабочие параметры, такие как температура охлаждающей воды, температура масла и температура всасываемого воздуха, поддерживались на уровне  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  соответственно.

Морфология частиц может быть определена по её соответствующим параметрам, включающим диаметр первичных частиц ( $d_p$ ), радиус вращения ( $R_g$ ), число первичных частиц ( $N_p$ ), массу заполнителя ( $M_a$ ) и фрактальный размер ( $D_f$ ). Кроме того, были выбраны три дескриптора образца для анализа формы агрегата сажи, т. е. соотношение сторон (AR), форм-фактор корня (RFF) и округлость (RN). Все эти параметры были получены из двумерных ТЭМ изображений. На рисунке 1 представлены изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии частиц сажи в отработавших газах дизеля при работе на D100, M11,5, DMC8,3 и DMM13.

Формы агломератов в свою очередь исследовались при помощи двумерной характеристики (в основном ТЭМ) [34, 35, 36]. На основе микрофотографий сажевых агрегатов, полученных методом ТЭМ, в этом разборе для анализа формы фрактальных агломератов, образующихся при горении, были выбраны три простых дескриптора формы. AR определяется как отношение наибольшего размера (L) к максимальной ортогональной ширине (W), используется для классификации формы частиц, чувствителен к удлинению.



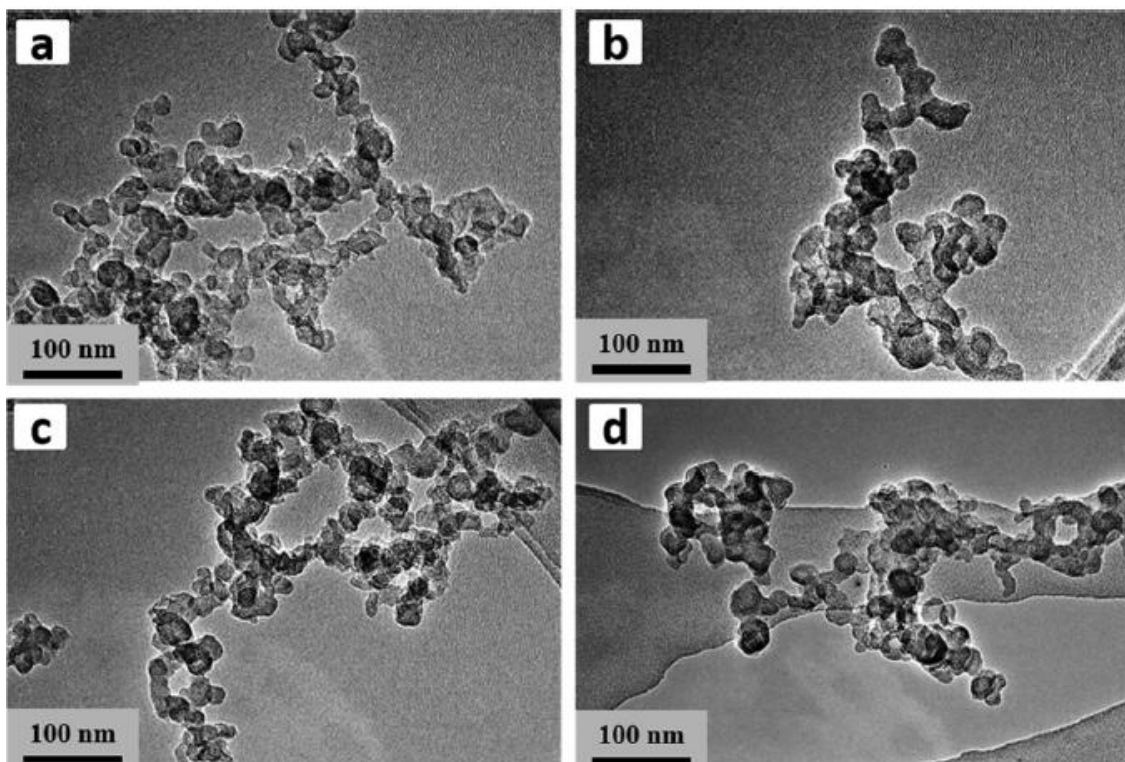


Рисунок 1 – Микрофотографии частиц сажи отработавших газов дизеля (полученных методом ТЭМ):

a) D100, b) – M11,5, c) DMC8,3 и d) DMM13

Высокий параметр AR может указывать на большее количество агрегатов с цепной морфологией. RN используется для наглядного описания близкого расстояния фактической частицы к сфере. Кроме того, RFF резко реагирует на неоднородность агрегатов, а также используется для анализа формы фракталоподобных агломератов, образующихся при горении [36].

Фрактальный размер ( $D_f$ ) показывает, как частицы агрегируют и растут, также он широко используется для описания морфологии агломератов частиц сгорания [37]. За последние несколько десятилетий на основе микрофотографий ТЭМ исследователи разработали различные математические инструменты и численные методы для оценки  $D_f$  образующихся частиц сгорания [38-40]. Однако могут быть получены неточные результаты из-за перекрытия частиц на микрофотографиях ТЭМ. Чтобы этого не произошло и для подтверждения



последовательных тенденций, в данной работе сравниваются два разных метода количественной оценки фрактальной размерности агломерата.

Первым методом фрактального анализа является фрактальное уравнение (степенное соотношение), которое чаще всего применяется при горении частиц.

$$Np = kg \left( \frac{2Rg}{dp} \right)^{D_{fm}}, \quad (1)$$

где  $kg$  – фрактальный предфактор,

$D_{fm}$  – фрактальная размерность массы (или плотности) агрегатов сажи, исключая налет [41].

Другой метод, который часто используется для анализа фрактальной размерности, – это метод минимального ограничивающего прямоугольника (MBR), который основан на определении свойств наименьшего прямоугольника, содержащего каждый агрегат. Фрактальная размерность в этом подходе будет отражать фрактальную размерность по периметру ( $D_{fm}$ ) совокупности [42, 43] как неоднородное массовое распределение для общей морфологии агрегатов сажи.

Диаметр первичных частиц сажи. Сажа дизельного двигателя обычно содержит от десятков до сотен первичных частиц, которые по своей форме близки к сферическим за счет группировки, образуют агрегаты различной морфологии [44, 45]. На рисунке 1 показаны репрезентативные изображения ТЭМ образцов сажи дизельного топлива и трех смесей кислородсодержащего топлива. Агломерированные частицы всех тестируемых видов топлива имели типичную цепочечную морфологию. Однако в наноразмерной морфологии частиц сажи, образующихся при использовании четырех видов топлива, не наблюдается существенных различий.

На рисунке 2 показаны гистограммы диаметра первичных частиц ( $d_p$ ) для четырех видов топлива с шириной интервала 1 нм.





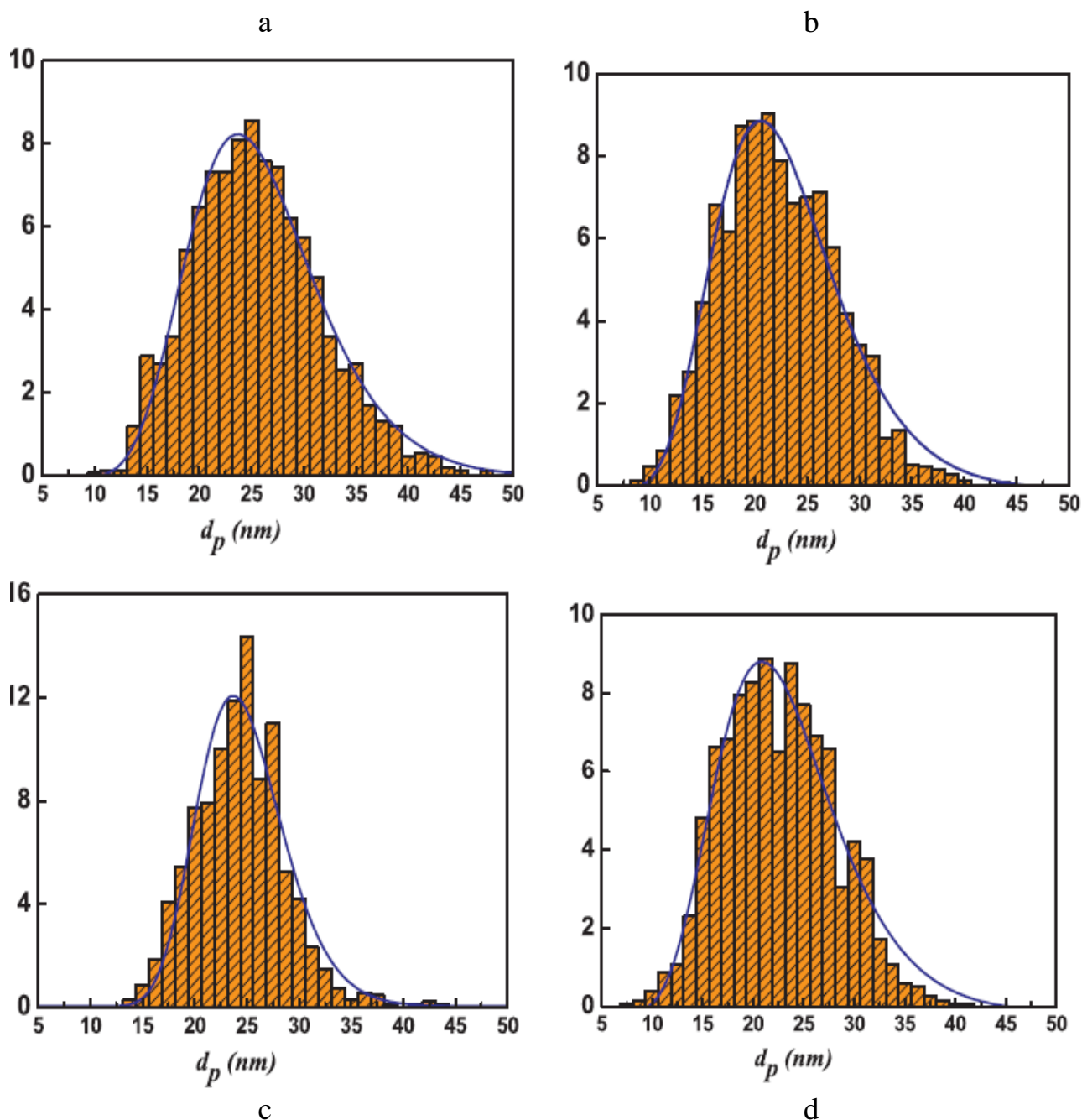


Рисунок 2 – Распределение  $d_p$ :  
 а) D100, б) M11,5, в) DMC8,3 и г) DMM13

Результаты непараметрических тестов Шапиро – Уилка (SW) и Колмогорова – Смирнова (KS) показали, что  $d_p$  удовлетворяет распределениям нормальности (таблица 3).



Таблица 3 – Статистический тест

| Топливо | Статистика теста SW | Статистика теста KS |
|---------|---------------------|---------------------|
| D100    | 0,98816             | 0,03655             |
| M11,5   | 0,99198             | 0,04127             |
| DMC8,3  | 0,9778              | 0,06471             |
| DMM13   | 0,99383             | 0,03417             |

Для D100 75% первичных частиц сажи  $d_p$  были размером менее 28,8 нм. Для сравнения: соответствующие значения составили 25,3 нм для M11,5, 26,5 нм для DMC8,3 и 25,7 нм для частиц сажи DMM13. Аналогичное соотношение контраста можно наблюдать и в средних значениях  $d_p$  (рисунок 2). Средние значения  $d_p$  для M11,5 составили 21,66 нм, для DMC8,3 – 23,68, и для DMM13 – 21,91 нм, что меньше, чем у частиц сажи D100 со средним значением 24,91 нм. Таким образом, добавление кислородсодержащего топлива в дизельное топливо снижает  $d_p$ .

При использовании других кислородсодержащих видов топлива в углеводородном топливе исследователи также обнаружили аналогичную тенденцию к уменьшению размера первичных частиц [44, 45].

Размер первичных частиц сажи является результатом совместного воздействия окисления сажи и поверхностного роста, который во многом зависит от условий работы двигателя, то есть нагрузки двигателя, частоты вращения, момента впрыска и вида сжигаемого топлива [46, 47]. При одних и тех же условиях работы двигателя различия в размерах первичных частиц между всеми видами топлива могут быть обусловлены влиянием состава топлива и его физико-химических свойств. Предполагается, что в молекуле топлива присутствует кислород, приводящий к образованию меньшего количества неповрежденных радикалов и частиц [23, 24, 48], что в свою очередь снижает образование сажи во время процесса горения.

Снижение появления частиц для кислородсодержащих топливных смесей приводит к уменьшению диаметра первичных частиц. Более того,



другие физико-химические свойства (т.е. плотность топлива, вязкость, температура кипения, испарение, химическая структура, соотношение Н/С и т. д.) могут оказывать существенное влияние на образование сажи и первичных частиц. Это можно объяснить разной подачей (распылением) топлива при температуре сгорания в цилиндрах [49].

В таблице 4 показаны средние значения трех дескрипторов формы сажевых агрегатов тестируемых топлив.

При добавлении кислородосодержащего топлива AR увеличивается и достигает максимального значения 1,803 для M11,5. Это демонстрирует, что агрегаты сажи из M11,5 имеют меньшую тенденцию к круглой структуре, чем агрегаты из DMC8,3 и DMM13. Кроме того, сажа от DMM13 проявляла меньшую склонность к круглой структуре, чем сажа от DMC8,3, из-за более низкого значения AR. По сравнению с AR, P-критерий значения расхождения по частицам сажи из четырех тестируемых топлив был менее выраженным. Средние значения составляли 0,335, 0,228, 0,298 и 0,285 для D100, M11,5, DMC8,3 и DMM13 соответственно.

Таблица 4 – Морфологические характеристики частиц отработавших газов различных тестируемых топлив

| Характеристики | Соотношение сторон | Округлость | Плотность |
|----------------|--------------------|------------|-----------|
| D100           | 1,285              | 0,335      | 0,471     |
| M11,5          | 1,803              | 0,228      | 0,356     |
| DMC8,3         | 1,388              | 0,298      | 0,415     |
| DMM13          | 1,504              | 0,285      | 0,394     |

Данные таблицы указывают на то, что частицы сажи дизельного двигателя имели большее отклонение от сферы независимо от используемого топлива. Bharti S.K. et al. [34] составили морфологические характеристики атмосферных аэрозолей, собранных с разных зон, и обнаружили более высокую величину значений P-критерия. Таким образом, частицы из атмосферы имеют



более сферическую форму по сравнению с частицами, полученными из отработавших газов двигателя. В этом исследовании были также получены значения корневого форм-фактора (RFF), который позволяет количественно описать форму двумерных частиц на основе комбинированного учета площади ( $A$ ), окружности ( $C$ ) и большого и малого диаметров ( $d_1$  и  $d_2$  соответственно). Они изменяются в пределах от 0,3 до 0,5. По сравнению с D100, RFF из трех смесей показали уменьшающиеся значения, что подразумевает образование большего количества частиц с неравномерностью границ при добавлении кислорода в дизельное топливо

Выводы. Проведен комплексный морфологический анализ частиц сажи, выбрасываемых современным дизельным двигателем с турбонаддувом, работающим на чистом дизельном топливе и трех кислородосодержащих топливных смесях: метанол – дизель (M11,5), диметилкарбонат (DMC) – дизель (DMC8,3) и диметоксиметан (DMM) – дизель (DMM13).

Добавление кислородосодержащего топлива в дизельное топливо приводило к снижению количества первичных частиц. Среди кислородосодержащих топливных смесей M11,5 показал лучшие результаты, за ним следовали DMM13 и DMC8,3. Кислородная структура топлива играет ключевую роль в образовании сажи и, следовательно, в диаметре первичных частиц.

Уменьшение фрактальной размерности оказалось более ощутимым для M11,5, за которым следовали DMM13 и DMC8,3, что указывает на то, что M11,5 образовывал наиболее цепочечные агломераты.

Морфология сажи в основном зависит от физико-химических свойств топливной смеси. Кислородные топливные смеси, по-видимому, образуют менее компактно сгруппированные агрегаты с первичными частицами меньшего размера, что может быть связано с более высокой реакционной способностью к окислению в выпускной системе.



СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hayashi H, Kubo S. Computer simulation study on filtration of soot particles in diesel particulate filter. *Comput Math Appl* 2008; 55:1450–60.
2. Broday DM, Rosenzweig R. Deposition of fractal-like soot aggregates in the human respiratory tract. *J Aerosol Sci* 2011; 42:372–86.
3. Wei J, Yin Z, Qian Y, Wang C, Chen B. Comparative effects of olefin content on the performance and emissions of a modern GDI engine. *Energy Fuels* 2019; 33(11):10499–507.
4. Zhang R, Kook S. Influence of fuel injection timing and pressure on in-flame soot particles in an automotive-size diesel engine. *Environ Sci Technol* 2014; 48:8243–50.
5. Lapuerta M, Oliva F, Agudelo JR, Boehman AL. Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters. *Combust Flame* 2012; 159:844–53.
6. Ren Y, Huang Z, Miao H, Di Y, Jiang D, Zeng K, et al. Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends. *Fuel* 2008; 87:2691–7.
7. Armas O, Yehliu K, Boehman AL. Effect of alternative fuels on exhaust emissions during diesel engine operation with matched combustion phasing. *Fuel* 2010; 89:438–56.
8. Abboud J, Schobing J, Legros G, Bonnetty J, Tschamber V, Brillard A, et al. Impacts of oxygenated compounds concentration on sooting propensities and soot oxidative reactivity: application to diesel and Biodiesel surrogates. *Fuel* 2017; 193:241–53.
9. Wang X, Cheung CS, Di Y, Huang Z. Diesel engine gaseous and particle emissions fueled with diesel–oxygenate blends. *Fuel* 2012; 94:317–23.
10. Yao C, Pan W, Yao A. Methanol fumigation in compression-ignition engines:



- a critical review of recent academic and technological developments. *Fuel* 2017; 209:713–32.
11. Zhang ZH, Tsang KS, Cheung CS, Chan TL, Yao CD. Effect of fumigation methanol and ethanol on the gaseous and particulate emissions of a direct-injection diesel engine. *Atmos Environ* 2011; 45:2001–8.
  12. Geng P, Yao C, Wei L, Liu J, Wang Q, Pan W, et al. Reduction of PM emissions from a heavy-duty diesel engine with diesel/methanol dual fuel. *Fuel* 2014; 123:1–11.
  13. Cheung CS, Zhu R, Huang Z. Investigation on the gaseous and particulate emissions of a compression ignition engine fueled with diesel–dimethyl carbonate blends. *Sci Total Environ* 2011; 409:523–9.
  14. Zhu R, Wang X, Miao H, Huang Z, Gao J, Jiang D. Performance and emission characteristics of diesel engines fueled with diesel– dimethoxymethane (DMM) blends. *Energy Fuels* 2008; 23:286–93.
  15. Zhu R, Miao H, Wang X, Huang Z. Effects of fuel constituents and injection timing on combustion and emission characteristics of a compression-ignition engine fueled with diesel-DMM blends. *Proc Combust Inst* 2013; 34:3013–20.
  16. Xu Z, Li X, Guan C, Huang Z. Characteristics of exhaust diesel particles from different oxygenated fuels. *Energy Fuels* 2013; 27:7579–86.
  17. Song J, Alam M, Boehman AL. Impact of alternative fuels on soot properties and Dpf regeneration. *Combust Sci Technol.* 2007; 179:1991–2037.
  18. Song J, Alam M, Boehman A, Kim U. Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot. *Combust Flame* 2006; 146:589–604.
  19. Buchholz BA, Mueller CJ, Upatnieks A, Martin GC, Pitz WJ, Westbrook CK. Using carbon-14 isotope tracing to investigate molecular structure effects of the oxygenate dibutyl maleate on soot emissions from a DI diesel engine. SAE paper 2004-01 18492004.
  20. Pepiot-Desjardins P, Pitsch H, Malhotra R, Kirby SR, Boehman AL. Structural



- group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels. *Combust Flame* 2008; 154:191–205.
21. Barrientos EJ, Lapuerta M, Boehman AL. Group additivity in soot formation for the example of C-5 oxygenated hydrocarbon fuels. *Combust Flame* 2013; 160:1484–98.
22. Gargiulo V, Alfè M, Di Blasio G, Beatrice C. Chemico-physical features of soot emitted from a dual-fuel ethanol–diesel system. *Fuel* 2015; 150:154–61.
23. Alexandrino K, Salinas J, Millera Á, Bilbao R, Alzueta MU. Sooting propensity of dimethyl carbonate, soot reactivity and characterization. *Fuel* 2016; 183:64–72.
24. Alexandrino K, Millera Á, Bilbao R, Alzueta MU. Gas and soot formed in the dimethoxymethane pyrolysis. Soot characterization. *Fuel Process Technol* 2018; 179:369–77.
25. Yehliu K, Vander Wal RL, Armas O, Boehman AL. Impact of fuel formulation on the nanostructure and reactivity of diesel soot. *Combust Flame* 2012; 159:3597–606.
26. Agudelo JR, Alvarez A, Armas O. Impact of crude vegetable oils on the oxidation reactivity and nanostructure of diesel particulate matter. *Combust Flame* 2014; 161:2904–15.
27. Vander Wal RL, Tomasek AJ. Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure. *Combust Flame* 2003; 134:1–9.
28. Chu H, Han W, Cao W, Gu M, Xu G. Effect of methane addition to ethylene on the morphology and size distribution of soot in a laminar co-flow diffusion flame. *Energy* 2019; 166:392–400.
29. Zhang H, Pereira O, Legros G, Iojoiu EE, Galvez ME, Chen Y, et al. Structure-reactivity study of model and Biodiesel soot in model DPF regeneration conditions. *Fuel* 2019; 239:373–86.
30. Ess MN, Bladt H, Muhlbauer W, Seher SI, Zollner C, Lorenz S, et al.



- Reactivity and structure of soot generated at varying biofuel content and engine operating parameters. *Combust Flame* 2016; 163:157–69.
31. Choi S, Oh K-C, Lee C-B. The effects of filter porosity and flow conditions on soot deposition/oxidation and pressure drop in particulate filters. *Energy*. 2014; 77:327–37.
32. Ruiz FA, Cadrazco M, Lopez AF, Sanchez-Valdepenas J, Agudelo JR. Impact of dual fuel combustion with n-butanol or hydrous ethanol on the oxidation reactivity and nanostructure of diesel particulate matter. *Fuel* 2015; 161:18–25.
33. Mustafi NN, Raine RR. Electron microscopy investigation of particulate matter from a dual fuel engine. *Aerosol Sci Technol* 2009; 43:951–60.
34. Bharti SK, Kumar D, Anand S, Poonam, Barman SC, Kumar N. Characterization and morphological analysis of individual aerosol of PM10 in urban area of Lucknow, India. *Micron* 2017; 103:90–8.
35. Stachowiak G, Podsiadlo P. Characterization and classification of wear particles and surfaces. *Wear* 2001; 249:194–200.
36. Chakrabarty RK, Moosmüller H, Arnott WP, Garro MA, Walker J. Structural and fractal properties of particles emitted from spark ignition engines. *Environ Sci Technol* 2006; 40:6647–54.
37. Pandey P, Pundir BP, Panigrahi PK. Hydrogen addition to acetylene–air laminar diffusion flames: studies on soot formation under different flow arrangements. *Combust Flame* 2007; 148:249–62.
38. Mroczka J, Woźniak M, Onofri FRA. Algorithms and methods for analysis of the optical structure factor of fractal aggregates. *Metrol Measure Syst* 2012; 19:459–70.
39. Asprion J, Chinellato O, Guzzella L. A fast and accurate physics-based model for the NOx emissions of Diesel engines. *Appl Energy* 2013; 103:221–33.
40. Wozniak M, Onofri FRA, Barbosa S, Yon J, Mroczka J. Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of





- particle aggregates from TEM images. *J Aerosol Sci* 2012; 47:12–26.
41. Wang Y, Liu F, He C, Bi L, Cheng T, Wang Z, et al. Fractal dimensions and mixing structures of soot particles during atmospheric processing. *Environ Sci Technol Lett* 2017; 4:487–93.
42. Sachdeva K, Attri AK. Morphological characterization of carbonaceous aggregates in soot and free fall aerosol samples. *Atmos Environ* 2008;42:1025–34.
43. Xiong C, Friedlander SK. Morphological properties of atmospheric aerosol aggregates. *Proc Natl Acad Sci* 2001; 98:11851.
44. Wentzel M, Gorzawski H, Naumann KH, Saathoff H, Weinbruch S. Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *JAerosol Sci* 2003; 34:1347–70.
45. Schenk M, Lieb S, Vieker H, Beyer A, Gölzhäuser A, Wang H, et al. Imaging nanocarbon materials: soot particles in flames are not structurally homogeneous. *ChemPhysChem* 2013; 14:3248–54.
46. Burtscher H. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *J Aerosol Sci* 2005; 36:896–932.
47. Matti Maricq M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *J Aerosol Sci* 2007; 38:1079–118.
48. Esarte C, Abián M, Millera Á, Bilbao R, Alzueta MU. Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene mixed with methanol, ethanol, isopropanol or n-butanol. *Energy* 2012; 43:37–46.
49. Hergueta C, Tsolakis A, Herreros JM, Bogarra M, Price E, Simmance K, et al. Impact of bio-alcohol fuels combustion on particulate matter morphology from efficient gasoline direct injection engines. *Appl Energy* 2018; 230:794–802.

