

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ
ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛЕНА С ДОБАВКАМИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА
ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ**

А.В. Дракон

drakon.a.v@gmail.com

А.В. Еремин

eremin@jiht.ru

М.Р. Коршунова

korshunova@labnp-jiht.ru

Е.Ю. Михеева

ekaterina.mikheyeva@gmail.com

ОИВТ РАН, Москва, Российская Федерация

Аннотация

В настоящее время активно ведутся поиски веществ, которые могли бы служить альтернативным видом топлива или топливной добавкой, снижающей образование и выбросы углеродных наночастиц. Здесь методами лазерно-индуцированной флюоресценции и лазерной экстинкции исследованы процессы образования полиароматических углеводородов (как предшественников образования конденсированной фазы углерода) и углеродных наночастиц сажи при пиролизе этилена с добавкой тетрагидрофурана. Методом лазерно-индуцированной флюоресценции получены спектральные зависимости лазерно-индуцированной флюоресценции полиароматических углеводородов при различных значениях температуры и стадиях пиролиза, а методом лазерной экстинкции — оптическая плотность реагирующих газовых смесей на длинах волн 405 и 633 нм. Измерения проводились на ударной трубе за отраженными ударными волнами в диапазоне значений температуры 1695...2500 К и давления 2,7...4,1 атм. Показано, что при пиролизе этилена с добавкой тетрагидрофурана процесс сажеобразования интенсифицируется, а температурный диапазон формирования углеродных наночастиц расширяется. Кинетическим моделированием установлено, что ускорение формирования углеродных наночастиц обусловлено образованием метильного радикала и пропилен-а при пиролизе тетрагидрофурана

Ключевые слова

Ударная труба, пиролиз, кислородсодержащие топлива, этилен, тетрагидрофуран, лазерно-индуцированная флюоресценция, лазерная экстинкция, полиароматические углеводороды, сажа

Поступила 21.10.2022

Принята 09.11.2022

© Автор(ы), 2023

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2020-806 от 29 сентября 2020)

Введение. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в области развития альтернативных источников энергии, в настоящее время углеводороды по-прежнему являются самым распространенным видом топлива. Для сокращения углеродного следа активно разрабатываются методы получения углеводородов путем вторичной переработки отходов [1–6]. При использовании углеводородных топлив, наряду с выбросами парниковых газов, существует и другая серьезная экологическая проблема — образование полиароматических углеводородов (ПАУ) и углеродных наночастиц или сажи. Полиароматические углеводороды и мелкодисперсные частицы сажи оказывают негативное воздействие на здоровье человека, окружающую среду и климат [7, 8]. Кроме того, образующиеся при неполном сгорании или пиролизе топлива углеродные наночастицы могут ухудшать эффективность и рабочие характеристики двигателей и топливных систем [9, 10].

В последние десятилетия в изучении процесса сажеобразования достигнут прогресс [11–14]. Выделены следующие его стадии [15]: 1) образование газофазных прекурсоров сажи; 2) образование центров нуклеации так называемых зародышей сажи; 3) поверхностный рост и коагуляция; 4) окисление углеродных наночастиц. Первая стадия образования углеродных наночастиц включает в себя разложение исходного топлива с образованием более мелких углеводородов, радикалов, а также формирование газофазных молекул-предшественников сажи, таких как ПАУ, состоящих из бензольных колец или колец с нечетным числом атомов углерода [11, 15–17]. Для описания процессов образования и роста ПАУ предложен механизм НАСА (hydrogen abstraction acetylene addition) [18, 19], в рамках которого основными компонентами, участвующими в этих процессах, являются атомарный водород H и ацетилен C_2H_2 . Дальнейшие исследования показали, что наряду с перечисленными веществами в процессах роста ПАУ также играют важную роль метил CH_3 , пропаргил C_3H_3 , циклопентадиенил C_5H_5 , фенил C_6H_5 и др. [19–22]. Рост ПАУ происходит не только вследствие химических реакций, но и физических процессов их столкновения и слипания посредством сил Ван-дер-Ваальса [23]. Процесс образования «зародышей» сажи и перехода из газовой фазы в конденсированную плохо изучен ввиду трудности экспериментальной диагностики таких явлений и неопределенностью кинетики для крупных молекул [17], что делает исследования особенно актуальными.

Топливные смеси с избытком кислорода, или кислородсодержащие топлива, в некоторых условиях имеют меньшую склонность к сажеобра-

зованию [24–34]. Это объясняется тем, что присутствие кислорода увеличивает эффективность процессов окисления, а также снижает число атомов углерода, участвующих в росте сажи, за счет образования оксидов СО и СО₂. В процессах пиролиза кислородсодержащих молекул могут образовываться радикалы, промотирующие процессы сажеобразования. Среди различных классов кислородсодержащих соединений интенсивность сажеобразования возрастает в ряду альдегиды → спирты → → кетоны → эфиры [29, 32]. Фуран С₄Н₄О и его производные, являясь представителями класса эфиров, активно исследуются как перспективные кислородсодержащие биотоплива. Они могут быть произведены при обработке лигноцеллюлозы, целлюлозы и гемицеллюлозы, что делает их возобновляемым видом топлива, обладают высокой плотностью энергии и октановым/цетановым числом, добавка до 20 % по объему не требует модернизации топливоподающих систем [2, 35–37]. Тетрагидрофуран С₄Н₈О (ТГФ) широко используется как эффективная добавка к топливу [38, 39]. Обладая перечисленными преимуществами в качестве перспективных биотоплив, фуран и его производные (в частности ТГФ) имеют циклическую структуру, что может приводить к промотированию процессов образования ПАУ и сажи и, как следствие, ограничить их применимость. Кроме того, в процессах пиролиза ТГФ могут образовываться радикалы, промотирующие сажеобразование [40, 41]. Авторы работы [42] показали, что добавка ТГФ к н-гептану в условиях испытания НССИ (homogeneous charge compression ignition) двигателя увеличивает выбросы углеводородных частиц сажи. Установлено в [43, 44], что добавка к дизельному топливу ТГФ снижает выбросы сажи, увеличивая выбросы углерода в газовой фазе, включая ПАУ.

Цель работы — исследование процессов образования ПАУ и углеродных наночастиц сажи при пиролизе этилена с добавками ТГФ. Этилен выбран как углеводородный прекурсор, широко применяемый для исследования процессов сажеобразования [45–47].

Экспериментальная установка и методы диагностики. В рамках настоящей работы для исследования пиролиза исследуемых смесей применена ударная труба стандартной конструкции диафрагменного типа. Ударная труба, являясь признанным инструментом для кинетических исследований, позволяет широко варьировать параметры проводимых экспериментов, что особенно интересно с позиции получения температурных зависимостей характеристик процессов сажеобразования [45–49]. Измерения проведены за отраженными ударными волнами (ОУВ), пара-

метры за ОУВ (давление $P_{\text{ОУВ}}$ и температура $T_{\text{ОУВ}}$) вычислены по измененной по пьезоэлектрическим датчикам давления скорости падающей ударной волны (ПУВ) в приближении одномерной газодинамической теории ударной трубы и «замороженных» условий за фронтом ударной волны. Параметры проведенных экспериментов приведены в таблице. Состав исследованных смесей подбирался так, чтобы число атомов углерода в разных реагирующих смесях сохранялось постоянным.

Состав исследованных смесей и параметры проведенных экспериментов

Обозначение смеси	Состав смеси	$P_{\text{ОУВ}}$, атм	$T_{\text{ОУВ}}$, К
1	5 % C_2H_4 в Ar	2,7–4,1	1710–2500
2	2,5 % $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ в Ar	3,0–4,0	1695–2370
3	4 % C_2H_4 + 0,5 % $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ в Ar	3,2–4,0	1725–2465

Схема установки с применяемой оптической диагностикой показана на рис. 1. Для изучения образования углеродных наночастиц в ударной трубе применены методы оптической диагностики: лазерно-индуцированная флюоресценция (ЛИФ) (элементы зеленого цвета на рис. 1) и лазерная экстинкция (ЛЭ) (элементы оранжевого цвета на рис. 1). В рамках метода ЛИФ для возбуждения флюоресценции применялась четвертая гармоника Nd:YAG-лазера (266 нм) с плотностью энергии 20 мДж/см² в импульсе продолжительностью 12 нс. Сигнал флюоресценции регистрировали с помощью системы, состоящей из спектрографа *ACTON SP 150*, выделяющего определенную область спектра, и электронно-оптической ICCD-камеры K008UV. Настройка оптической системы позволила достичь спектрального разрешения измерений 10 нм. Интерпретация полученных сигналов строилась на зависимости положения спектра флюоресценции молекул ПАУ от их размера [50]. Максимум спектра ЛИФ ПАУ, состоящих из 1–2 колец, находится в диапазоне значений 280...360 нм [51, 52], из 2–4 колец — в диапазоне 350...400 нм [53, 54] и т. д. Данная диагностика позволяет делать только качественные выводы, поскольку спектры ЛИФ ПАУ широкие и непрерывные, что приводит к перекрытию сигналов от различных компонентов или их классов [50, 55]. Однако в ударно-трубной постановке такая диагностика позволяет получать сигналы, относящиеся к различным стадиям пиролиза исходной топливной смеси. Для этого регистрирующая оптическая система с использованием генератора импульсов и задержек синхронизируется с моментом прохождения фронта ударной волны. Здесь измерения проведены с задержками 153 и 1153 мкс относительно ОУВ (минимальное

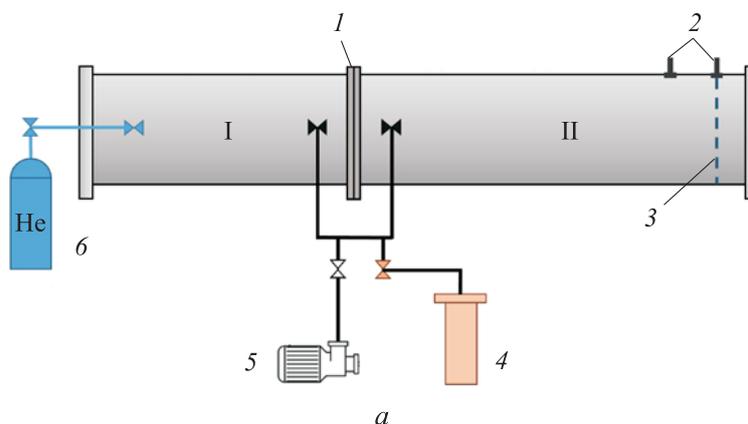


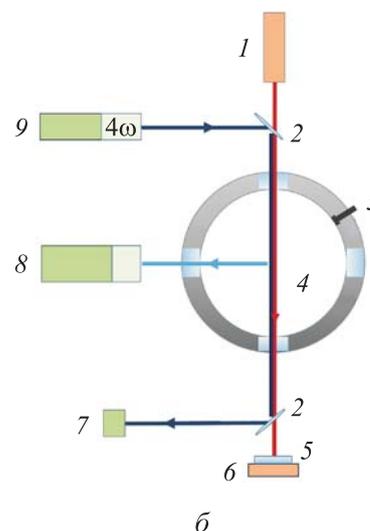
Рис. 1. Схемы установок:

a — ударная труба (I, II — камеры высокого и низкого давления; 1 — разделяющая секция трубы диафрагмы; 2 — пьезоэлектрические датчики давления; 3 — исследуемое сечение; 4 — баллон с исследуемой смесью; 5 — пластинчато-роторный вакуумный насос; 6 — баллон с толкающим газом);
б — оптическая диагностика

в исследуемом сечении (1 — диодный (405 нм)/HeNe-лазеры (633 нм); 2 — лазерное зеркало (266 нм); 3 — датчик давления;

4 — ударная труба; 5 — светофильтр;

6 — фотодетектор; 7 — пирозлектрический датчик энергии; 8 — ICCD-камера + спектрограф; 9 — Nd:YAG-лазер)



время задержки 153 мкс обусловлено техническими характеристиками Nd:YAG-лазера). Длительность накопления сигнала ЛИФ составляла 300 нс, включая импульс лазера.

Метод ЛЭ применен для контроля начала появления крупных ПАУ из 5–6 и более колец и конденсированной фазы углеродных наночастиц. Для этого излучение от диодного (405 нм) или HeNe-лазера (633 нм), проходящее через исследуемое сечение ударной трубы, фокусировалось на фотодетектор *THORLABS PDA10A-ES* со временем нарастания сигнала 10 нс, оснащенный узкополосным интерференционным светофильтром для подавления сигнала теплового излучения реагирующей газовой смеси. Предполагалось, что на длине волны 633 нм зондирующее излучение поглощают углеродные наночастицы, а на длине 405 нм — крупные ПАУ

и углеродные наночастицы [45, 56–58]. В определенном температурном диапазоне углеродные наночастицы еще не успевают сформироваться, что позволяет анализировать появление только крупных ПАУ.

В качестве меры поглощения зондирующего излучения использована оптическая плотность реагирующей среды

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

где I_0 — падающий сигнал лазерного излучения; I_t — прошедший сигнал лазерного излучения; $[C]$ — концентрация атомов углерода в смеси; l — длина оптического пути (диаметр ударной трубы).

Анализируя температурные зависимости оптической плотности, можно оценить влияние той или иной добавки на образование крупных ПАУ и углеродных наночастиц.

Кинетическое моделирование. Для определения температурных и химических эффектов добавок ТГФ к этилену и анализа кинетических механизмов, определяющих наблюдаемые экспериментальные зависимости, проведено численное моделирование в программе *OpenSMOKE++* [59] с использованием кинетической модели роста конденсированных углеродных наночастиц при пиролизе и окислении широкого спектра углеводородных топлив [60–62]. В газофазный механизм реакций добавлена кинетика пиролиза ТГФ [63]. Кинетическая схема включает в себя реальные газофазные частицы ПАУ размером до 4–5 колец (18 атомов углерода) и псевдочастицы размером 20 атомов углерода и более, называемые БИН_{*i*} (BIN — ящик, аналогия авторов, подчеркивающая псевдосвойства частицы, в которых число атомов углерода удваивается с порядковым номером БИНа *i*, например, БИН₁ — 20 атомов С, БИН₄ — 160 атомов С). Расчет проводился в нульмерном реакторе постоянного объема.

Результаты измерений методами лазерно-индуцированной флюоресценцией и лазерной экстинкции. Полученные спектры ЛИФ ПАУ при различных значениях температуры и стадиях пиролиза исследуемых реагирующих газовых сред приведены на рис. 2–4. Части рисунка *a* соответствуют задержке времени измерений относительно прошедшего фронта ОУВ 153 мкс (начальные стадии пиролиза смеси), а части рисунка *b* — 1153 мкс. Полученные спектральные зависимости отнормированы на амплитуду максимального сигнала в отдельной серии. Так, на рис. 2, *a* все зависимости отнормированы на амплитуду сигнала, соответствующего температуре

2120 К, на рис. 2, б — на амплитуду сигнала с $T_{\text{ОУВ}} = 1920$ К (регистрации сигналов при более высоких значениях температуры препятствовало самопоглощение в реагирующей газовой среде при данных временных задержках). Сигналы сглажены методом Савицкого — Голея [64] полиномом второй степени по 200 точкам.

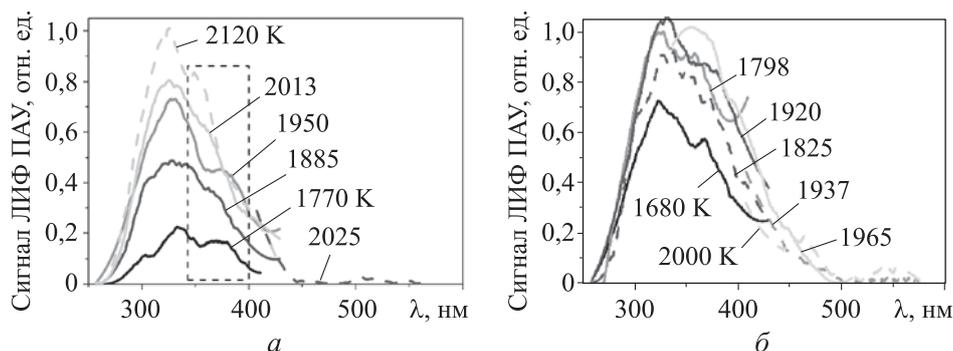


Рис. 2. Спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси 1 (этилена без добавки) при времени задержки измерений 153 (а) и 1153 мкс (б)

По результатам анализа полученных спектральных зависимостей можно сделать вывод, что на начальных стадиях пиролиза этилена (см. рис. 2, а) образуются ПАУ, состоящие из 1–2 колец, поскольку центр полученных спектральных зависимостей ЛИФ ПАУ находится в области 340 нм. С ростом температуры относительная амплитуда сигналов увеличивается. Это свидетельствует об увеличении концентрации образующихся ПАУ, положение максимума спектров не меняется, следовательно, размер образующихся ПАУ значительно не увеличивается. Однако с ростом температуры на зарегистрированных спектрах наблюдается второй максимум (выделенная область на рис. 2, а) в диапазоне 360...370 нм, который свидетельствует об образовании соединений ПАУ из 2–3 колец. На более поздних стадиях пиролиза (см. рис. 2, б) наблюдается такая же тенденция увеличения амплитуды сигналов ЛИФ ПАУ с температурой. Однако максимум спектров более широкий, что свидетельствует об увеличении массы ПАУ до 3–4 колец по мере распада этилена при более низких значениях температуры на больших временных промежутках.

При измерениях со временем задержки 153 мкс в смеси ТГФ (смесь 2) не был зарегистрирован сигнал ЛИФ ПАУ в диапазоне $T_{\text{ОУВ}} = 1780...2150$ К. Это результат того, что на начальных стадиях пиролиза, соответствующих «раскрытию» кольца молекулы, не успевают сформироваться ПАУ даже небольшого (1–2 кольца) размера. С увеличением времени

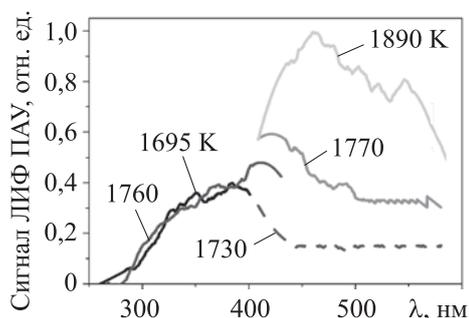


Рис. 3. Спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси 2 (смесь ТГФ) при времени задержки измерений 1153 мкс

задержки измерений (см. рис. 3) в этой смеси зарегистрирован сигнал в области спектра 320...400 нм постоянной амплитуды при $T_{\text{ОУВ}} = 1695...1760$ К, что соответствует формированию ПАУ размером 1–4 кольца. С увеличением температуры амплитуда сигнала в области спектра 400...550 нм увеличивалась ($T_{\text{ОУВ}} = 1730...1890$ К). Следовательно, с ростом температуры увеличивается число образующихся ПАУ размером 3 кольца и более. Дальнейшее формирование углеродных наночастиц в смеси подтверждается результатами измерений ЛЭ, которые будут представлены ниже.

Спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси этилена с добавкой ТГФ (смесь 3), показаны на рис. 4. Доля замещения этилена ТГФ в исходной топливной смеси составила 20 %. Центр спектра в смеси 3 становится более широким (см. рис. 2, а и 4, $T_{\text{ОУВ}} \sim 2000$ К), что свидетельствует об ускорении формирования ПАУ большего размера. С увеличением температуры амплитуда спектра возрастает (кривые, соответствующие $T_{\text{ОУВ}} = 1775$ и 1950 К на рис. 4, а), затем максимум спектра расширяется (кривая, соответствующая $T_{\text{ОУВ}} = 2000$ К на рис. 4, а). Таким образом, в смеси ПАУ формируются кольца размером 1–3, а затем более крупные. Измерению в области спектра более 400 нм препятствовало самопоглощение излучения в смеси (для времени задержки измерений 153 мкс максимальная $T_{\text{ОУВ}}$, при которой возможны измерения, составила 2000 К, а для 1153 мкс — 1950 К). С увеличением времени задержки измерений при $T_{\text{ОУВ}} = 1725...1845$ К спектр не сдвигается в область больших длин волн, центр спектра сигнала с максимальной амплитудой находится в области 330...350 нм, соответствующей ПАУ размером 1–2 кольца. Однако с ростом температуры зарегистрирован сигнал в области больших длин волн, что свидетельствует об одновременном формировании ПАУ размером 3 кольца и более. Следует отметить, что в смеси 3 (этилен с добавкой ТГФ) удалось зарегистрировать спектры в области 400...600 нм уже при $T_{\text{ОУВ}} = 1890...1930$ К (рис. 4, б), тогда как спектры в смеси 1 (этилен без добавки ТГФ) ограничены длиной волны 500 нм вплоть до $T_{\text{ОУВ}} = 2000$ К.

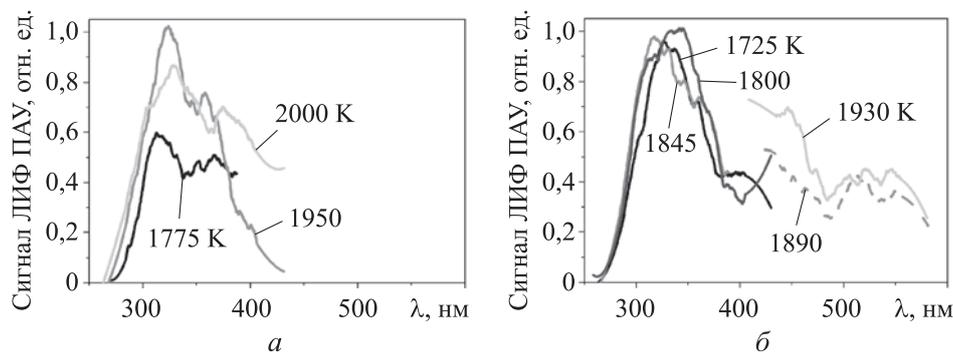


Рис. 4. Спектры ЛИФ ПАУ, полученные в смеси 3 (смесь этилена с добавкой ТГФ) при времени задержки измерений 153 (а) и 1153 мкс (б)

Зависимости оптической плотности реагирующей газовой среды от расчетной температуры $T_{\text{ОУВ}}$, полученные при измерении методом ЛЭ на длинах волн 405 и 633 нм, приведены на рис. 5. Измерения проводились через 1 мс после прохождения фронта ОУВ. По экспериментальным точкам для удобства их чтения проведены интерполирующие кривые. Анализируя полученные зависимости поглощения лазерного излучения на 405 нм (рис. 5, а), можно сделать вывод, что оптическая плотность смеси ТГФ (смесь 2) по максимальному значению сопоставима с оптической плотностью в смеси этилена (смесь 1) (несмотря на присутствие в молекуле ТГФ атома кислорода и образование СО в процессе его пиролиза). Это свидетельствует о тенденции к образованию ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе ТГФ. Замещение 20 % углерода добавкой ТГФ (смесь 3) не изменило максимум оптической плотности газовой среды на 405 нм при пиролизе этилена на момент измерений 1 мс, однако наблюдается сдвиг колоколообразной зависимости в сторону меньших значений температуры (см. рис. 5, а).

Колоколообразные зависимости оптической плотности на длине волны 633 нм, характеризующие объемную долю образующихся углеродных наночастиц, приведены на рис. 5, б. Такая форма кривых согласуется с данными литературных источников [45, 46, 65–68] и отражает следующее: левая нарастающая часть зависимости до достижения максимума соответствует возрастанию степени распада исходного углеводорода с повышением температуры и увеличению образования углеродных наночастиц. Правая ниспадающая часть, предположительно [67], отражает увеличение числа центров нуклеации, уменьшение размеров образующихся углеродных наночастиц и, как следствие, изменение их оптических свойств. Зависимость оптической плотности (см. рис. 5, б)

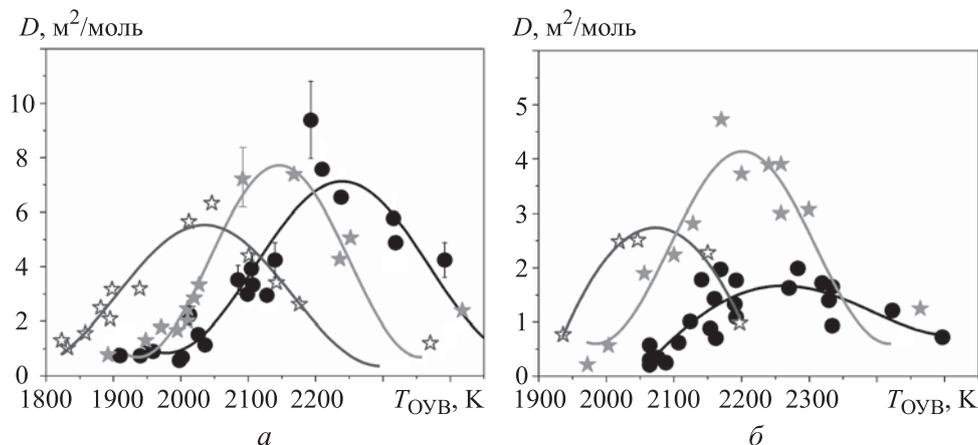


Рис. 5. Зависимости оптической плотности реагирующих газовых смесей от температуры на длинах волн 405 (а) и 633 нм (б) при времени измерений 1 мс для смесей 1 (●), 2 (☆) и 3 (★)

показывает, что ко времени измерений 1 мс конденсированной фазы углерода в смеси ТГФ образуется больше, чем в смеси этилена, а температурный диапазон начала ее формирования сдвигается в область меньших значений температуры. Замещение 20 % углерода добавкой ТГФ привело практически к трехкратному увеличению оптической плотности газовой среды на 633 нм при пиролизе этилена. Можно сделать вывод, что молекулы крупных ПАУ и углеродных наночастиц в смеси чистого ТГФ образуются быстрее, что согласуется с измерениями ЛИФ ПАУ (см. рис. 2, б и 3). Как добавка к этилену ТГФ ускоряет формирование крупных ПАУ, а также увеличивает долю образующихся углеродных наночастиц сажи (см. рис. 5).

Время работы ударной трубы ограничено, поэтому время измерений ЛЭ, в течение которого газодинамические эффекты не вносят существенной погрешности, на основе анализа экспериментально полученных профилей давления было принято равным ~ 1 мс. Однако к этому моменту времени выход сажи еще не достигает конечных значений, и для оценки тренда влияния добавки ТГФ на оптическую плотность, учитывая вносимые в измерения погрешности и не претендуя на точность полученных числовых значений, построены температурные зависимости оптической плотности на длине 405 и 633 нм при времени измерений 1,5 мс (рис. 6). Примечательно, что на длине волны 405 нм результаты измерений при 1 и 1,5 мс качественно не изменяются в отличие от наблюдений на длине 633 нм (см. рис. 5, б). Сопоставляя полученные зависимости на рис. 5, а и б, а, можно сделать вывод, что добавка ТГФ не оказывает

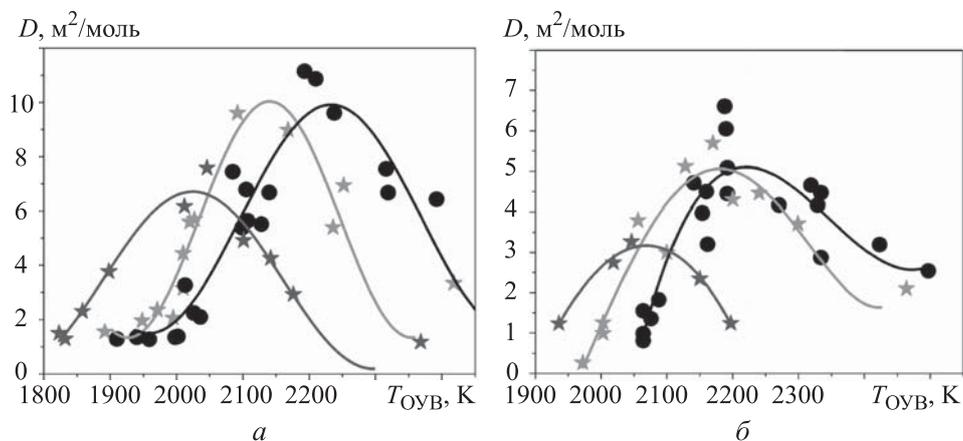


Рис. 6. Зависимости оптической плотности реагирующих газовых смесей от температуры на длинах волн 405 (а) и 633 нм (б) при времени измерений 1,5 мс для смесей 1 (●), 2 (★) и 3 (☆)

количественного эффекта на уровень оптической плотности на длине волны 405 нм. При этом ТГФ сильно ускоряет формирование углеродных наночастиц и увеличивает их число к моменту измерений 1 мс (см. рис. 5, б), не оказывая сильного количественного итогового эффекта (рис. 6, б). Количественное влияние добавки ТГФ к этилену на результаты измерений ЛЭ на разных длинах волн может быть различным в разных временных интервалах. Это зависит от нескольких причин: углеродные наночастицы могут иметь разные оптические свойства на различных длинах волн в зависимости от морфологии, внутренней структуры и размера [69–71], которые могут существенно изменяться в течение времени ударно-трубного эксперимента [45, 71], различие числа образующихся крупных (5 и более колец) молекул ПАУ может компенсироваться поглощением образующихся углеродных наночастиц (особенно при $T_{\text{OУВ}} > 2000$ K) на длине волны 405 нм.

По мере протекания пиролиза в исследованных смесях могут иметь место разные по величине эндотермические эффекты, и, как следствие, снижение температуры. Такие эффекты могут влиять на положение колоколообразной температурной зависимости оптической плотности и угол наклона ее ветвей [67]. Для учета указанных явлений кинетическим моделированием выполнена оценка температуры на момент времени измерений 1 мс. Полученные зависимости оптической плотности на 405 и 633 нм от расчетной температуры приведены на рис. 7. Анализируя эти зависимости, можно сделать вывод, что основной сдвиг температурных зависимостей (см. рис. 5, б) вызван разностью величин эндотер-

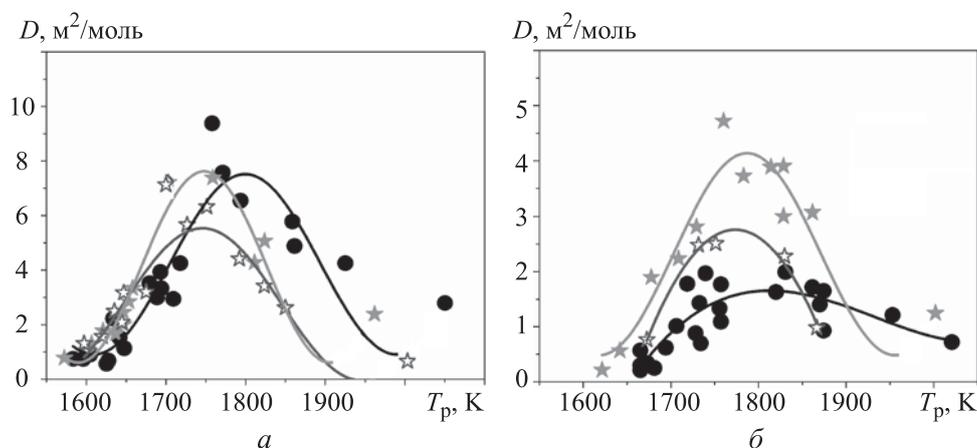


Рис. 7. Зависимости оптической плотности реагирующих газовых смесей на длинах волн 405 (а) и 633 нм (б) от расчетной температуры при времени измерений 1 мс для смесей 1 (●), 2 (☆) и 3 (★)

мических эффектов в исследованных смесях, однако небольшой сдвиг в область меньших значений температуры в смесях с ТГФ остается. Согласно зависимостям, добавка ТГФ к этилену промотирует образование углеродных наночастиц, сдвигая начало процессов сажеобразования в область меньших значений температуры.

Результаты анализа протекающих химических реакций. На основе результатов проведенного численного моделирования проанализировано влияние добавки ТГФ на кинетику распада этилена и образование ПАУ.

Основные каналы образования пропаргила при пиролизе этилена показаны на рис. 8. Рекомбинация пропаргила выступает основным каналом образования бензольного кольца [20], а оно, в свою очередь, является ключевым звеном в процессах сажеобразования.

Основными каналами распада ТГФ C_4H_8O [40, 41] являются реакции (R1, R2), с образованием пропилена C_3H_6 и CH_3CHO :

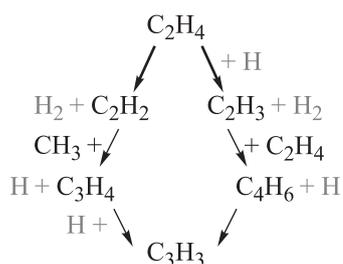
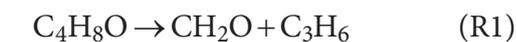


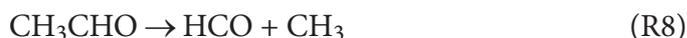
Рис. 8. Схема, отражающая каналы образования пропаргила при пиролизе этилена

Основными каналами распада ТГФ C_4H_8O [40, 41] являются реакции (R1, R2), с образованием пропилена C_3H_6 и CH_3CHO :



В свою очередь, путем распада пропилена образуются пропаргил (R3)–(R5) и ацетилен (R6), (R7) — важнейшие промежуточные соединения на пути образования бензольного кольца, а при распаде CH_3OCHO — метил (R8), ускоряющий

образование винила C_2H_3 (R9), промотируя тем самым процессы сажеобразования (см. рис. 8).



Временные зависимости мольной доли радикалов CH_3 , C_2H_3 , C_3H_3 для смеси этилена и этилена с добавкой ТГФ, полученные кинетическим моделированием (начальная температура расчета 2000 К), приведены на рис. 9. Эти зависимости ведут себя схожим образом в рассматриваемом диапазоне значений температуры. Добавка ТГФ ускоряет формирование радикалов, участвующих в сажеобразовании, в течение первых микросекунд пиролиза.

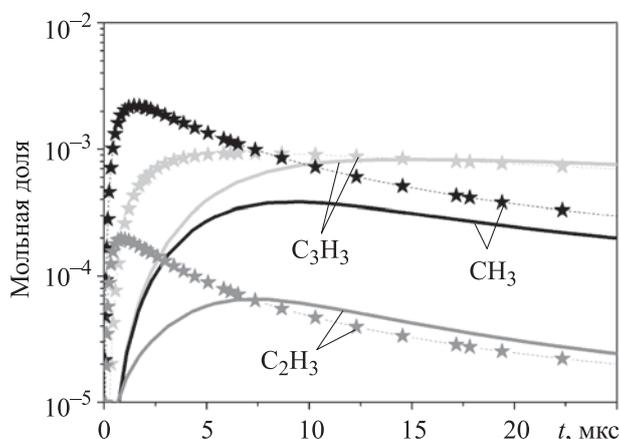


Рис. 9. Временные зависимости мольной доли радикалов CH_3 , C_2H_3 , C_3H_3 в смесях 1 (сплошные кривые) и 3 (кривые с \blackstar , \star , \star)

Временные зависимости мольной доли ПАУ, состоящих из 1–2 колец (C_6H_6 , C_7H_7 , C_9H_8 , $C_{10}H_8$, $C_{12}H_{10}$), для смеси этилена и этилена с добавкой ТГФ приведены на рис. 10. Согласно зависимостям, ТГФ ускоряет образование всех соединений и увеличивает их мольную долю (за исключением $C_{10}H_8$), что согласуется с выводами, полученными в ходе анализа экс-

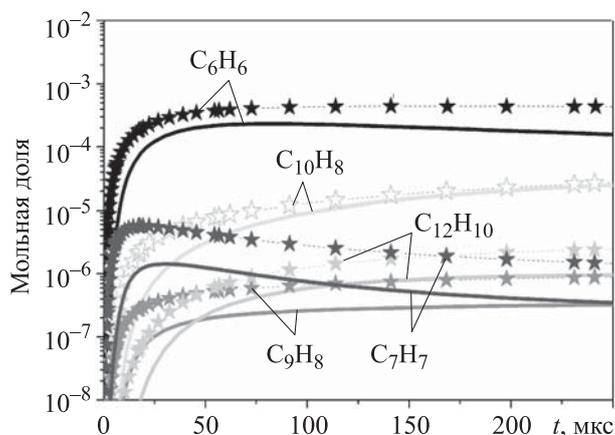
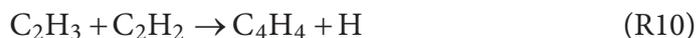


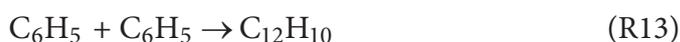
Рис. 10. Временные зависимости мольной доли ПАУ размером 1–2 кольца в смесях 1 (сплошные кривые) и 3 (кривые с ★, ☆, ☆, ☆)

периментальных измерений спектров ЛИФ ПАУ (см. рис. 2, а, 4, а — увеличение относительной амплитуды сигнала в смеси 3 при времени задержки измерений 153 мкс).

Увеличение мольной доли C_2H_3 в присутствии ТГФ (см. рис. 9) вследствие протекания реакции (R9) приводит к увеличению концентрации C_4H_4 (R10) и, как следствие, к накоплению C_7H_7 (R11):



Увеличение мольной доли C_9H_8 , $C_{12}H_{10}$, вероятно, связано с образованием большого количества бензола (и его радикала фенила C_6H_5) и C_7H_7 и, как следствие, с увеличением выхода в реакциях (R12), (R13):



Кроме того, $C_{12}H_{10}$ образуется в большем количестве в смеси с ТГФ за счет реакции (R14):



За формирование $C_{10}H_8$ в основном отвечает радикал $C_6H_5C_2H$, образование которого не чувствительно к добавке ТГФ, поэтому его итоговая мольная доля не меняется в присутствии ТГФ.

Временные зависимости мольных долей ПАУ, состоящих из 3 и более колец (рис. 11, а — $C_{12}H_8$, $C_{13}H_{10}$, $C_{14}H_{10}$, рис. 11, б — $C_{16}H_{10}$, $C_{18}H_{10}$, $C_{20}H_{10}$), приведены на рис. 11. Добавка ТГФ ускоряет образование соеди-

нений, имеющих кольца, которые состоят из пяти атомов углерода ($C_{12}H_8$, $C_{13}H_{10}$ и $C_{18}H_{10}$), и увеличивает мольную долю всех представленных соединений. Расчетные временные профили соединений согласуются с выводами, сделанными на основе экспериментальных измерений спектров ЛИФ ПАУ: в смеси 3 (этилен с добавкой ТГФ) мольная доля соединений ПАУ из 3 и более колец выше, чем в смеси 1 (этилен без добавки). Это объясняет увеличение относительной амплитуды сигналов флуоресценции в смеси 3 по сравнению со смесью 1 в области длин волн 400... 500 нм. Полученные выводы согласуются с литературными данными [15, 72–74] о существовании дополнительных путей роста ПАУ посредством образования ковалентно-связанных комплексов за счет реакций резонансно-стабилизированных радикалов с нечетным числом атомов углерода C_3H_3 , C_3H_5 , C_7H_7 .

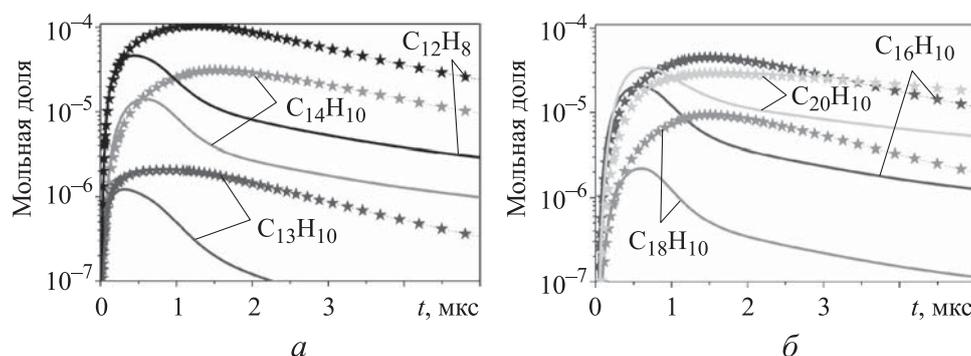


Рис. 11. Временные зависимости мольной доли ПАУ размером 3–4 кольца в смеси 1 (сплошные кривые) и 3 (кривые с ★, ★)

Заключение. Экспериментально и численно исследованы процессы пиролиза смесей этилена с добавкой ТГФ как представителя перспективных кислородсодержащих биотоплив. Экспериментально определено, что присутствие в смеси ТГФ не только не снижает число образующихся углеродных наночастиц, но и ускоряет формирование ПАУ и конденсированной фазы углерода. Кинетическим моделированием оценен вклад эндотермических эффектов на полученные температурные зависимости. Показано, что основной сдвиг температурных зависимостей в разных смесях связан с различным значением снижения температуры в процессе теплопоглощения на пиролиз исходной топливной смеси. Установлено, что при пиролизе ТГФ возникают метильный радикал и пропилен, промотирующие сажеобразование, а образующиеся резонансно-стабилизированные радикалы C_3H_3 , C_3H_5 , C_7H_7 промотируют рост ПАУ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lange J.-P., van der Heide E., van Buijtenen J., et al. Furfural — a promising platform for lignocellulosic biofuels. *Chem. Sus. Chem.*, 2012, vol. 5, iss. 1, pp. 150–166. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201100648>
- [2] Luterbache J., Martin Alonso D., Dumesic J. Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules. *Green Chem.*, 2014, vol. 16, iss. 12, pp. 4816–4838. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4GC01160K>
- [3] Yan K., Wu G., Lafleur T., et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014, vol. 38, pp. 663–676. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.003>
- [4] Wang Y., Cui Q., Guan Y., et al. Facile synthesis of furfuryl ethyl ether in high yield via the reductive etherification of furfural in ethanol over Pd/C under mild conditions. *Green Chem.*, 2018, vol. 20, iss. 9, pp. 2110–2117. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7GC03887A>
- [5] Ahmad F.B., Kalam M., Zhang Z., et al. Sustainable production of furan-based oxygenated fuel additives from pentose-rich biomass residues. *Energy Convers. Manag.*, 2022, vol. 14, art. 100222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100222>
- [6] Liu Z., Wang J., Nielsen J. Yeast synthetic biology advances biofuel production. *Curr. Opin. Microbiol.*, 2022, vol. 65, pp. 33–39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mib.2021.10.010>
- [7] Binková B., Šrám R. The genotoxic effect of carcinogenic PAHs, their artificial and environmental mixtures (EOM) on human diploid lung fibroblasts. *Mutat. Res.-Fund. Mol. M.*, 2004, vol. 547, iss. 1-2, pp. 109–121. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2003.12.006>
- [8] Friedman C., Zhang Y., Selin N. Climate change and emissions impacts on atmospheric PAH transport to the Arctic. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, vol. 48, iss. 1, pp. 429–437. DOI: <https://doi.org/10.1021/es403098w>
- [9] Myung C., Park S. Exhaust nanoparticle emissions from internal combustion engines: a review. *Int. J. Automot. Technol.*, 2012, vol. 13, no. 1, pp. 9–22. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12239-012-0002-y>
- [10] Марков В.А., Чайнов Н.Д., Лобода С.С. Физико-химические свойства смесевых дизельных биотоплив с добавками растительных масел и их воспламеняемость. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2018, № 4 (79), с. 115–128. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2018-4-115-128>
- [11] Richter H., Howard J. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2000, vol. 26, iss. 4-6, pp. 565–608. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00009-5)
- [12] Mueller M., Blanquart G., Pitsch H. Hybrid Method of Moments for modeling soot formation and growth. *Combust. Flame*, 2009, vol. 156, iss. 6, pp. 1143–1155. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.01.025>

- [13] Yapp E.K.Y., Chen D., Akroyd J., et al. Numerical simulation and parametric sensitivity study of particle size distributions in a burner-stabilised stagnation flame. *Combust. Flame*, 2015, vol. 162, iss. 6, pp. 2569–2581.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.03.006>
- [14] Veshkini A., Eaves N.A., Dworkin S.B., et al. Application of PAH-condensation reversibility in modeling soot growth in laminar premixed and nonpremixed flames. *Combust. Flame*, 2016, vol. 167, pp. 335–352.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.02.024>
- [15] McEnally C., Pfeifferle L., Atakan B., et al. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: progress towards closing the fuel gap. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2006, vol. 32, iss. 3, pp. 247–294.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.11.003>
- [16] Glassman I. Soot formation in combustion processes. *Symp. (Int.) Combust.*, 1989, vol. 22, iss. 1, pp. 295–311. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(89\)80036-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80036-0)
- [17] Frenklach M., Mebel A. On the mechanism of soot nucleation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22, iss. 9, pp. 5314–5331. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0CP00116C>
- [18] Frenklach M., Wang H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Symp. (Int.) Combust.*, 1991, vol. 23, iss. 1, pp. 1559–1566.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80426-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80426-1)
- [19] Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, vol. 4, iss. 11, pp. 2028–2037. DOI: <https://doi.org/10.1039/B110045A>
- [20] Miller J., Klippenstein S. The recombination of propargyl radicals and other reactions on a C_6H_6 potential. *J. Phys. Chem. A*, 2003, vol. 107, iss. 39, pp. 7783–7799.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp030375h>
- [21] Kamphus M., Braun-Unkloff M., Kohse-Höinghaus K. Formation of small PAHs in laminar premixed low-pressure propene and cyclopentene flames: experiment and modeling. *Combust. Flame*, 2008, vol. 152, iss. 1–2, pp. 28–59.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.09.005>
- [22] Narayanaswamy K., Blanquart G., Pitsch H. A consistent chemical mechanism for oxidation of substituted aromatic species. *Combust. Flame*, 2010, vol. 157, iss. 10, pp. 1879–1898. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.07.009>
- [23] Kholghy M., Kelesidis G., Pratsinis S. Reactive polycyclic aromatic hydrocarbon dimerization drives soot nucleation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, iss. 16, pp. 10926–10938. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CP07803J>
- [24] Gonzalez M., Piel W., Asmus T., et al. Oxygenates screening for advanced petroleum-based diesel fuels: part 2. The effect of oxygenate blending compounds on exhaust emissions. *SAE Tech. Pap.*, 2001, vol. 110, art. 2001-01-3632.
DOI: <https://doi.org/10.4271/2001-01-3632>
- [25] Musculus M., Dec J., Tree D. Effects of fuel parameters and diffusion flame lift-off on soot formation in a heavy-duty DI diesel engine. *SAE Tech. Pap.*, 2002, art. 2002-01-0889. DOI: <https://doi.org/10.4271/2002-01-0889>

- [26] Fayyazbakhsh A., Pirouzfard V. Comprehensive overview on diesel additives to reduce emissions, enhance fuel properties and improve engine performance. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017, vol. 74, pp. 891–901.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.046>
- [27] Yusri I., Mamat R., Najafi G., et al. Alcohol based automotive fuels from first four alcohol family in compression and spark ignition engine: a review on engine performance and exhaust emissions. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017, vol. 77, pp. 169–181.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.080>
- [28] Awad O., Mamat R., Ibrahim T., et al. Overview of the oxygenated fuels in spark ignition engine: environmental and performance. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2018, vol. 91, pp. 394–408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.107>
- [29] Das D., John P., McEnally C., et al. Measuring and predicting sooting tendencies of oxygenates, alkanes, alkenes, cycloalkanes, and aromatics on a unified scale. *Combust. Flame*, 2018, vol. 190, pp. 349–364.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.12.005>
- [30] Liu H., Wang Z., Li Y., et al. Recent progress in the application in compression ignition engines and the synthesis technologies of polyoxymethylene dimethyl ethers. *Appl. Energy*, 2019, vol. 233–234, pp. 599–611.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.064>
- [31] Yesilyurt M., Aydin M. Experimental investigation on the performance, combustion and exhaust emission characteristics of a compression-ignition engine fueled with cottonseed oil biodiesel/diethyl ether/diesel fuel blends. *Energy Convers. Manag.*, 2020, vol. 205, art. 112355. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112355>
- [32] Lemaire R., Le Corre G., Nakouri M. Predicting the propensity to soot of hydrocarbons and oxygenated molecules by means of structural group contribution factors derived from the processing of unified sooting indexes. *Fuel*, 2021, vol. 302, art. 121104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121104>
- [33] Иванкин А.Н., Болдырев В.С., Жилин Ю.Н. и др. Макрокинетическая трансформация природных липидов для получения моторного топлива. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2017, № 5 (74), с. 95–108. DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2017-5-95-108>
- [34] Марков В.А., Чайнов Н.Д., Неверова В.В. Оптимизация состава смесевых биотоплив с добавками растительных масел. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 2 (74), с. 114–131. DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2019-2-114-131>
- [35] Sudholt A., Cai L., Heyne J., et al. Ignition characteristics of a bio-derived class of saturated and unsaturated furans for engine applications. *Proc. Combust. Inst.*, 2015, vol. 35, iss. 3, pp. 2957–2965. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.147>
- [36] Eldeeb M., Akih-Kumgeh B. Recent trends in the production, combustion and modeling of furan-based fuels. *Energies*, 2018, vol. 11, iss. 3, art. 512. DOI: <https://doi.org/10.3390/en11030512>

- [37] Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Состав и теплота сгорания биотоплив, получаемых из растительных масел. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2012, № 2 (45), с. 65–80.
- [38] Huang J., Xiao H., Yang X., et al. Combustion characteristics and emission analysis of tetrahydrofuran–biodiesel-blended fuel in a diesel engine. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, iss. 4, pp. 3164–3173. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03885>
- [39] Wu Y., Zhang X., Zhang Z., et al. Effects of diesel-ethanol-THF blend fuel on the performance and exhaust emissions on a heavy-duty diesel engine. *Fuel*, 2020, vol. 271, art. 117633. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117633>
- [40] Lifshitz A., Bidani M., Bidani S. Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. Part 3. Pyrolysis of tetrahydrofuran behind reflected shocks. *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, iss. 15, pp. 3422–3429. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100406a024>
- [41] Dagaut P., Mcguinness M., Simmie J., et al. The ignition and oxidation of tetrahydrofuran: experiments and kinetic modeling. *Combust. Sci. Technol.*, 1998, vol. 135, iss. 1-6, pp. 3–29. DOI: <https://doi.org/10.1080/00102209808924147>
- [42] Aydoğın B. Experimental investigation of tetrahydrofuran combustion in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine: effects of excess air coefficient, engine speed and inlet air temperature. *J. Energy Inst.*, 2020, vol. 93, iss. 3, pp. 1163–1176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.10.009>
- [43] Wu Y., Zhang X., Zhang Z., et al. Effects of diesel-ethanol-THF blend fuel on the performance and exhaust emissions on a heavy-duty diesel engine. *Fuel*, 2020, vol. 271, no. 117633. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117633>
- [44] Liang J., Zhang Q., Chen Z., et al. The combustion and emission characteristics of diesel-ethanol blends with THF as cosolvents in a diesel engine operating with EGR. *Fuel*, 2021, vol. 298, art. 120843. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120843>
- [45] De Iuliis S., Idir M., Chaumeix N., et al. Scattering/extinction measurements of soot formation in a shock tube. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2008, vol. 32, iss. 7, pp. 1354–1362. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2007.11.008>
- [46] Agafonov G., Bilera I., Vlasov P., et al. Unified kinetic model of soot formation in the pyrolysis and oxidation of aliphatic and aromatic hydrocarbons in shock waves. *Kin. Katal.*, 2016, vol. 57, no. 5, pp. 557–572. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0023158416050013>
- [47] Utsav K., Beshir M., Farooq A. Simultaneous measurements of acetylene and soot during the pyrolysis of ethylene and benzene in a shock tube. *Proc. Combust. Inst.*, 2017, vol. 36, iss. 1, pp. 833–840. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.08.087>
- [48] Frenklach M., Clary D., Gardiner Jr. W.C., et al. Effect of fuel structure on pathways to soot. *Symp. (Int.) Combust.*, 1988, vol. 21, iss. 1, pp. 1067–1076. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(88\)80337-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(88)80337-0)
- [49] Bauerle St., Karasevich Y., Slavov St., et al. Soot formation at elevated pressures and carbon concentrations in hydrocarbon pyrolysis. *Symp. (Int.) Combust.*, 1994, vol. 25, iss. 1, pp. 627–634. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80694-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80694-6)

- [50] Bejaoui S., Mercier X., Desgroux P., et al. Laser induced fluorescence spectroscopy of aromatic species produced in atmospheric sooting flames using UV and visible excitation wavelengths. *Combust. Flame*, 2014, vol. 161, iss. 10, pp. 2479–2491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.03.014>
- [51] Wu J., Song K., Litzinger T., et al. Reduction of PAH and soot in premixed ethylene–air flames by addition of ethanol. *Combust. Flame*, 2006, vol. 144, iss. 4, pp. 675–687. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.08.036>
- [52] Mouis A., Menon A., Katta V., et al. Effects of m-xylene on aromatics and soot in laminar, N₂-diluted ethylene co-flow diffusion flames from 1 to 5 atm. *Combust. Flame*, 2012, vol. 159, iss. 10, pp. 3168–3178. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.03.014>
- [53] Beiling C., Xinlei L., Haifeng L., et al. Soot reduction effects of the addition of four butanol isomers on partially premixed flames of diesel surrogates. *Combust. Flame*, 2017, vol. 177, pp. 123–136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.12.012>
- [54] Liu H., Zhang P., Liu X., et al. Laser diagnostics and chemical kinetic analysis of PAHs and soot in co-flow partially premixed flames using diesel surrogate and oxygenated additives of n-butanol and DMF. *Combust. Flame*, 2018, vol. 188, pp. 129–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.025>
- [55] Федотов Ю.В., Белов М.Л., Кравцов Д.А. и др. Экспериментальные исследования динамики спектров лазерно-индуцированной флуоресценции нефтяных загрязнений. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 1 (82), с. 66–76. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-1-66-76>
- [56] Linstrom P., Mallard W. The NIST chemistry WebBook: a chemical data resource on the internet. *J. Chem. Eng. Data*, 2001, vol. 46, iss. 5, pp. 1059–1063. DOI: <https://doi.org/10.1021/je000236i>
- [57] UV/Vis⁺ photochemistry database. *science-softcon.de: веб-сайт*. URL: https://www.science-softcon.de/spectra/pah/pah_1.php#129-00-0 (дата обращения: 15.06.2023).
- [58] Eremin A. Formation of carbon nanoparticles from the gas phase in shock wave pyrolysis processes. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2012, vol. 38, iss. 1, pp. 1–40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.002>
- [59] Cuoci A., Frassoldati A., Faravilli T., et al. OpenSMOKE++: an object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms. *Comput. Phys. Commun.*, 2015, vol. 192, pp. 237–264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.02.014>
- [60] Pejpichestakul W., Ranzi E., Pelucchi M., et al. Examination of a soot model in premixed laminar flames at fuel-rich conditions. *Proc. Combust. Inst.*, 2019, vol. 37, iss. 1, pp. 1013–1021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.104>
- [61] Ranzi E., Frassoldati A., Stagni A., et al. Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and biomass-derived transportation fuels. *Int. J. Chem. Kinet.*, 2014, vol. 46, iss. 9, pp. 512–542. DOI: <https://doi.org/10.1002/kin.20867>

- [62] Ranzi E., Cavallotti C., Cuicci A., et al. New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes. *Combust. Flame*, 2015, vol. 162, iss. 5, pp. 1679–1691. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.11.030>
- [63] Wu Y., Xu N., Yang M., et al. Ignition delay time measurement and kinetic modeling of furan, and comparative studies of 2,3-dihydrofuran and tetrahydrofuran at low to intermediate temperatures by using a rapid compression machine. *Combust. Flame*, 2020, vol. 213, pp. 226–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.12.010>
- [64] Savitzsky A., Golay M. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, iss. 8, pp. 1627–1639. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60214a047>
- [65] Wagner H.G. Soot formation in combustion. *Symp. (Int.) Combust.*, 1979, vol. 17, iss. 1, pp. 3–19. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(79\)80005-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(79)80005-3)
- [66] Frenklach M., Taki S., Durgaprasad M., et al. Soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, allene, and 1,3-butadiene. *Combust. Flame*, 1983, vol. 54, iss. 1-3, pp. 81–101. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(83\)90024-X](https://doi.org/10.1016/0010-2180(83)90024-X)
- [67] Emelianov A., Eremin A., Gurentsov E., et al. Experimental study of soot size decrease with pyrolysis temperature rise. *Proc. Combust. Inst.*, 2015, vol. 35, iss. 2, pp. 1753–1760. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.08.030>
- [68] Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E. Experimental study of temperature influence on carbon particle formation in shock wave pyrolysis of benzene and benzene–ethanol mixtures. *Combust. Flame*, 2015, vol. 162, no. 1, pp. 207–215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.09.015>
- [69] D’Anna A., Rolando A., Allouis C., et al. Nano-organic carbon and soot particle measurements in a laminar ethylene diffusion flame. *Proc. Combust. Inst.*, 2005, vol. 30, iss. 1, pp. 1449–1456. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.276>
- [70] Michelsen H., Schrader P., Golay F. Wavelength and temperature dependences of the absorption and scattering cross sections of soot. *Carbon*, 2010, vol. 48, iss. 8, pp. 2175–2191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.014>
- [71] Eremin A., Gurentsov G., Popova E., et al. Size dependence of complex refractive index function of growing nanoparticles. *Appl. Phys. B.*, 2011, vol. 104, no. 2, pp. 285–295. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4420-8>
- [72] D’Anna A., Kent J. Aromatic formation pathways in non-premixed methane flames. *Combust. Flame*, 2003, vol. 132, iss. 4, pp. 715–722. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00522-9](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00522-9)
- [73] Blanquart G., Pepiot-Desjardins P., Pitsch H. Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors. *Combust. Flame*, 2009, vol. 156, iss. 3, pp. 588–607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.12.007>
- [74] Johansson K., Head-Gordon M., Wilson K., et al. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth. *Science*, 2018, vol. 361, no. 6406, pp. 997–1000. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aat3417>

Дракон Александр Всеславович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории неравновесных процессов ОИВТ РАН (Российская Федерация, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

Еремин Александр Викторович — д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией неравновесных процессов ОИВТ РАН (Российская Федерация, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

Коршунова Майя Ручировна — аспирант, научный сотрудник лаборатории неравновесных процессов ОИВТ РАН (Российская Федерация, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

Михеева Екатерина Юрьевна — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории неравновесных процессов ОИВТ РАН (Российская Федерация, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Дракон А.В., Еремин А.В., Коршунова М.Р. и др. Исследование образования полиароматических углеводородов и углеродных наночастиц при пиролизе этилена с добавками тетрагидрофурана за ударными волнами. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 4 (109), с. 79–107.

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-4-79-107>

INVESTIGATION OF THE PAH AND CARBON NANOPARTICLES FORMATION PROCESSES IN THE ETHYLENE PYROLYSIS WITH THE TETRAHYDROFURAN ADDITION BEHIND THE SHOCK WAVES

A.V. Drakon

drakon.a.v@gmail.com

A.V. Eremin

eremin@jiht.ru

M.R. Korshunova

korshunova@labnp-jiht.ru

E.Yu. Mikheyeva

ekaterina.mikheyeva@gmail.com

**Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation**

Abstract

Currently, substances are being actively sought that could serve as the alternative fuel or fuel additive reducing formation and emission of the carbon nanoparticles. Here, processes of the polyaromatic hydrocarbons (precursors of the carbon condensed phase formation) and carbon black nanoparticles formation during the ethylene pyrolysis with addition of the tetrahydrofuran were studied by laser-induced fluorescence and laser extinction methods. Spectral dependences of laser-induced fluorescence of the polyaro-

Keywords

Shock tube, pyrolysis, oxygenated fuels, ethylene, tetrahydrofuran, laser-induced fluorescence, laser extinction, polyaromatic hydrocarbons, soot

matic hydrocarbons were obtained by laser-induced fluorescence at various temperatures and pyrolysis stages, and optical density of the reacting gas mixtures at wavelengths of 405 and 633 nm was obtained by laser extinction. Measurements were carried out on a shock tube behind the reflected shock waves in the temperature range of 1,695–2,500 K and pressure range of 2.7–4.1 atm. It is shown that during the ethylene pyrolysis with the tetrahydrofuran addition soot formation process is intensifying, and the temperature range of the carbon nanoparticles formation is expanding. Using the kinetic simulation, it was found that acceleration in the carbon nanoparticles formation was caused by formation of methyl radical and propylene in the tetrahydrofuran pyrolysis

Received 21.10.2022

Accepted 09.11.2022

© Author(s), 2023

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement no. 075-15-2020-806 September 29 2020)

REFERENCES

- [1] Lange J.-P., van der Heide E., van Buijtenen J., et al. Furfural — a promising platform for lignocellulosic biofuels. *Chem. Sus. Chem.*, 2012, vol. 5, iss. 1, pp. 150–166. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201100648>
- [2] Luterbacher J., Martin Alonso D., Dumesic J. Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules. *Green Chem.*, 2014, vol. 16, iss. 12, pp. 4816–4838. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4GC01160K>
- [3] Yan K., Wu G., Lafleur T., et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014, vol. 38, pp. 663–676. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.003>
- [4] Wang Y., Cui Q., Guan Y., et al. Facile synthesis of furfuryl ethyl ether in high yield via the reductive etherification of furfural in ethanol over Pd/C under mild conditions. *Green Chem.*, 2018, vol. 20, iss. 9, pp. 2110–2117. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7GC03887A>
- [5] Ahmad F.B., Kalam M., Zhang Z., et al. Sustainable production of furan-based oxygenated fuel additives from pentose-rich biomass residues. *Energy Convers. Manag.*, 2022, vol. 14, art. 100222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100222>
- [6] Liu Z., Wang J., Nielsen J. Yeast synthetic biology advances biofuel production. *Curr. Opin. Microbiol.*, 2022, vol. 65, pp. 33–39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mib.2021.10.010>
- [7] Binková B., Šrám R. The genotoxic effect of carcinogenic PAHs, their artificial and environmental mixtures (EOM) on human diploid lung fibroblasts. *Mutat. Res.-Fund. Mol. M.*, 2004, vol. 547, iss. 1-2, pp. 109–121. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2003.12.006>

- [8] Friedman C., Zhang Y., Selin N. Climate change and emissions impacts on atmospheric PAH transport to the Arctic. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, vol. 48, iss. 1, pp. 429–437. DOI: <https://doi.org/10.1021/es403098w>
- [9] Myung C., Park S. Exhaust nanoparticle emissions from internal combustion engines: a review. *Int. J. Automot. Technol.*, 2012, vol. 13, no. 1, pp. 9–22. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12239-012-0002-y>
- [10] Markov V.A., Chaynov N.D., Loboda S.S. Physicochemical properties of mixture diesel biofuels with vegetable oil additives and their flammability. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2018, no. 4 (79), pp. 115–128 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2018-4-115-128>
- [11] Richter H., Howard J. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2000, vol. 26, iss. 4-6, pp. 565–608. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00009-5)
- [12] Mueller M., Blanquart G., Pitsch H. Hybrid Method of Moments for modeling soot formation and growth. *Combust. Flame*, 2009, vol. 156, iss. 6, pp. 1143–1155. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.01.025>
- [13] Yapp E.K.Y., Chen D., Akroyd J., et al. Numerical simulation and parametric sensitivity study of particle size distributions in a burner-stabilised stagnation flame. *Combust. Flame*, 2015, vol. 162, iss. 6, pp. 2569–2581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.03.006>
- [14] Veshkini A., Eaves N.A., Dworkin S.B., et al. Application of PAH-condensation reversibility in modeling soot growth in laminar premixed and nonpremixed flames. *Combust. Flame*, 2016, vol. 167, pp. 335–352. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.02.024>
- [15] McEnally C., Pfefferle L., Atakan B., et al. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: progress towards closing the fuel gap. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2006, vol. 32, iss. 3, pp. 247–294. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2005.11.003>
- [16] Glassman I. Soot formation in combustion processes. *Symp. (Int.) Combust.*, 1989, vol. 22, iss. 1, pp. 295–311. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(89\)80036-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80036-0)
- [17] Frenklach M., Mebel A. On the mechanism of soot nucleation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22, iss. 9, pp. 5314–5331. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0CP00116C>
- [18] Frenklach M., Wang H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Symp. (Int.) Combust.*, 1991, vol. 23, iss. 1, pp. 1559–1566. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80426-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80426-1)
- [19] Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, vol. 4, iss. 11, pp. 2028–2037. DOI: <https://doi.org/10.1039/B110045A>
- [20] Miller J., Klippenstein S. The recombination of propargyl radicals and other reactions on a C₆H₆ potential. *J. Phys. Chem. A*, 2003, vol. 107, iss. 39, pp. 7783–7799. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp030375h>

- [21] Kamphus M., Braun-Unkhoff M., Kohse-Höinghaus K. Formation of small PAHs in laminar premixed low-pressure propene and cyclopentene flames: experiment and modeling. *Combust. Flame*, 2008, vol. 152, iss. 1–2, pp. 28–59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.09.005>
- [22] Narayanaswamy K., Blanquart G., Pitsch H. A consistent chemical mechanism for oxidation of substituted aromatic species. *Combust. Flame*, 2010, vol. 157, iss. 10, pp. 1879–1898. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.07.009>
- [23] Kholghy M., Kelesidis G., Pratsinis S. Reactive polycyclic aromatic hydrocarbon dimerization drives soot nucleation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, iss. 16, pp. 10926–10938. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CP07803J>
- [24] Gonzalez M., Piel W., Asmus T., et al. Oxygenates screening for advanced petroleum-based diesel fuels: part 2. The effect of oxygenate blending compounds on exhaust emissions. *SAE Tech. Pap.*, 2001, vol. 110, art. 2001-01-3632. DOI: <https://doi.org/10.4271/2001-01-3632>
- [25] Musculus M., Dec J., Tree D. Effects of fuel parameters and diffusion flame lift-off on soot formation in a heavy-duty DI diesel engine. *SAE Tech. Pap.*, 2002, art. 2002-01-0889. DOI: <https://doi.org/10.4271/2002-01-0889>
- [26] Fayyazbakhsh A., Pirouzfard V. Comprehensive overview on diesel additives to reduce emissions, enhance fuel properties and improve engine performance. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017, vol. 74, pp. 891–901. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.046>
- [27] Yusri I., Mamat R., Najafi G., et al. Alcohol based automotive fuels from first four alcohol family in compression and spark ignition engine: a review on engine performance and exhaust emissions. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017, vol. 77, pp. 169–181. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.080>
- [28] Awad O., Mamat R., Ibrahim T., et al. Overview of the oxygenated fuels in spark ignition engine: environmental and performance. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2018, vol. 91, pp. 394–408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.107>
- [29] Das D., John P., McEnally C., et al. Measuring and predicting sooting tendencies of oxygenates, alkanes, alkenes, cycloalkanes, and aromatics on a unified scale. *Combust. Flame*, 2018, vol. 190, pp. 349–364. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.12.005>
- [30] Liu H., Wang Z., Li Y., et al. Recent progress in the application in compression ignition engines and the synthesis technologies of polyoxymethylene dimethyl ethers. *Appl. Energy*, 2019, vol. 233–234, pp. 599–611. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.064>
- [31] Yesilyurt M., Aydin M. Experimental investigation on the performance, combustion and exhaust emission characteristics of a compression-ignition engine fueled with cottonseed oil biodiesel/diethyl ether/diesel fuel blends. *Energy Convers. Manag.*, 2020, vol. 205, art. 112355. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112355>

- [32] Lemaire R., Le Corre G., Nakouri M. Predicting the propensity to soot of hydrocarbons and oxygenated molecules by means of structural group contribution factors derived from the processing of unified sooting indexes. *Fuel*, 2021, vol. 302, art. 121104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121104>
- [33] Ivankin A.N., Boldyrev V.S., Zhilin Yu.N., et al. Macrokinetic transformation of natural lipids for motor fuels production. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2017, no. 5 (74), pp. 95–108 (in Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2017-5-95-108>
- [34] Markov V.A., Chaynov N.D., Neverova V.V. Optimising the composition of biofuel blends with vegetable oil additives. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 2 (83), pp. 114–131 (in Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2019-2-114-131>
- [35] Sudholt A., Cai L., Heyne J., et al. Ignition characteristics of a bio-derived class of saturated and unsaturated furans for engine applications. *Proc. Combust. Inst.*, 2015, vol. 35, iss. 3, pp. 2957–2965. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.147>
- [36] Eldeeb M., Akih-Kumgeh B. Recent trends in the production, combustion and modeling of furan-based fuels. *Energies*, 2018, vol. 11, iss. 3, art. 512. DOI: <https://doi.org/10.3390/en11030512>
- [37] Markov V.A., Nagornov S.A., Devyanin S.N. Composition and heat of combustion of biofuels produced from vegetable oils. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2012, no. 2 (45), pp. 65–80 (in Russ.).
- [38] Huang J., Xiao H., Yang X., et al. Combustion characteristics and emission analysis of tetrahydrofuran–biodiesel-blended fuel in a diesel engine. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, iss. 4, pp. 3164–3173. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03885>
- [39] Wu Y., Zhang X., Zhang Z., et al. Effects of diesel-ethanol-THF blend fuel on the performance and exhaust emissions on a heavy-duty diesel engine. *Fuel*, 2020, vol. 271, art. 117633. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117633>
- [40] Lifshitz A., Bidani M., Bidani S. Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. Part 3. Pyrolysis of tetrahydrofuran behind reflected shocks. *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, iss. 15, pp. 3422–3429. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100406a024>
- [41] Dagaut P., McGuinness M., Simmie J., et al. The ignition and oxidation of tetrahydrofuran: experiments and kinetic modeling. *Combust. Sci. Technol.*, 1998, vol. 135, iss. 1-6, pp. 3–29. DOI: <https://doi.org/10.1080/00102209808924147>
- [42] Aydoğan B. Experimental investigation of tetrahydrofuran combustion in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine: effects of excess air coefficient, engine speed and inlet air temperature. *J. Energy Inst.*, 2020, vol. 93, iss. 3, pp. 1163–1176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.10.009>
- [43] Wu Y., Zhang X., Zhang Z., et al. Effects of diesel-ethanol-THF blend fuel on the performance and exhaust emissions on a heavy-duty diesel engine. *Fuel*, 2020, vol. 271, no. 117633. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117633>

- [44] Liang J., Zhang Q., Chen Z., et al. The combustion and emission characteristics of diesel-ethanol blends with THF as cosolvents in a diesel engine operating with EGR. *Fuel*, 2021, vol. 298, art. 120843. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120843>
- [45] De Iuliis S., Idir M., Chaumeix N., et al. Scattering/extinction measurements of soot formation in a shock tube. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2008, vol. 32, iss. 7, pp. 1354–1362. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2007.11.008>
- [46] Agafonov G., Bilera I., Vlasov P., et al. Unified kinetic model of soot formation in the pyrolysis and oxidation of aliphatic and aromatic hydrocarbons in shock waves. *Kin. Katal.*, 2016, vol. 57, no. 5, pp. 557–572. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0023158416050013>
- [47] Utsav K., Beshir M., Farooq A. Simultaneous measurements of acetylene and soot during the pyrolysis of ethylene and benzene in a shock tube. *Proc. Combust. Inst.*, 2017, vol. 36, iss. 1, pp. 833–840. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.08.087>
- [48] Frenklach M., Clary D., Gardiner Jr. W.C., et al. Effect of fuel structure on pathways to soot. *Symp. (Int.) Combust.*, 1988, vol. 21, iss. 1, pp. 1067–1076. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(88\)80337-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(88)80337-0)
- [49] Bauerle St., Karasevich Y., Slavov St., et al. Soot formation at elevated pressures and carbon concentrations in hydrocarbon pyrolysis. *Symp. (Int.) Combust.*, 1994, vol. 25, iss. 1, pp. 627–634. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80694-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80694-6)
- [50] Bejaoui S., Mercier X., Desgroux P., et al. Laser induced fluorescence spectroscopy of aromatic species produced in atmospheric sooting flames using UV and visible excitation wavelengths. *Combust. Flame*, 2014, vol. 161, iss. 10, pp. 2479–2491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.03.014>
- [51] Wu J., Song K., Litzinger T., et al. Reduction of PAH and soot in premixed ethylene–air flames by addition of ethanol. *Combust. Flame*, 2006, vol. 144, iss. 4, pp. 675–687. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.08.036>
- [52] Mouis A., Menon A., Katta V., et al. Effects of m-xylene on aromatics and soot in laminar, N₂-diluted ethylene co-flow diffusion flames from 1 to 5 atm. *Combust. Flame*, 2012, vol. 159, iss. 10, pp. 3168–3178. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.03.014>
- [53] Beiling C., Xinlei L., Haifeng L., et al. Soot reduction effects of the addition of four butanol isomers on partially premixed flames of diesel surrogates. *Combust. Flame*, 2017, vol. 177, pp. 123–136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.12.012>
- [54] Liu H., Zhang P., Liu X., et al. Laser diagnostics and chemical kinetic analysis of PAHs and soot in co-flow partially premixed flames using diesel surrogate and oxygenated additives of n-butanol and DMF. *Combust. Flame*, 2018, vol. 188, pp. 129–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.025>
- [55] Fedotov Yu.V., Belov M.L., Kravtsov D.A., et al. Experimental investigation of the dynamics in laser-induced fluorescence spectra of oil pollution. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 1 (82), pp. 66–76 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-1-66-76>

- [56] Linstrom P., Mallard W. The NIST chemistry WebBook: a chemical data resource on the internet. *J. Chem. Eng. Data*, 2001, vol. 46, iss. 5, pp. 1059–1063.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je000236i>
- [57] UV/Vis⁺ photochemistry database. *science-softcon.de: website*.
Available at: https://www.science-softcon.de/spectra/pah/pah_1.php#129-00-0 (accessed: 15.06.2023).
- [58] Eremin A. Formation of carbon nanoparticles from the gas phase in shock wave pyrolysis processes. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2012, vol. 38, iss. 1, pp. 1–40.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.peecs.2011.09.002>
- [59] Cuoci A., Frassoldati A., Faravilli T., et al. OpenSMOKE++: an object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms. *Comput. Phys. Commun.*, 2015, vol. 192, pp. 237–264.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.02.014>
- [60] Pejpichestakul W., Ranzi E., Pelucchi M., et al. Examination of a soot model in premixed laminar flames at fuel-rich conditions. *Proc. Combust. Inst.*, 2019, vol. 37, iss. 1, pp. 1013–1021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.104>
- [61] Ranzi E., Frassoldati A., Stagni A., et al. Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and biomass-derived transportation fuels. *Int. J. Chem. Kinet.*, 2014, vol. 46, iss. 9, pp. 512–542. DOI: <https://doi.org/10.1002/kin.20867>
- [62] Ranzi E., Cavallotti C., Cuicci A., et al. New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes. *Combust. Flame*, 2015, vol. 162, iss. 5, pp. 1679–1691. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.11.030>
- [63] Wu Y., Xu N., Yang M., et al. Ignition delay time measurement and kinetic modeling of furan, and comparative studies of 2,3-dihydrofuran and tetrahydrofuran at low to intermediate temperatures by using a rapid compression machine. *Combust. Flame*, 2020, vol. 213, pp. 226–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.12.010>
- [64] Savitzsky A., Golay M. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, iss. 8, pp. 1627–1639.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60214a047>
- [65] Wagner H.G. Soot formation in combustion. *Symp. (Int.) Combust.*, 1979, vol. 17, iss. 1, pp. 3–19. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(79\)80005-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(79)80005-3)
- [66] Frenklach M., Taki S., Durgaprasad M., et al. Soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, allene, and 1,3-butadiene. *Combust. Flame*, 1983, vol. 54, iss. 1-3, pp. 81–101. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(83\)90024-X](https://doi.org/10.1016/0010-2180(83)90024-X)
- [67] Emelianov A., Eremin A., Gurentsov E., et al. Experimental study of soot size decrease with pyrolysis temperature rise. *Proc. Combust. Inst.*, 2015, vol. 35, iss. 2, pp. 1753–1760. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.08.030>
- [68] Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E. Experimental study of temperature influence on carbon particle formation in shock wave pyrolysis of benzene and benzene-ethanol mixtures. *Combust. Flame*, 2015, vol. 162, no. 1, pp. 207–215.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.09.015>

- [69] D'Anna A., Rolando A., Allouis C., et al. Nano-organic carbon and soot particle measurements in a laminar ethylene diffusion flame. *Proc. Combust. Inst.*, 2005, vol. 30, iss. 1, pp. 1449–1456. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.276>
- [70] Michelsen H., Schrader P., Golay F. Wavelength and temperature dependences of the absorption and scattering cross sections of soot. *Carbon*, 2010, vol. 48, iss. 8, pp. 2175–2191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.014>
- [71] Eremin A., Gurentsov G., Popova E., et al. Size dependence of complex refractive index function of growing nanoparticles. *Appl. Phys. B.*, 2011, vol. 104, no. 2, pp. 285–295. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4420-8>
- [72] D'Anna A., Kent J. Aromatic formation pathways in non-premixed methane flames. *Combust. Flame*, 2003, vol. 132, iss. 4, pp. 715–722. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00522-9](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00522-9)
- [73] Blanquart G., Pepiot-Desjardins P., Pitsch H. Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors. *Combust. Flame*, 2009, vol. 156, iss. 3, pp. 588–607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.12.007>
- [74] Johansson K., Head-Gordon M., Wilson K., et al. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth. *Science*, 2018, vol. 361, no. 6406, pp. 997–1000. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aat3417>

Drakon A.V. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Non-Equilibrium Processes, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

Eremin A.V. — Dr. Sc. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Laboratory of Non-Equilibrium Processes, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

Korshunova M.R. — Post-Graduate Student, Researcher, Laboratory of Non-Equilibrium Processes, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

Mikheyeva E.Yu. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Non-Equilibrium Processes, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Drakon A.V., Eremin A.V., Korshunova M.R., et al. Investigation of the PAH and carbon nanoparticles formation processes in the ethylene pyrolysis with the tetrahydrofuran addition behind the shock waves. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 4 (109), pp. 79–107 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-4-79-107>