

УДК 53.044,544.43

САЖЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛЕНА С ДОБАВКАМИ ФУРАНА И ТЕТРАГИДРОФУРАНА

А. В. Дракон, А. В. Ерёмин, М. Р. Коршунова, Е. Ю. Михеева

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, korshunova@labnp-jiht.ru

Экспериментально изучено влияние добавок фурана (C_4H_4O) и тетрагидрофурана (C_4H_8O) в смеси этилена (C_2H_4) с аргоном на сажеобразование при пиролизе за отраженными ударными волнами в диапазоне давлений $p_5 = 2.1 \div 4.4$ атм и температур $T_5 = 1600 \div 2580$ К. Методами лазерной экстинкции и лазерно-индуцированной инкаандесценции получены температурные зависимости объемной доли конденсированной фазы и размеров образующихся углеродных наночастиц в исследованных смесях. Установлено, что добавление данных фуранов приводит к увеличению объемной доли сажи, а также к расширению температурного диапазона ее формирования. Эффект от фурана оказался более выраженным, нежели от тетрагидрофурана. Кинетическое моделирование процессов пиролиза этилена с выбранными добавками показало, что в присутствии C_4H_4O и C_4H_8O образуются альтернативные пути наработки пропаргила C_3H_3 , что является причиной увеличения сажеобразования.

Ключевые слова: сажеобразование, углеродные наночастицы, ударная труба, пиролиз этилена, фуран, тетрагидрофуран.

DOI 10.15372/FGV20220405

ВВЕДЕНИЕ

Поиск возобновляемых и экологически чистых источников энергии в качестве замены традиционным видам топлива — одна из наиболее актуальных задач последних десятилетий [1–3]. Увеличилось количество разработок новых видов топлива, получаемых из биомасс, включающих в себя лигноцеллюлозу, целлюлозу и гемицеллюлозу [4–8]. Топлива из биомассы являются возобновляемым ресурсом, имеющим «нулевой углеродный след» [9, 10], что делает их исследование особенно интересным с точки зрения экологии.

Фуран и его производные (тетрагидрофуран C_4H_8O , 2-метилфуран C_5H_6O , 2,5-диметилфуран C_6H_8O , фурфурол $C_5H_4O_2$), являющиеся циклическими эфирами, рассматриваются как потенциальные биотоплива, имеющие ряд преимуществ перед биотопливами первого поколения [11, 12]. В отличие от первого поколения, они могут быть произведены из более широкого спектра биомасс или синтетически, эффективнее сокращают выбросы парниковых газов и потому считаются более перспектив-

ными для практического применения [3]. Еще одной причиной изучения фуранов может быть тот факт, что фуран входит в состав угля [13], и разработка подробных механизмов горения C_4H_4O сможет помочь найти пути повышения эффективности и экологичности сжигания угля.

Топлива на основе фурана обладают высокой теплотворной способностью и высоким октановым числом [14–16]. Тетрагидрофуран рассматривается как эффективная биодобавка к дизельному топливу [17–19].

Тестовые испытания в двигателях [20–24] показали, что фураны обладают большей детонационной стойкостью и меньшей склонностью к образованию парниковых газов и твердых сажевых наночастиц, чем бензин и биоэтанол. С другой стороны, в исследованиях [25, 26] горения фурана, 2-метилфурана и 2,5-диметилфурана в ламинарных пламенах предварительно перемешанных смесей, проведенных методами масс-спектроскопии и хроматографии, показано, что наибольшую тенденцию к образованию полиароматических углеводородов (ПАУ) (основных предшественников сажи по современным представлениям) проявляет 2,5-диметилфуран, а при горении C_4H_4O и C_5H_6O молярная доля образовавшихся «легких» ПАУ сопоставима с измеренной в пламенах углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-ННИО (проект № 20-58-12003).

© Дракон А. В., Ерёмин А. В., Коршунова М. Р., Михеева Е. Ю., 2022.

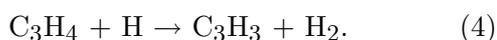
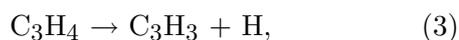
родов C_4H_8 и C_4H_{10} .

Для разработки подробных кинетических механизмов горения тяжелых углеводородов необходимо иметь точное представление о первичных реакциях их разложения. Поскольку кинетика горения более тяжелых углеводородов иерархически строится на кинетике водорода и углеводородов $C_1 \div C_3$, изучение процессов пиролиза этилена и влияния фуранов на эти процессы является актуальной задачей с точки зрения понимания процессов пиролиза и горения современных биотоплив. Этилен C_2H_4 широко использовался в качестве модельного топлива для исследования сажеобразования в ударных трубах [27–30].

В работах [31–33] исследовался процесс пиролиза фурана C_4H_4O в ударных трубах в широком диапазоне температур T и давлений p . В качестве первичных каналов распада C_4H_4O определены реакции



В работе [33] отмечалось, что реакция (1) является доминирующей при низких температурах. В работе [34] при исследовании пиролиза фурана в проточном реакторе авторы указывали на преобладание реакций (1), (2) среди первичных каналов распада, а также на образование пропаргила C_3H_3 вследствие распада C_3H_4 :



В работах [35, 36] изучались процессы пиролиза тетрагидрофурана C_4H_8O в ударных трубах, а в работе [36] — дополнительно еще и в проточном реакторе. Среди основных каналов распада названы реакции



В работах [37–39] исследовалась тенденция к сажеобразованию различных веществ, содержащих кислородные группы. В [37] установлена следующая последовательность (в порядке увеличения выхода сажи): альдегиды < спирты < кетоны < эфиры. В работе [39] отмечалось, что среди исследованных фуранов наименьший эффект промотирования сажеобразования показал C_4H_8O .

Целью данной работы являлось экспериментальное изучение процессов пиролиза этилена с добавками фурана и тетрагидрофурана за ударными волнами, анализ влияния выбранных добавок на процессы сажеобразования и установление кинетических механизмов наблюдаемых эффектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА

Эксперименты проводились в ударной трубе стандартной конструкции диафрагменного типа с внутренним диаметром 50 мм. Схема эксперимента представлена на рис. 1.

Параметры за отраженными ударными волнами (ОУВ) определялись на основе измерений скорости падающей ударной волны с помощью пьезоэлектрических датчиков давления РСВ113В26. Вычисление параметров за ОУВ проводилось в приближении одномерной газодинамической теории и «замороженных» условий за фронтом ударной волны. Исследовательское сечение ударной трубы, находящееся в 15 мм от торца, оснащено четырьмя окнами из CaF_2 диаметром 6 мм для реализации различных методов оптической диагностики. В таблице представлены составы исследованных газовых смесей и параметры экспериментов: T_5 — температура за ОУВ, p_5 — давление за ОУВ. Степень разбавления смесей выбиралась из соображений получения оптически тонкого слоя реагирующего газа на длине волны 633 нм, позволяющего проводить измерения

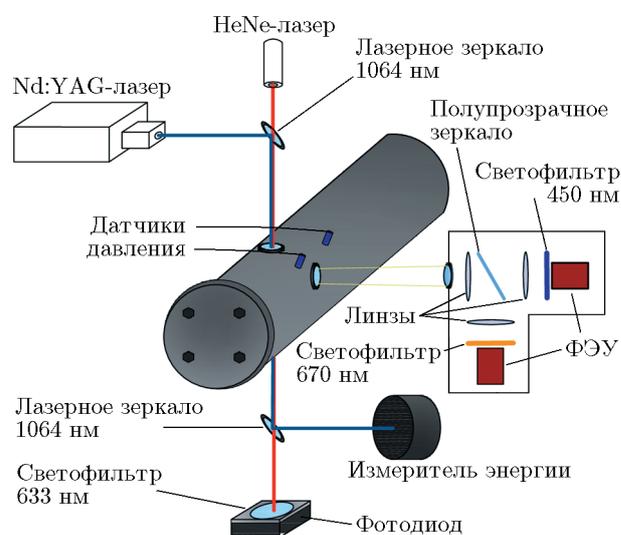


Рис. 1. Схема экспериментальной установки и диагностических методов

Состав исследованных смесей
и условия проведения экспериментов

Газовая смесь	p_5 , атм	T_5 , К
5 % C_2H_4 + 95 % Ar	2.36 ÷ 3.59	2031 ÷ 2497
1 % C_4H_4O + 99 % Ar	3.03 ÷ 4.22	1631 ÷ 2042
1 % C_4H_8O + 99 % Ar	3.07 ÷ 4.2	1487 ÷ 2407
5 % C_2H_4 + 1 % C_4H_4O + + 94 % Ar	2.45 ÷ 3.37	1890 ÷ 2550
5 % C_2H_4 + 1 % C_4H_8O + + 94 % Ar	2.73 ÷ 3.36	2118 ÷ 2507

оптической плотности (или объемной доли конденсированной фазы).

Для измерения объемной доли конденсированной фазы и периода индукции появления конденсированной фазы был реализован метод лазерной экстинкции на длине волны 633 нм. Излучение HeNe-лазера, проходившее через исследовательское сечение ударной трубы, фокусировалось на фотодетектор, изолированный интерференционным узким светофильтром для отрезания сигнала теплового излучения от образующихся сажевых наночастиц (см. рис. 1). Примеры экспериментальных сигналов и методология определения периода индукции появления конденсированной фазы представлены на рис. 2.

Для обработки полученных сигналов поглощения лазерного излучения углеродными наночастицами применялась формула, основанная на законе Ламберта — Бугера — Бэра:

$$f_v = \frac{-\ln(I_t/I_0)\lambda}{6\pi l E(m)[c]_C}, \quad (I)$$

где I_t — прошедший сигнал лазерного излучения, I_0 — падающий сигнал лазерного излучения, λ — длина волны, l — длина оптического пути, равная диаметру ударной трубы, $E(m)$ — функция коэффициента преломления углеродных наночастиц, $[c]_C$ — концентрация атомов углерода в смеси.

Как видно из формулы (I), объемная доля сажи нормировалась на концентрацию атомов углерода (для каждого конкретного эксперимента) для более корректной интерпретации полученных результатов с учетом изменения параметров экспериментов (T_5 и p_5) и разного содержания углерода в исследовательских смесях. Значение функции $E(m)$ для наночастиц сажи часто неизвестно, поэтому для удобства сопоставления объемных долей конденсированного вещества при пиролизе разных газовых смесей результаты представлены в форме произведения $f_v E(m)$.

Измерение *in situ* размеров образующихся наночастиц проводилось методом лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) [40]. Метод заключается в импульсном нагреве наночастиц и регистрации их теплового излучения в ходе нагрева и охлаждения. Характерные сигналы представлены на рис. 3. Амплитуда сигнала излучения наночастиц пропорциональна их объемной доле, а время спада — размеру. Измерение размеров проводилось через 1.5 мс после момента прохождения ОУВ. Для нагрева наночастиц использовался Nd:YAG-лазер на

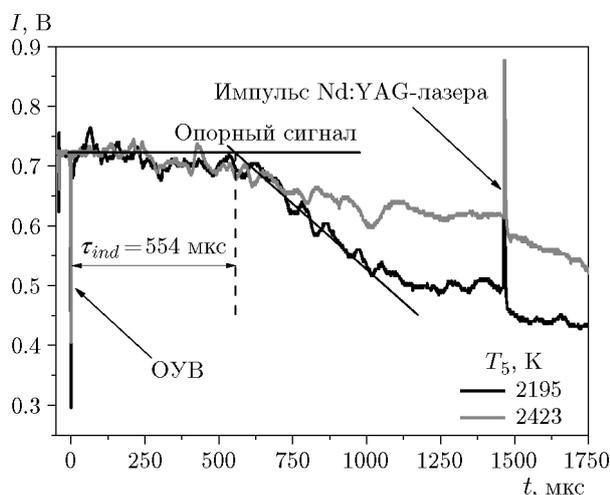


Рис. 2. Примеры сигналов лазерной экстинкции, полученные в смеси 5 % C_2H_4 + 95 % Ar

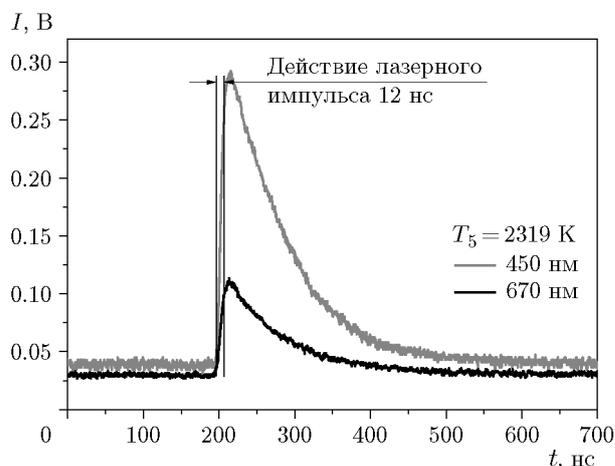


Рис. 3. Пример сигналов ЛИИ, полученных в смеси 5 % C_2H_4 + 95 % Ar

длине волны 1 064 нм.

Измерения проводились при плотности энергии лазерного излучения не более 0.1 Дж/см^2 для исключения сублимации наночастиц, при которой осложняется интерпретация сигналов ЛИИ. Регистрация ЛИИ проходила на длинах волн 450 и 670 нм, соответствующих наибольшей интенсивности излучения углеродных наночастиц при их характерной максимальной температуре $T \approx 4000 \div 4500 \text{ К}$. Длины волн выбраны таким образом, чтобы исключить пересечение с линиями кластеров C_2 и C_3 , которые могут образовываться вследствие сублимации углеродных наночастиц при воздействии наносекундного импульсного лазерного нагрева.

Для определения размеров образующихся сажевых наночастиц на основе полученных сигналов ЛИИ использовалась программа, реализующая решение системы уравнений сохранения энергии и массы [40]. Модель основана на законах сохранения энергии и массы углеродной сферической наночастицы в процессах ее нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения. При варьировании размера наночастиц в системе данных уравнений программой подбирается кривая, наилучшим образом описывающая экспериментальный сигнал ЛИИ. Подробно модель описана в работе [40]. В отличие от параметров, принятых в [40], в данной работе для обработки сигналов ЛИИ коэффициент accommodations был принят равным 0.44 в соответствии с расчетами [41], а функция коэффициента преломления углеродных наночастиц $E(m) = 0.35$ — в соответствии с измерениями [42]. В связи с неоднозначностью значений оптических и термодинамических свойств углеродных наночастиц, входящих в систему решаемых уравнений, погрешность измерений размеров наночастиц методом ЛИИ составляла не менее 35 %.

Помимо метода ЛИИ, для определения размеров образующихся углеродных наночастиц со стенок ударной трубы после нескольких экспериментов были собраны образцы наночастиц для исследования на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Микрофотографии были получены на микроскопе марки FEI Osiris с ускоряющим напряжением 200 кВ в Центре коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Пример полученной микрофотографии представлен на рис. 4.

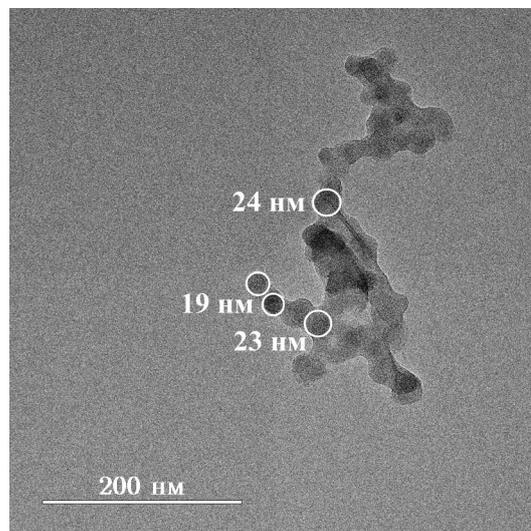


Рис. 4. Микрофотография углеродных наночастиц, полученных в смеси 5 % C_2H_4 + 1 % $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ + 94 % Ag

Для получения гистограммы распределения наночастиц по размерам использовались фотографии разрешения 2048×2048 пкс ($1 \text{ нм} \approx 4$ пкс), которые обрабатывались в программе Image J.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для анализа ключевых химических реакций, ведущих к образованию углеродных наночастиц, при пиролизе этилена с добавками выбранных биотоплив было проведено кинетическое моделирование в программе OpenSMOKE++ [43]. Для расчетов выбран нульмерный реактор постоянного объема. Кинетическая модель роста конденсированных углеродных наночастиц при пиролизе и окислении этилена взята из работ [44–46]. В газофазный механизм реакций была добавлена кинетика пиролиза тетрагидрофурана из работы [47]. Для описания зарождения и роста наночастиц сажи применялся дискретный секционный подход [48]. В рамках этого подхода тяжелые ПАУ и наночастицы разных размеров были разделены на 25 псевдоклассов (BIN). Авторы механизма [48] интерпретируют частицы BIN1 ÷ BIN4 как газофазные тяжелые ПАУ, BIN5 ÷ BIN12 — как сферические углеродные наночастицы, а BIN13 ÷ BIN25 — как агрегаты частиц BIN12. В данной работе с помощью численного моделирования проведен анализ кинетических путей пиролиза этилена с выбран-

ными добавками биотоплив, а также получены температурные зависимости расчетного выхода сажи, определяемого как

$$Y^* = \sum_{i=2}^{25} W_{\text{BIN}i} / W_C, \quad (\text{II})$$

где $W_{\text{BIN}i}$ — массовая доля i -го BIN, W_C — массовая доля углерода в смеси.

При сопоставлении расчетных временных профилей с результатами экспериментальных измерений лазерной экстинкции наилучшая корреляция обнаружена при суммировании BIN, начиная со второго, хотя авторами используемой кинетической модели такие частицы трактуются как тяжелые газофазные ПАУ. Выбор начального BIN для суммирования не влияет заметным образом на температурные зависимости выхода сажи Y^* .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлены колоколообразные температурные зависимости объемной доли конденсированной фазы в смесях этилена с добавками фурана и тетрагидрофурана в момент времени 1.5 мс (для удобства чтения зависимостей по экспериментальным точкам проведены аппроксимирующие кривые). Максимум объемной доли углеродных наночастиц при пиролизе этилена находится в диапазоне $T_5 = 2200 \div 2250$ К, что согласуется с литературными источниками [27, 29, 30]. Из представленных зависимостей видно, что в смеси аргона с 1 % C_4H_4O сажевых наночастиц образуется больше, чем в смеси с 5 % C_2H_4 , а добавление фурана к этилену привело к увеличению объемной доли образующихся углеродных наночастиц более чем в два раза. Помимо этого, добавление фурана расширило температурный диапазон формирования углеродных наночастиц. Продукты реакций распада фурана (в частности, C_3H_4 , C_2H_2 , C_3H_3) активно участвуют в образовании бензола и последующем росте ПАУ и сажи, чем может быть объяснен эффект сажеобразования в смеси 1 % $C_4H_4O + Ar$.

В экспериментах со смесью 1 % $C_4H_8O + 99$ % Ar сигналы лазерной экстинкции были малы, что свидетельствует о том, что при пиролизе данного вещества в выбранном температурном диапазоне образуется незначительное количество сажи. Однако добавление тетрагидрофурана к этилену привело к увеличе-

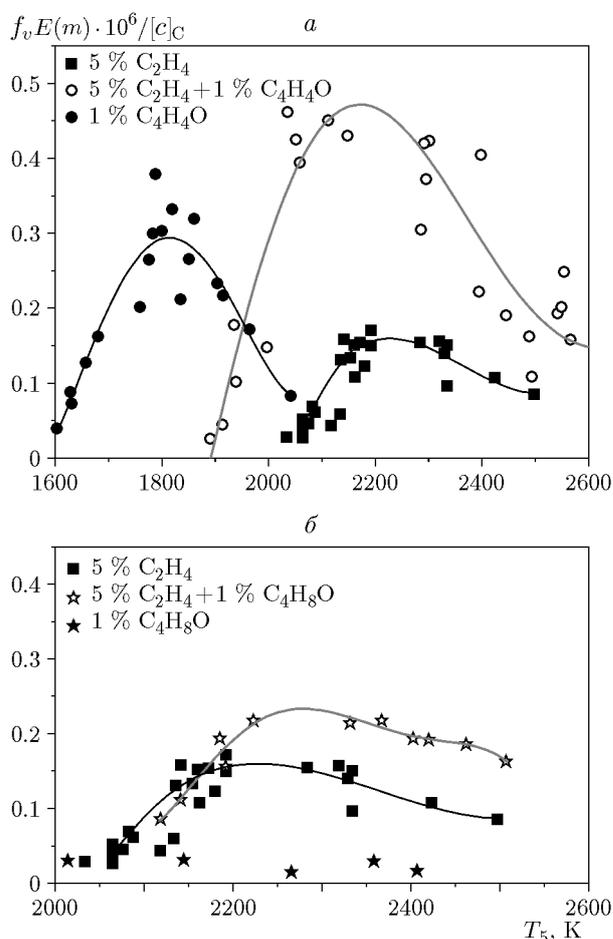


Рис. 5. Зависимость объемной доли конденсированной фазы от температуры в разбавленных аргоном смесях этилена с фураном (а) и тетрагидрофураном (б) в момент времени $t = 1.5$ мс:

точки — эксперимент, линии — аппроксимация

нию объемной доли наночастиц в правой части «колокола» $T_5 = 2240 \div 2510$ К. Максимум объемной доли углеродных наночастиц, образующихся при пиролизе смеси 1 % $C_4H_4O + Ar$, сдвинут относительно смеси этилена с аргоном в область более низких температур (см. рис. 5). При пиролизе смеси с этиленом, в отличие от смеси с фураном, имеют место сильные эндотермические эффекты, связанные с теплопоглощением при его распаде, и фактическая температура, при которой образуются углеродные наночастицы, может быть меньше, нежели начальная T_5 , что может стать причиной различного положения центров «колоколов» в данных смесях. Примеры сдвига «колоколов» в зависимости от текущей измеренной температуры содержатся в работах [49, 50].

На рис. 6 представлены результаты измерения размеров углеродных наночастиц методом ЛИИ в момент времени 1.5 мс. Из анализа фотографий, полученных с помощью ПЭМ, были извлечены средние размеры наночастиц сажи для смеси этилена (15.7 нм), этилена с фураном (21.5 нм) и этилена с тетрагидрофураном (17.5 нм), а также ширина логнормального распределения наночастиц по размерам (1.25), которая использовалась при интерпретации сигналов ЛИИ. Результаты измерений ПЭМ и ЛИИ находятся в хорошем согласии (см. рис. 6).

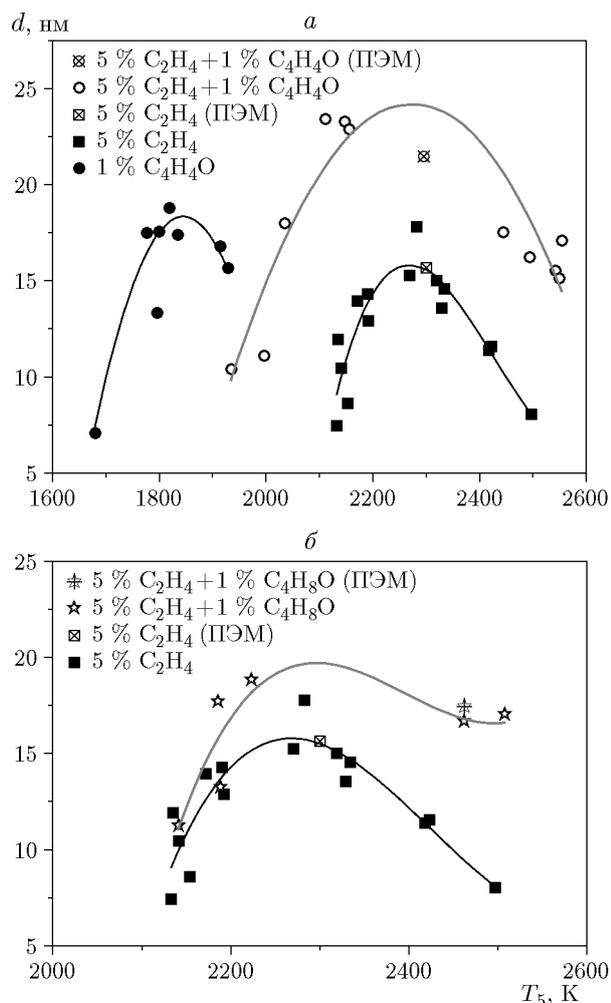


Рис. 6. Зависимость размеров углеродных наночастиц от температуры в разбавленных аргоне смесях этилена с фураном (а) и тетрагидрофураном (б) в момент времени $t = 1.5$ мс:

точки — эксперимент, линии — аппроксимация

Как видно из рис. 6, в смеси с добавкой к этилену 1 % фурана максимальные размеры наночастиц больше, чем в смеси только с этиленом. При использовании этилена с добавками размеры наночастиц также больше, чем в смеси с одним этиленом, что согласуется с измерениями лазерной экстинкции. При добавке в смесь 1 % тетрагидрофурана сигналы ЛИИ зарегистрировать не удалось вследствие отсутствия конденсированной фазы.

На рис. 7 представлены зависимости периода индукции появления конденсированной фазы τ_{ind} от температуры. Абсолютное значение времени индукции извлекалось по пересечению касательной на начальном участке роста сигнала экстинкции с осью времени (см. рис. 2).

Угол наклона зависимости $\tau_{ind}(T_5)$ в координатах Аррениуса отражает эффективную энергию активации брутто-процессов образования конденсированных наночастиц. Для ее определения использовалось уравнение Аррениуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (\text{III})$$

где k — феноменологическая константа скорости брутто-процесса образования конденсированных наночастиц, A — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

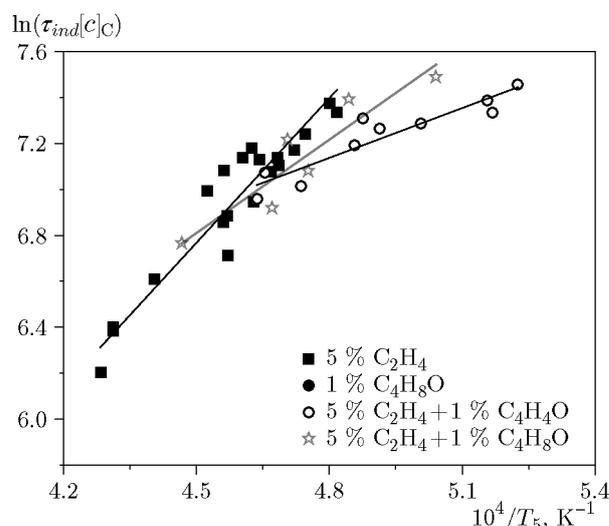


Рис. 7. Зависимость периода индукции появления конденсированной фазы в исследованных смесях от температуры ($\tau_{calc} = 1.5$ мс)

Извлеченное численное значение эффективной энергии активации для смеси 5 % C₂H₄ + Ar составляет 49 ± 8 кДж/моль, для смеси 5 % C₂H₄ + 1 % C₄H₄O в Ar — 19 ± 3 кДж/моль, для смеси 5 % C₂H₄ + 1 % C₄H₈O в Ar — 30 ± 4 кДж/моль. Полученные значения указывают на некоторое снижение эффективной энергии активации интегральных процессов образования частиц при добавлении фуранов к этилену, что качественно согласуется с увеличением выхода сажи при пиролизе этих смесей (см. рис. 5).

На рис. 8 представлены расчетные зависимости выхода сажи от температуры. Расчет для смеси этилена с добавкой фурана показал значительное увеличение выхода сажи и диапазона температур ее образования по сравнению со смесью 5 % C₂H₄ + Ar, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. При

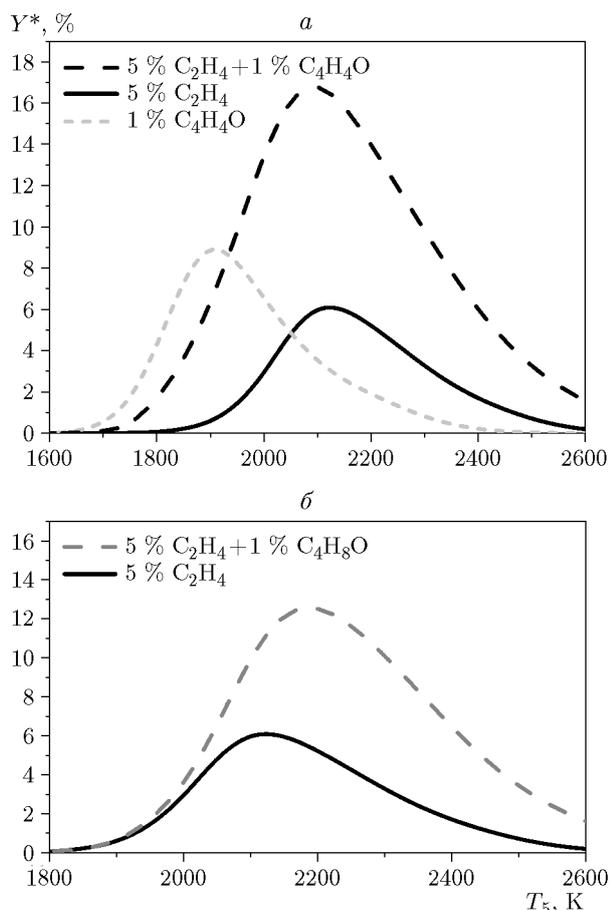
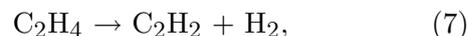


Рис. 8. Расчетные зависимости выхода сажи от температуры для разбавленных аргоном смесей этилена с добавками фурана (а) и тетрагидрофурана (б) (p₅ = 3.0 атм.)

добавке тетрагидрофурана максимум расчетной зависимости выхода сажи сдвигается в область более высоких температур, что согласуется с экспериментально полученным увеличением объемной доли образующихся углеродных наночастиц в диапазоне T₅ = 2240 ÷ 2510 К (см. рис. 5). Согласно расчету в смеси с тетрагидрофураном увеличение сажеобразования меньше, чем в смеси с фураном.

Анализ скоростей образования и расхода ключевых промежуточных соединений в смеси чистого этилена с аргоном показал, что основной канал образования и роста ПАУ, а затем и сажевых наночастиц протекает через образование бензольного кольца (рис. 9):



Этилен имеет два основных канала распада [51]: с образованием ацетилена C₂H₂ по реакции (7) и винильного радикала C₂H₃ по реакции (8). В литературных источниках энергия активации для реакции (7) составляет ≈300 кДж/моль, а реакции (8) —

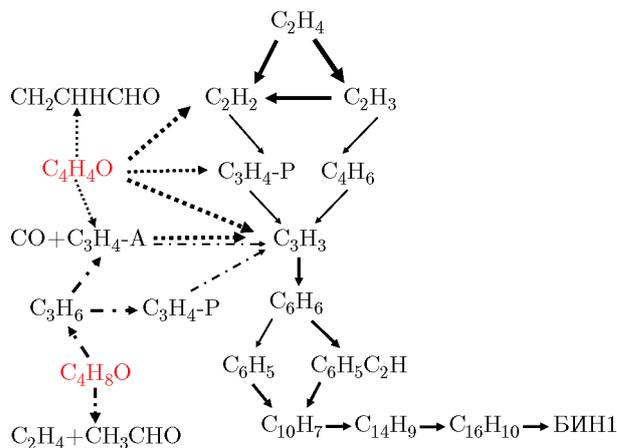
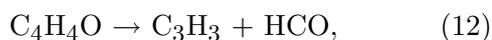


Рис. 9. Схема реакций, ведущих к образованию углеродных наночастиц (для веществ, участвующих в нескольких каналах):

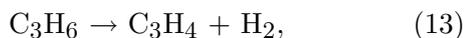
толщина стрелки соответствует относительному вкладу в ту или иную реакцию, штрихпунктирные — каналы тетрагидрофурана, пунктирные — фурана

43 ÷ 62 кДж/моль, что согласуется с полученным значением эффективной энергии активации по экспериментальным данным. Ацетилен и винил, в свою очередь, участвуют в образовании пропина C_3H_4 (9) и бутадиена C_4H_6 (10). Затем образуется пропаргил C_3H_3 (3), (4), (11) с последующей его рекомбинацией в бензол [52].

При добавлении фурана в смесь с этиленом возникают дополнительные каналы образования пропаргила [31] по реакциям (1), (3), (4) и напрямую через реакцию [53]



а также образования ацетилена по реакции (2), за счет чего в этой смеси объемная доля сажевых наночастиц сильно увеличивается по сравнению со смесью с этиленом. При добавлении тетрагидрофурана образуется пропилен (см. реакцию (5)) [35, 36, 54], который также приводит к образованию пропаргила через реакции (3), (4) и приведенные ниже реакции [55]



Энергия активации реакций (4), (13), (14) составляет 20 ÷ 50 кДж/моль, чем можно объяснить снижение эффективной энергии активации интегральной реакции образования частиц в смеси с этиленом с добавками фуранов, относительно смеси без добавок (см. рис. 7). Цепочка реакций, ведущих к пропаргилу, удлиняется в случае добавки тетрагидрофурана по сравнению с фураном, чем можно объяснить сдвиг расчетной зависимости выхода сажи (см. рис. 8) в область более высоких температур в смеси с тетрагидрофураном.

Таким образом, показано, что выбранные добавки биотоплив, а именно фурана и тетрагидрофурана, привели к увеличению выхода сажи и расширению температурного диапазона ее формирования при пиролизе этилена.

ВЫВОДЫ

Получены температурные зависимости объемной доли конденсированной фазы и размеров образующихся углеродных наночастиц в смесях 5 % этилена с добавками 1 % фурана или 1 % тетрагидрофурана в аргоне. Из этих зависимостей сделан вывод, что добавка фурана существенно увеличивает выход сажи при пиролизе этилена. Добавка тетрагидрофурана

также увеличивает выход сажи при пиролизе этилена в температурном диапазоне $T_5 = 2240 \div 2510$ К. При пиролизе тетрагидрофурана не обнаружено образования конденсированной фазы в выбранном диапазоне условий. При пиролизе фурана выход сажи зарегистрирован в области более низких начальных температур по сравнению с этиленом. С помощью кинетического моделирования установлено, что увеличение сажеобразования в присутствии выбранных биотоплив обусловлено появлением дополнительных каналов образования пропаргила — важного промежуточного радикала при образовании бензола, являющегося основным промежуточным соединением в цепочке, ведущей к образованию сажи.

Полученные результаты указывают, что применение добавок фуранов с целью снижения выхода сажи, по-видимому, нецелесообразно.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Harish J., Chilvers A., Azapagic A.** Environmental sustainability of biofuels: a review // *Proc. R. Soc. A.* — 2020. — V. 476. — 20200351. — DOI: 10.1098/rspa.2020.0351.
2. **Ganesan R., Manigandan S., Melvin S., Shanmuganathan R., Brindhadevi K., Chi N., Duc Ph., Pugazhendhi A.** A review on prospective production of biofuel from microalgae // *Biotech. Rep.* — 2020. — V. 27. — e00509. — DOI: 10.1016/j.btre.2020.e00509.
3. **Alalwan H., Alminshid A., Aljaafari H.** Promising evolution of biofuel generations. Subject review // *Renew. Energ. Focus.* — 2019. — V. 28. — P. 127–139. — DOI: 10.1016/j.ref.2018.12.006.
4. **Bicker M., Hirth J., Vogel H.** Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone // *Green Chem.* — 2003. — V. 5, N 2. — P. 280–284. — DOI: 10.1039/B211468B.
5. **Dai L., Liu R., Si C.** A novel functional lignin-based filler for pyrolysis and feedstock recycling of poly(l-lactide) // *Green Chem.* — 2018. — V. 20, N 8. — P. 1777–1783. — DOI: 10.1039/C7GC03863A.
6. **Li X., Xu R., Yang J., Nie S., Liu D., Liu Y., Si Ch.** Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation // *Ind. Crop. Prod.* — 2019. — V. 130. — P. 184–197. — DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.12.082.
7. **Wang H., Zhu C., Li D., Liu Q., Tan J., Wang Ch., Cai Ch., Ma L.** Recent advances in catalytic conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural and 2,5-dimethylfuran // *Renew. Sustain. Energy Rev.* —

2019. — V. 103. — P. 227–247. — DOI: 10.1016/j.rser.2018.12.010.
8. **Bayu A., Abudula A., Guan G.** Reaction pathways and selectivity in chemo-catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to high-value chemicals: A review // *Fuel Process. Technol.* — 2019. — V. 196. — P. 106162. — DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106162.
 9. **Tokimatsu K., Yasuoka R., Nishio M.** Global zero emissions scenarios: The role of biomass energy with carbon capture and storage by forested land use // *Appl. Energy.* — 2017. — V. 185, Pt 2. — P. 1899–1906. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.11.077.
 10. **Hailey A. K., Meerman J. S., Larson E. D., Loo Y.-L.** Low-carbon «drop-in replacement» transportation fuels from non-food biomass and natural gas // *Appl. Energy.* — 2016. — V. 183. — P. 1722–1730. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.09.068.
 11. **Tran L. S., Sirjean B., Glaude P.-A., Fournet R., Battin-Leclerc F.** Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels // *Energy.* — 2012. — V. 43, N 1. — P. 4–18. — DOI: 10.1016/j.energy.2011.11.013.
 12. **Lange J.-P., Heide E., Buijtenen J., Price R.** Furfural — a promising platform for lignocellulosic biofuels // *ChemSusChem.* — 2012. — V. 5, N 1. — P. 150–166. — DOI: 10.1002/cssc.201100648.
 13. **Attar A., Hendrickson G.** *Coal Structure* / R. A. Meyers (Ed.). — N. Y.: Academic Press, 1982.
 14. **Li C., Cai H., Zhang B., Li W., Pei G., Dai T., Wang A., Zhang T.** Tailored one-pot production of furan-based fuels from fructose in an ionic liquid biphasic solvent system // *Chin. J. Catal.* — 2015. — V. 36, N 9. — P. 1638–1646. — DOI: 10.1016/S1872-2067(15)60927-5.
 15. **Qian Y., Zhu L., Wang Y., Lu X.** Recent progress in the development of biofuel 2,5-dimethylfuran // *Renew. Sustain. Energy Rev.* — 2015. — V. 41. — P. 633–646. — DOI: 10.1016/j.rser.2014.08.085.
 16. **Jęzak S., Dzida M., Zorebski M.** High pressure physicochemical properties of 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran — second generation biofuels // *Fuel.* — 2016. — V. 184. — P. 334–343. — DOI: 10.1016/j.fuel.2016.07.025.
 17. **Hakka M. H., Glaude P.-A., Herbinet O., Battin-Leclerc F.** Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 11. — P. 2129–2144. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.06.003.
 18. **Verdicchio M., Sirjean B., Tran L. S., Glaude P.-A., Battin-Leclerc F.** Unimolecular decomposition of tetrahydrofuran: Carbene vs. diradical pathways // *Proc. Combust. Inst.* — 2015. — V. 35, N 1. — P. 533–541. — DOI: 10.1016/j.proci.2014.08.015.
 19. **Simmie J. M.** Kinetics and thermochemistry of 2,5-dimethyltetrahydrofuran and related oxolanes: Next next-generation biofuels // *J. Phys. Chem. A.* — 2012. — V. 116, N 18. — P. 4528–4538. — DOI: 10.1021/jp301870w.
 20. **Zhong Sh., Daniel R., Xu H., Zhang J., Turner D., Wyszynski M. L., Richards P.** Combustion and emissions of 2,5-dimethylfuran in a direct-injection spark-ignition engine // *Energy Fuels.* — 2010. — V. 24, N 5. — P. 2891–2899. — DOI: 10.1021/ef901575a.
 21. **Daniel R., Xu H., Wang Ch., Richardson D., Shuai Sh.** Combustion performance of 2,5-dimethylfuran blends using dual-injection compared to direct-injection in a SI engine // *Appl. Energy.* — 2012. — V. 98. — P. 59–68. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.02.073.
 22. **Ma X., Jiang Ch., Xu H., Ding H., Shuai Sh.** Laminar burning characteristics of 2-methylfuran and isooctane blend fuels // *Fuel.* — 2014. — V. 116. — P. 281–291. — DOI: 10.1016/j.fuel.2013.08.018.
 23. **Pan M., Shu G., Pan J., Wei H., Feng D., Guo Y., Liang Y.** Performance comparison of 2-methylfuran and gasoline on a spark-ignition engine with cooled exhaust gas recirculation // *Fuel.* — 2014. — V. 132. — P. 36–43. — DOI: 10.1016/j.fuel.2014.04.054.
 24. **Thewes M., Muether M., Pischinger S., Budde M., Brunner A., Sehr A., Adomeit Ph., Klankermayer J.** Analysis of the impact of 2-methylfuran on mixture formation and combustion in a direct-injection spark-ignition engine // *Energy Fuels.* — 2011. — V. 25, N 12. — P. 5549–5561. — DOI: 10.1021/ef201021a.
 25. **Togbé C., Tran L.-S., Liu D., Felsmann D., Osswald P., Glaude P.-A., Sirjean B., Fournet R., Battin-Leclerc F., Kohse-Höinghaus K.** Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography. Part III: 2,5-dimethylfuran // *Combust. Flame.* — 2014. — V. 161, N 3. — P. 780–797. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.05.026.
 26. **Djokic M., Carstensen H.-H., van Geem K. M., Marin G. B.** The thermal decomposition of 2,5-dimethylfuran // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — V. 34, N 1. — P. 251–258. — DOI: 10.1016/j.proci.2012.05.066.
 27. **Frenklach M., Clary D. W., Gardiner W. C., Jr, Stein S. E.** Effect of fuel structure on pathways to soot // *Symp. (Int.) Combust.* — 1988. — V. 21, N 1. — P. 1067–1076. — DOI: 10.1016/S0082-0784(88)80337-0.
 28. **Bauerle St., Karasevich Y., Slavov St., Tanke D., Tappe M., Thienel Th., Wagner H.** Soot formation at elevated pressures

- and carbon concentrations in hydrocarbon pyrolysis // Symp. (Int.) Combust. — 1994. — V. 25, N 1. — P. 627–634. — DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80694-6.
29. **De Iuliis S., Chaumeix N., Idir M., Paillard C.-E.** Scattering/extinction measurements of soot formation in a shock tube // Exp. Therm. Fluid Sci. — 2008. — V. 32, N 7. — P. 1354–1362. — DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2007.11.008.
 30. **Agafonov G. L., Bilera I. V., Vlasov P. A., Zhil'tsova I. V., Kolbanovskii Yu. A., Smirnov V. N., Tereza A. M.** Unified kinetic model of soot formation in the pyrolysis and oxidation of aliphatic and aromatic hydrocarbons in shock waves // Kinet. Catal. — 2016. — V. 57. — P. 557–572. — DOI: 10.1134/S0023158416050013.
 31. **Lifshitz A., Bidani M., Bidani Sh.** Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. 3. Pyrolysis of furan behind reflected shocks // J. Phys. Chem. — 1986. — V. 90, N 21. — P. 5373–5377. — DOI: 10.1021/j100412a096.
 32. **Organ Ph. P., Mackie J. C.** Kinetics of pyrolysis of furan // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1991. — V. 87. — P. 815–823. — DOI: 10.1039/FT9918700815.
 33. **Fulle D., Dib A., Kiefer J. H., Zhang Q., Yao J., Kern R. D.** Pyrolysis of furan at low pressures: vibrational relaxation, unimolecular dissociation, and incubation times // J. Phys. Chem. A. — 1998. — V. 102, N 38. — P. 7480–7486. — DOI: 10.1021/jp9823042.
 34. **Cheng Z., Tan Y., Wei L., Xing L., Yang J., Zhang L., Guan Y., Yan B., Chen G., Leung D.** Experimental and kinetic modeling studies of furan pyrolysis: Fuel decomposition and aromatic ring formation // Fuel. — 2017. — V. 206. — P. 239–247. — DOI: 10.1016/j.fuel.2017.05.090.
 35. **Lifshitz A., Bidani M., Bidani Sh.** Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. Part 3. Pyrolysis of tetrahydrofuran behind reflected shocks // J. Phys. Chem. — 1986. — V. 90, N 15. — P. 3422–3429. — DOI: 10.1021/j100406a024.
 36. **Dagaut P., McGuinness M., Simmie J. M., Cathonnet M.** The ignition and oxidation of tetrahydrofuran: Experiments and kinetic modeling // Combust. Sci. Technol. — 1998. — V. 135, N 1-6. — P. 3–29. — DOI: 10.1080/00102209808924147.
 37. **Barrientos E. J., Lapuerta M., Boehman A. L.** Group additivity in soot formation for the example of C-5 oxygenated hydrocarbon fuels // Combust. Flame. — 2013. — V. 160, N 8. — P. 1484–1498. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.02.024.
 38. **Das D. D., John P. C. St., McEnally Ch. S., Kim S., Pfeifferle L. D.** Measuring and predicting sooting tendencies of oxygenates, alkanes, alkenes, cycloalkanes, and aromatics on a unified scale // Combust. Flame. — 2018. — V. 190. — P. 349–364. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.12.005.
 39. **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. — V. 302. — P. 121104. — DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121104.
 40. **Eremin A., Gurentsov E., Popova E., Priemchenko A.** Size dependence of complex refractive index function of growing nanoparticles // Appl. Phys. B. — 2011. — V. 104. — P. 285–295. — DOI: 10.1007/s00340-011-4420-8.
 41. **Daun K. J.** Thermal accommodation coefficients between polyatomic gas molecules and soot in laser-induced incandescence experiments // Int. J. Heat Mass Transfer. — 2009. — V. 52, N 21-22. — P. 5081–5089. — DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.05.006.
 42. **Eremin A. V., Gurentsov E. V., Kolotushkin R. N.** The change of soot refractive index function along the height of premixed ethylene/air flame and its correlation with soot structure // Appl. Phys. B. — 2020. — V. 126. — P. 125. — DOI: 10.1007/s00340-020-07426-3.
 43. **Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E.** OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms // Comput. Phys. Commun. — 2015. — V. 192. — P. 237–264. — DOI: 10.1016/j.cpc.2015.02.014.
 44. **Ranzi E., Frassoldati A., Stagni A., Pelucchi M., Cuoci A., Faravelli T.** Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and biomass-derived transportation fuels // Int. J. Chem. Kinet. — 2014. — V. 46, N 9. — P. 512–542. — DOI: 10.1002/kin.20867.
 45. **Ranzi E., Cavallotti C., Cuoci A., Frassoldati A., Pelucchi M., Faravelli T.** New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of *n*-alkanes // Combust. Flame. — 2015. — V. 162, N 5. — P. 1679–1691. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.030.
 46. **Pejpichestakul W., Ranzi E., Pelucchi M., Frassoldati A., Cuoci A., Parente A., Faravelli T.** Examination of a soot model in premixed laminar flames at fuel-rich conditions // Proc. Combust. Inst. — 2019. — V. 37, N 1. — P. 1013–1021. — DOI: 10.1016/j.proci.2018.06.104.
 47. **Wu Y., Xu N., Yang M., Liu Y., Tang Ch., Huang Z.** 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. — V. 213. — P. 226–236. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.12.010.

48. **Saggese Ch., Ferrario S., Camacho J., Cuoci A., Frassoldati A., Ranzi E., Wang H., Faravelli T.** Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame // *Combust. Flame.* — 2015. — V. 162, N 9. — P. 3356–3369. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.06.002.
49. **Emelianov A., Eremin A., Makeich A., Jander H., Wagner H., Starke R., Schulz C.** Heat release of carbon particle formation from hydrogen-free precursors behind shock waves // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 1. — P. 649–656. — DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.063.
50. **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. — V. 162, N 1. — P. 207–215. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.09.015.
51. **Kiefer J. H., Kapsalis S., Al-Alami M. Z., Budach K. A.** The very high temperature pyrolysis of ethylene and the subsequent reactions of product acetylene // *Combust. Flame.* — 1983. — V. 51. — P. 79–93. — DOI: 10.1016/0010-2180(83)90085-8.
52. **Richter H., Howard J. B.** Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2000. — V. 26, N 4-6. — P. 565–608. — DOI: 10.1016/S0360-1285(00)00009-5.
53. **Vasiliou A., Nimlos M. R., Daily J. W., Ellison G. B.** Thermal decomposition of furan generates propargyl radicals // *J. Phys. Chem. A.* — 2009. — V. 113, N 30. — P. 8540–8547. — DOI: 10.1021/jp903401h.
54. **Klute Ch. H., Walters W. D.** The thermal decomposition of tetrahydrofuran // *J. Am. Chem. Soc.* — 1946. — V. 68, N 3. — P. 506–511. — DOI: 10.1021/ja01207a045.
55. **Sun W., Hamadi A., Abid S., Chaumeix N., Comandini A.** A comprehensive kinetic study on the speciation from propylene and propyne pyrolysis in a single-pulse shock tube // *Combust. Flame.* — 2021. — V. 231. — P. 111485. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111485.

Поступила в редакцию 19.01.2022.

Принята к публикации 28.02.2022.