

УДК 66.092-977.574.30

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСАНА И БЕНЗОЛА ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ

© 2017 г. Хао Чжоу<sup>1, \*</sup>, Ксинке Гао<sup>1</sup>, Пенгао Ли<sup>1</sup>, Хан Жу<sup>1</sup>, Жанли Ванг<sup>2</sup>, Ксянган Ли<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Университет Сычуань, колледж химической технологии, Чэнду, Китай

<sup>2</sup>Университет Сычуань, Колледж химии,

Ведущая лаборатория зеленой химии и технологии Министерства образования, Чэнду, Китай

\*E-mail: qzhu@scu.edu.cn

Поступила в редакцию 15.04.2016 г.

Исследован пиролиз смеси циклогексана и бензола при сверхкритическом давлении. Полученные результаты показывают, что пиролиз циклогексана протекает значительно легче термического крекинга бензола, а добавки циклогексана могут значительно ускорить пиролиз бензола, в то время как термический крекинг самого циклогексана замедляется при добавлении бензола. Моделирование пиролиза смешанного топлива проводилось с использованием программы Chemkin и показало, что тепловые потери в результате химической реакции при пиролизе циклогексана могут составлять около 50% общего поглощения тепла, в то время как бензол неактивен в процессе термического крекинга.

**Ключевые слова:** циклогексан, бензол, пиролиз, кинетическое моделирование, тепловые потери.

**DOI:** 10.7868/S0028242117010063

В сверхзвуковой авиации авиатоплива обычно поступают в камеру сгорания двигателя после прохождения через микроканалы теплообменника внутри стенок камеры сгорания. Для эффективного и доступного к реализации метода управления теплотой двигателя предложен способ регенеративного охлаждения. Эндотермичные углеводородные топлива привлекают особое внимание и рассматриваются в качестве основных кандидатов на охлаждающие агенты за счет их подходящей охлаждающей емкости, обеспечивающей поглощение теплоты, возникающей, в том числе, и за счет протекания химических реакций [1, 2].

Циклогексан обычно обнаруживают в дизеле, авиационном керосине и автомобильном топливе [3], его часто рассматривают как заменитель для исследования параметров пиролиза углеводородных топлив, а также как хорошую начальную точку для построения моделей циклоалканов [4, 5]. Бензол и другие ароматические соединения также присутствуют в больших количествах в жидких топливах, таких как бензин, керосин и авиационные топлива, и часто рассматривается как подходящий интермедиат практического процесса горения, а также один из основных предшественников образования сажи [6, 7].

Однако существует лишь несколько экспериментальных исследований пиролиза смесей цик-

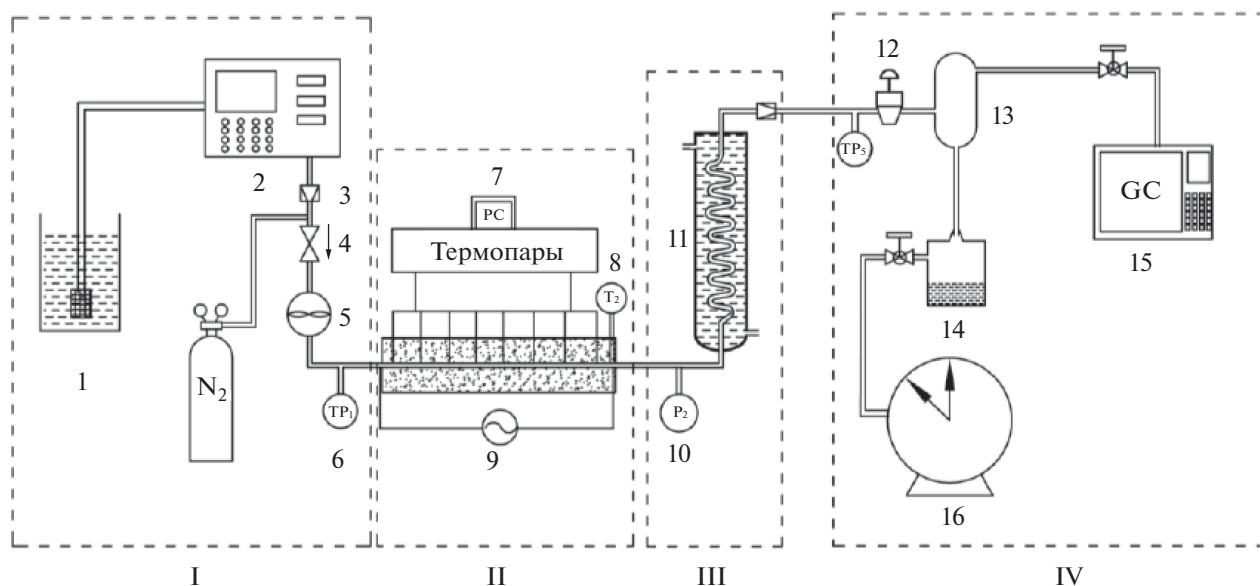
логексана и бензола. В настоящей работе исследовано поведение смесей циклогексана и бензола в процессе термического крекинга при сверхкритическом давлении. Величины конверсии, выход газа и продукты пиролиза смешанного топлива проанализированы при различных условиях. Кроме того, осуществлено кинетическое моделирование при помощи программы Chemkin с целью проведения теоретического анализа параметров пиролиза и способности к поглощению теплоты смешанных топлив.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема поточного реактора показана на рис. 1. Аппарат состоял из четырех систем: подачи сырья, электрического нагрева, охлаждения, пробоотбора и анализа. Перед каждым циклом эксперимента для продувки и вытеснения воздуха из системы использовали азот.

В системе подачи сырье сжимали до сверхкритического давления и закачивали в реактор при заданной скорости потока с помощью поршневого насоса. Для проверки и контроля точности установки скорости потока топлива ( $q_m$ ) использовали массовый расходомер.

Система электрического нагрева состоит из стабилизированного источника переменного тока



**Рис. 1.** Схема поточного реактора, использованного в эксперименте: I. Подача сырья, II. Система электрического нагрева, III. Система охлаждения, IV. Система отбора пробы и анализа. 1 – топливный резервуар, 2 – поршневой насос, 3 – фильтр, 4 – контрольный кран, 5 – массовый расходомер, 6 – термопара и манометр, 7 – место сбора данных, 8 – термопара, 9 – источник питания, 10 – манометр, 11 – водяной холодильник, 12 – регулятор обратного давления (“до себя”), 13 – сепаратор газ–жидкость, 14 – коллектор жидкого продукта, 15 – газовый хроматограф, 16 – газовый объемный расходомер.

и реактора в виде трубы длиной 70 см, изготовленной из нержавеющей стали SS304 с внутренним диаметром 2 мм и толщиной стенок 0.5 мм. Компоненты топлива протекают в трубчатый реактор и электрически нагреваются с помощью двух медных стержней, приложенных к внешней стенке трубчатого реактора для достижения сверхкритических условий и проведения реакции термического крекинга.

После выхода из трубчатого реактора нагретые топлива, подвергшиеся термическому крекингу, поступают в систему охлаждения, представляющую собой трубчатый теплообменник с водой в качестве хладагента, и охлаждаются до комнатной температуры при высоком давлении; затем давление снижается до атмосферного после прохождения крана обратного давления.

Для отбора пробы и анализа, подвергшегося крекингу топлива мы использовали газо-жидкостный сепаратор собственного изготовления. Газообразные продукты отбирали с использованием газового мешка и вводили в газовый хроматограф (Perkin Elmer, модель Clarus 680) для анализа химического состава. Скорость потока газообразных продуктов измеряли с помощью влажного расходомера. Жидкие продукты собирали с помощью пробоотборного крана в течение 1 мин, после чего взвешивали на электронных весах с точностью до 0.0001 г. Состав жидких продуктов анализировали офлайн с использованием газового хро-

матографа с масс-спектрометрическим детектором (Perkin Elmer, модель SQ8).

В настоящей работе нагрев трубчатого реактора осуществляли за счет сопротивления. Температура исходящего топлива ( $T_{out}$ ), измеряемая с помощью термопар К-типа ( $\phi = 2$  мм), погруженных в топливо через тройники, достигает 780°C, поскольку бензол слабо подвергается термическому крекингу при относительно низких температурах. Давление в системе устанавливали на величине 5.5 МПа для поддержания сверхкритических условий (критические давления бензола и циклогексана составляют 4.92 МПа и 4.05 МПа соответственно). Типичные рабочие условия приведены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Степень превращения при крекинге и выход газа.

В настоящей работе мы наблюдали изменение двух компонентов-реагентов (бензола и циклогексана) после процесса термического крекинга; затем путем расчета величин степени превращения каждого компонента и суммирования их с учетом массовых долей определяли степень превращения смешанного топлива. Детальные расчеты степени превращения при крекинге производили с использованием следующих уравнений:

$$X_{\text{топл}} = \sum wt_i X_i, \quad (1)$$

**Таблица 1.** Типичные рабочие условия для крекинга топлива в электрически обогреваемом трубчатом реакторе

Номер серии эксперимента	Топливо	$q_m$ , г/с	$P$ , МПа	$L$ , см	$T_{исх}$ , °С
1	Циклогексан	1.0	5.5	70	780.2
2	Бензол	1.0	5.5	70	781.1
3	50 мас. % бензол 50 мас. % циклогексан	1.0	5.5	70	780.5
4	25 мас. % бензол 75 мас. % циклогексан	1.0	5.5	70	780.2
5	75 мас. % бензол 25 мас. % циклогексан	1.0	5.5	70	779.8

$$X_i = \left( 1 - \frac{m'_i}{m_i} \right) \times 100\%. \quad (2)$$

Здесь  $X_{топл}$  представляет собой степень превращения смешанного сырья,  $w_i$  – массовая доля компонента  $i$  в сырье,  $X_i$  – степень превращения компонента  $i$ ,  $m'_i$  – масса непрореагировавшего компонента  $i$  в смеси продуктов крекинга топлива,  $m_i$  – масса компонента  $i$  в смеси реагентов. Кроме того, выход газа крекинга ( $y$ ) может быть определен с помощью соотношения:

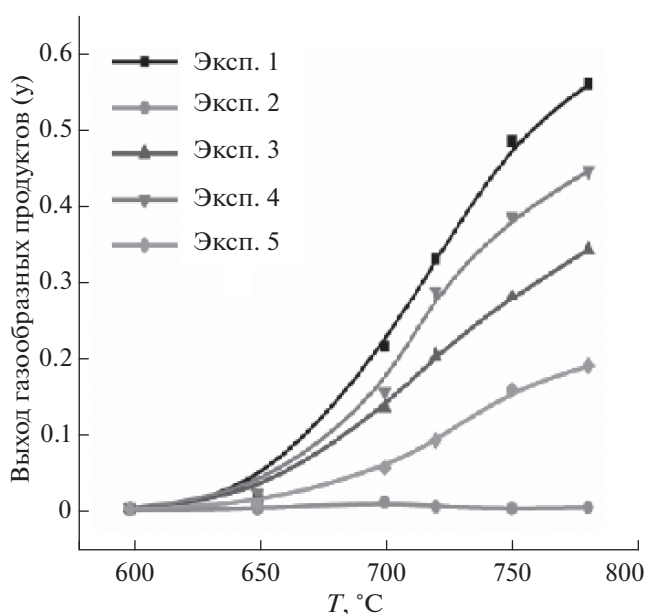
$$y = \frac{m_g}{m} \times 100\%. \quad (3)$$

Здесь  $m$  – масса сырья, а  $m_g$  – масса газообразных продуктов в смеси, полученной при крекинге топлива.

В табл. 2 показаны величины степени превращения при крекинге для смешанных топлив. Из таблицы видно, что тенденции к изменению величин степени превращения в пяти сериях экспериментов выглядят весьма сходно, и значения степеней превращения растут при увеличении температуры. Кроме того, результаты серий экспериментов 1 и 2 указывают на то, что степень превращения циклогексана значительно выше степени превращения бензола при той же температуре. Это может указывать на то, что энергетический барьер начала реакции крекинга для циклогексана меньше, чем для бензола, что значительно облегчает термокрекинг в случае циклогексана. Более того, в табл. 2 также показано, что добавление циклогексана ускоряет пиролиз бензола и это ускорение становится более значительным с увеличением количества циклогексана. При добавлении бензола степень превращения собственно циклогексана снижается.

Как показано на рис. 2, профиль изменения выхода газообразных продуктов аналогичен про-

филю изменения степени превращения при увеличении температуры пиролиза, хотя превращение при крекинге имеет, очевидно, более высокие значения за счет значительного количества жидкого остатка, производимого в процессе термического крекинга. Кроме того, необходимо упомянуть, что выход газообразного продукта для чистого бензола чрезвычайно мал, а добавление циклогексана может чрезвычайно увеличить образование газообразных продуктов. Это, возможно, происходит потому, что основная исходная реакция крекинга бензола представляет собой отщепление атома Н с образованием фенильного



**Рис. 2.** Выход газообразных продуктов для топлив, подвергшихся термическому крекингу, в каждой серии эксперимента.

**Таблица 2.** Степень конверсии топлив и отдельных компонентов в каждом цикле эксперимента

Номер серии эксперимента	720°C			750°C			780°C		
	$X_{\text{топл}}$	$X_{\text{ц}}$	$X_{\text{б}}$	$X_{\text{топл}}$	$X_{\text{ц}}$	$X_{\text{б}}$	$X_{\text{топл}}$	$X_{\text{ц}}$	$X_{\text{б}}$
1	—	92.5%	—	—	98.7%	—	—	100%	—
2	—	—	43.0%	—	—	57.6%	—	—	72.4%
3	59.5%	69.1%	49.9%	76.2%	87.8%	64.5%	86.3%	95.2%	77.3%
4	74.8%	78.5%	63.7%	85.3%	89.2%	73.5%	92.8%	97.2%	79.6%
5	45.6%	51.4%	43.6%	65.9%	84.9%	59.6%	80.3%	95.7%	75.1%

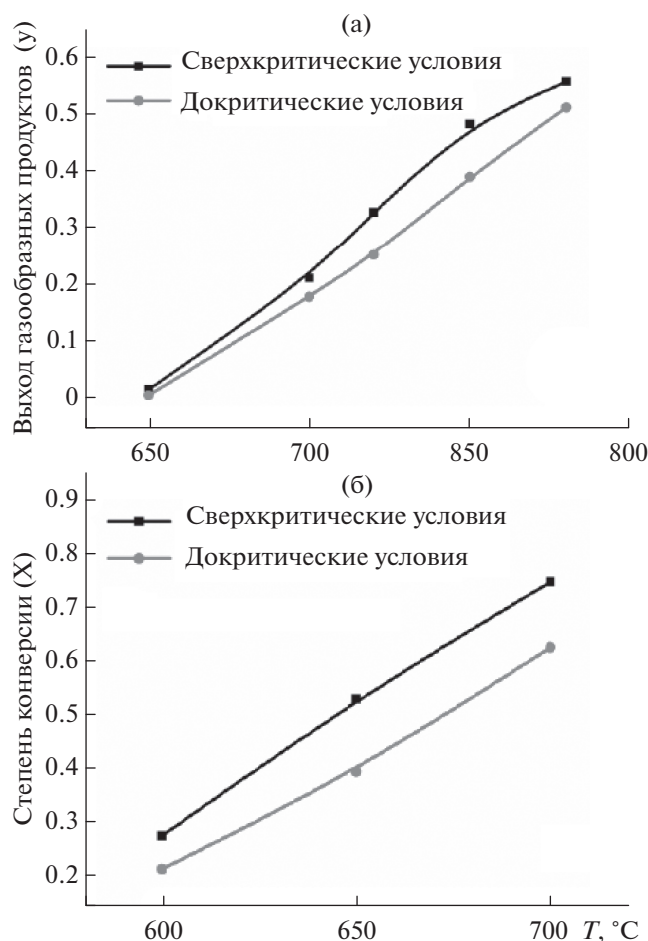
радикала, а не реакцию открытия кольца с образованием небольших молекул газообразных продуктов.

На рис. 3 показаны различия между результатами пиролиза циклогексана, полученными в сверхкритических и докритических условиях. Из

рисунка видно, что как выход газа [8], так и степень превращения [9] при крекинге циклогексана в сверхкритических условиях очевидно выше, чем в докритических. Это явление можно объяснить большим временем присутствия в реакторе и более высокой вероятностью молекулярных столкновений в сверхкритических условиях. В то же время, между результатами пиролиза бензола при сверхкритическом и докритическом давлении наблюдаются лишь минимальные отличия за счет малой активности бензола в процессе термического распада при рассматриваемой температуре эксперимента.

**Анализ газообразных продуктов.** На рис. 4а показано распределение основных газообразных продуктов при крекинге бензола. Из рисунка видно, что основными газообразными продуктами в этом процессе являются водород, метан, этан и бутан. При этом выход бутана первоначально велик, а затем резко снижается с ростом температуры, а выходы водорода, метана и этана растут с ростом температуры, особенно значительно растет выход водорода. Учитывая чрезвычайно низкий выход газообразных продуктов при крекинге бензола, абсолютные количества газообразных продуктов весьма невелики, что в некоторой степени подтверждает гипотезу о протекании пиролиза бензола как реакции отщепления атома Н, а реакция раскрытия кольца едва ли имеет место при температурах эксперимента.

На рис. 4б показано распределение основных газообразных продуктов при крекинге циклогексана. Из рисунка видно, что основные газообразные продукты в этом процессе — этан, этилен, метан и пропилен, а величины их выхода остаются практически постоянными при изменении температуры, что указывает на то, что основными процессами при термическом крекинге циклогексана могут быть реакции отщепления атома Н, реакции разрыва С–С-связи и β-разрыв.



**Рис. 3.** Результаты пиролиза циклогексана в сверхкритических и докритических условиях: (а) выход газообразных продуктов, (б) степень конверсии.

Как показано на рис. 4в, основные газообразные продукты смешанного топлива аналогичны продуктам, полученным для чистого циклогексана за счет весьма незначительного образования газообразных продуктов при крекинге бензола в процессе реакции раскрытия кольца, что указывает на то, что добавление циклогексана, несмотря на очевидное улучшение степени превращения, не ускоряет реакцию раскрытия кольца при пиролизе бензола, приводящую к образованию малых молекул газообразных продуктов.

**Анализ жидких продуктов.** В табл. 3 показан детальный состав жидких продуктов, полученных при крекинге топлива. Видно, что жидкие продукты пиролиза бензола практически полностью представляют собой ароматические соединения, такие как дифенил, терфенил, антрацен, пирен и т.п. Другие ароматические соединения образуются лишь в опытах серии 1. В этом случае были обнаружены ( в мас. %): 1-пропенил 2-метилбензол (1,13), 2-бутилбензол (0,34), 2-этинил-1,4-диметилбензол (0,56), 1-метиленден (3,67), диалин (0,85), нафталин (3,72), тетралин (0,45), 1,3-диметиленден (1,29), метилнафталин (1,51), диметилнафталин (3,53), дифенил (0,97), этилнафталин (0,48), аценафталин (0,21), фенален (0,25), флуорен (1,01), 4-метилфлуорен (1,74), фенантрен (0,80), 4-метилфенантрен (0,15), пирен (0,26). Жидкие продукты крекинга циклогексана имеют значительно более сложный состав и представляют собой в основном олефины, циклоалканы, циклоолефины и ароматические соединения.

Как показано на рис. 5, выход олефинов, циклоалканов и циклоолефинов снижается с уменьшением доли циклогексана в составе сырья при добавлении бензола, в то время как доля ароматических продуктов растет с ростом доли бензола в смеси. Это означает, что добавление бензола к смеси может увеличить образование ароматических соединений при пиролизе циклогексана.

Кроме того, обнаружено, что добавление циклогексана приводит к усложнению состава жидких продуктов для смешанного топлива, что иллюстрируется образованием некоторых новых ароматических соединений, таких как 2-метилдифенил, 4-этилдифенил, 3,3'-диметилдифенил и т.д. Эти новые пути реакции могут обоснованно увеличить дальнейшее превращение фенильных радикалов, образующихся при первичном пиролизе бензола, увеличивая, таким образом, степень превращения бензола при крекинге смешанных топливных смесей. В противоположность, степень превращения при крекинге циклогексана в составе сложных топлив явно уменьшается при добавлении бензола

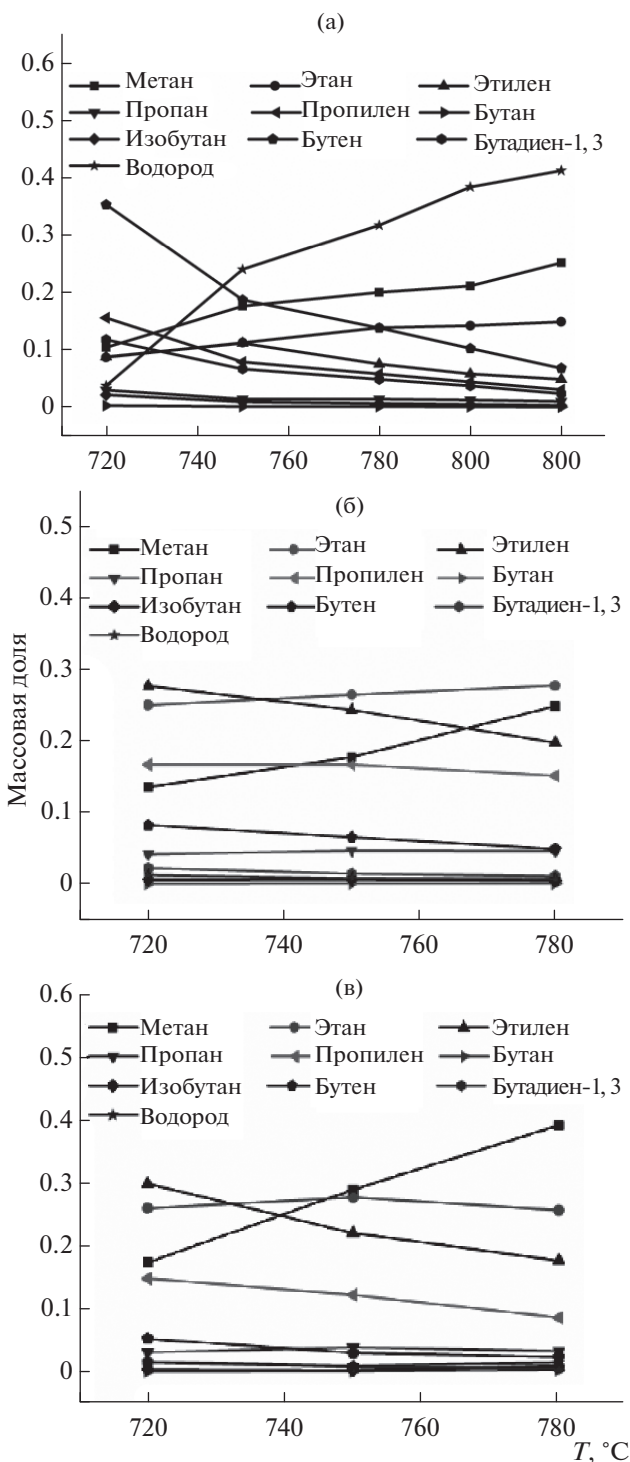


Рис. 4. Основной химический состав газообразных продуктов, образующихся при термическом крекинге топлив: (а) – чистый бензол; (б) – чистый циклогексан; (в) – смешанное топливо в серии экспериментов 3.

из-за малой активности бензола в процессе пиролиза, которая может приводить к относительно низким концентрациям свободных радикалов, что, в

Таблица 3. Детальный состав жидких продуктов в различных сериях экспериментов при 750°C

Серия 1		Серия 2		Серия 3	
соединение	мас. %	соединение	мас. %	соединение	мас. %
Циклопропан	0.48	Метилциклогексан	0.47	Циклопентан	0.32
1,2-Диметилциклопропан	1.12	Толуол	0.64	Метилциклопентан	1.05
Циклопентан	0.44	Этилбензол	0.24	Метилциклогексан	0.44
Метилциклопентан	2.45	Диметилбензол	0.26	Пентен-1	0.38
1-Метилэтинилциклопропан	1.45	Триметилбензол	0.26	Пентадиен-1,3	0.22
Метилциклогексан	0.57	Дифенил	85.7	Гексен-1	0.68
Циклогептан	0.16	Терфенил	6.36	Гексадиен-1,4	0.41
Этилциклогексан	0.63	Антрацен	3.98	Циклопентадиен	0.31
Пропилциклогексан	0.25	Пирен	2.02	5-Метилциклопентадиен-1,3	0.19
2-Метилпропен-1	2.58	—	—	Циклогексадиен-1,3	0.14
Пентен-1	1.12	—	—	1-Метилциклопентен	0.46
Пентадиен-1,3	0.99	—	—	Циклогексен	1.42
Гексен-1	0.88	—	—	4-Метилциклогексен	0.18
Гексадиен-1,4	0.26	—	—	1-Метилциклогексадиен-2,4	0.11
Гексен-3	0.91	—	—	Толуол	24.68
2-Метилпентадиен-1,4	3.52	—	—	Этилбензол	11.78
Гептен-1	0.48	—	—	Диметилбензол	4.36
Гептатриен-1,3,5	0.41	—	—	Пропилбензол	1.86
Циклопентадиен-1,3	1.44	—	—	Стирол	5.85
Циклопентен	1.62	—	—	1-Этил-2-метилбензол	1.42
1-Метилциклопентен	1.44	—	—	1-Метилстирол	0.24
1-Метилциклопентадиен-1,3	1.46	—	—	1-Циклопропилбензол	2.17
Циклогексадиен-1,3	1.21	—	—	1-Этенил-2-метилбензол	0.31
4,4-Диметилциклопентен	0.26	—	—	Индан	0.94
4-Метилциклогексен	0.86	—	—	Инден	2.57
1-Метилциклогексадиен-1,4	0.48	—	—	Бутилбензол	0.43
3-Этилциклопентен	0.19	—	—	2-Бутенилбензол	0.55
1-Этилциклогексен	0.41	—	—	2-Метил-1-пропенилбензол	0.25
Бензол	11.16	—	—	Диалин	1.28
Толуол	12.44	—	—	2-Метилинден	0.48
Этилбензол	3.52	—	—	Нафталин	11.92
Диметилбензол	7.84	—	—	Метилнафталин	3.09
Пропилбензол	1.95	—	—	Дифенил	14.79
1-Этил-2-метилбензол	2.09	—	—	Аценафтилен	0.83
Винилтолуол	0.32	—	—	2-Метилдифенил	0.46
Стирол	0.31	—	—	4-Этилдифенил	0.31
1-Этенил-3-метилбензол	2.31	—	—	3,3'-Диметилдифенил	0.40
Пропенилбензол	1.61	—	—	Флуорен	0.60
Индан	1.10	—	—	Стильбен	0.44
Инден	2.85	—	—	Фенантрен	1.12
Бутилбензол	0.57	—	—	2-Фенилнафталин	0.55

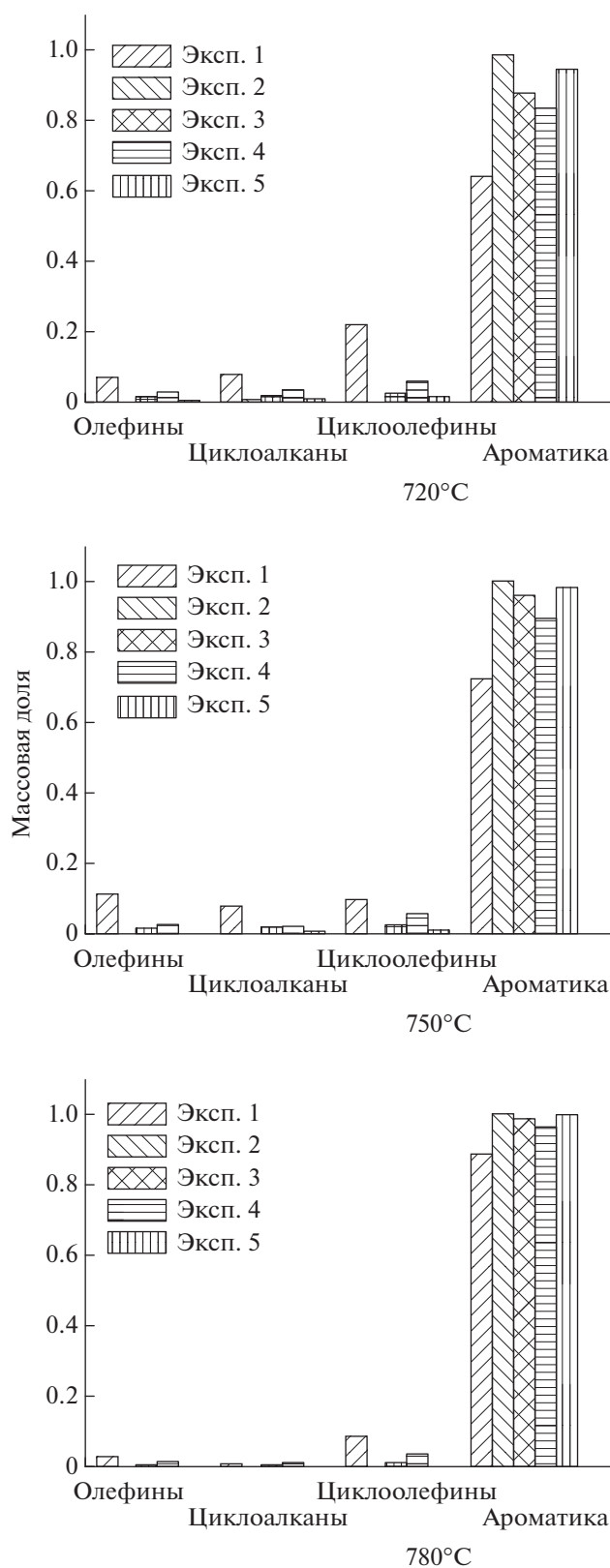


Рис. 5. Основной химический состав жидких продуктов, образующихся при термическом крекинге топлив при разных температурах.

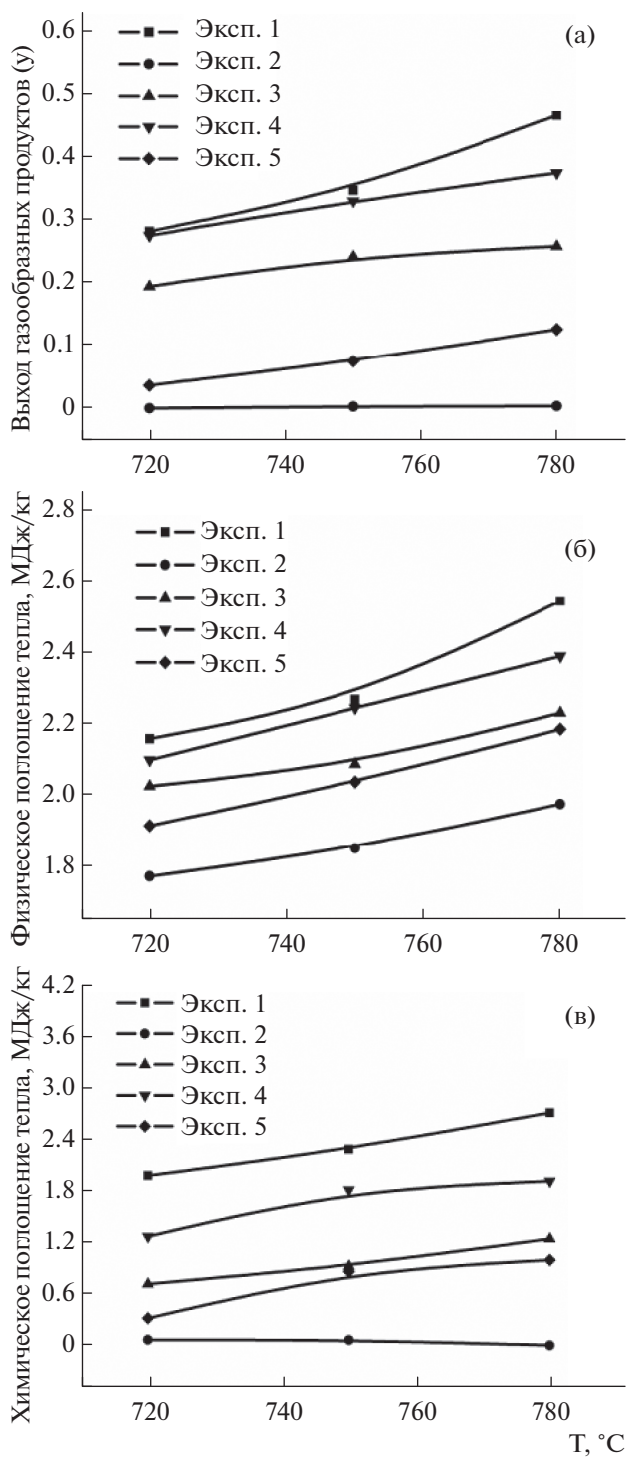


Рис. 6. Результаты кинетического моделирования пиролиза смешанных топлив для (а) выхода газообразных продуктов; (б) физического поглощения тепла; (в) химического поглощения тепла.

свою очередь, может ослабить термический крекинг циклогексана в условиях эксперимента.

**Моделирование пиролиза смешанного топлива.**  
Для осуществления теоретического анализа пове-

дения смешанного топлива в процессе термического крекинга, а также для оценки теплопоглощения смешанных топлив, было проведено моделирование механизма реакции путем объединения детального кинетического механизма пиролиза бензола [10] и кинетической модели пиролиза циклогексана [11]; затем этот полученный механизм реакции был использован для проведения кинетического моделирования по программе Chemkin [12]. Моделирование проводили для реактора идеально вытеснения при постоянном давлении 5.5 МПа и постоянных температурах 720, 750 и 780°C. Остальные условия моделирования соответствуют экспериментальным.

Как показано на рис. 6, тенденции изменения выхода газообразных продуктов для моделирования в целом согласуются с экспериментальными результатами: чистый бензол в условиях моделирования практически не распадается с образованием газообразных продуктов, в то время как выход газообразных продуктов при пиролизе циклогексана значительно выше, чем при крекинге бензола. Кроме того, выход газообразных продуктов для смешанных топлив снижается с увеличением количества бензола в смеси.

На рис. 6б и 6в показаны результаты моделирования тепловых потерь в результате физического и химического процессов для топлив, подвергшихся крекингу, которые демонстрируют, что как физические, так и химические тепловые потери для циклогексана очевидно выше, чем для бензола, а добавление циклогексана оказывает столь значительное влияние, что может приводить к величинам поглощения тепла для смешанных топлив, близким к таковым для чистого циклогексана. Кроме того, поглощение тепла в ходе эндотермических химических реакций может составлять до 50% общего потребления тепла при пиролизе циклогексана при температурах выше 720°C, в то время как большая часть поглощенного тепла при крекинге бензола приходится на физические процессы в связи с малой активностью бензола в процессе термического крекинга, что согласуется с экспериментальными результатами по величинам степени превращения и выхода газообразных продуктов пиролиза в тех же условиях.

В поточном трубчатом реакторе при сверхкритических давлениях был исследован пиролиз смеси

циклогексана и бензола. Показано, что циклогексан значительно легче подвергается термическому крекингу, чем бензол; при этом добавка циклогексана значительно ускоряет пиролиз бензола, в то время как термический крекинг самого циклогексана затрудняется в присутствии бензола.

Моделирование смешанных топлив в целом согласуется с экспериментальными данными и указывает на то, что химические тепловые потери в случае циклогексана могут составлять до 50% общего поглощения тепла, в то время как для крекинга бензола большая часть тепловых потерь приходится на физические процессы за счет его неактивности в процессе термического крекинга в условиях моделирования.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование было поддержано Национальным фондом естественных наук Китая (91441132) и Программой поддержки талантов нового века Министерства образования Китая (NCET-13-0398).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DeWitt M.J., Edwards T., Shafer L., Brooks D., Striebich R., Bagley S.P. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 10434.
2. Edwards T. // *J. Propul. Power.* 2003. V. 19. P. 1089.
3. Westbrook C.K. // *Global Climate and Energy Project.* Stanford University. 2005. June 13–16.
4. Billaud F., Duret M., Elyahyaoui K., Baronnet F. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. V. 30. P. 1469.
5. Kiefer J.H., Gupte K.S., Harding L.B., Klippenstein S.J. // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 13570.
6. Narayanaswamy K., Blanquart G., Pitsch H. // *Combust. Flame.* 2010. V. 157. P. 1879.
7. Wang H. // *Proc. Combust.* 2011. Inst. 33. P. 41.
8. Hu S.W. // *Master Dissertation.* Dept. of Chem. Engineering. Sichuan Univ. Chengdu, P.R. China. June 2015.
9. Zhao Y.X., Shen B., Wei F. // *J. of Natural Gas Chemistry.* 2011. V. 20. P. 507.
10. Saggese C., Frassoldati A., Cuoci A., Faravelli T., Ranzi E. // *Combust. Flame.* 2013. V. 160. P. 168.
11. Wang Z.D., Cheng Z.J., Yuan W.H., Cai J.H., Zhang L.D., Zhang F., Qi J. // *Wang. Combust. Flame.* 2012. V. 3159. P. 2243.
12. CHEMKIN-PRO 15092, Reaction Design, CHEMKIN-PRO 15092, San Diego, CA, 2009.