

УДК 665.642+547.217.4+620.113.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА *n*-ДЕКАНА ПРИ ДАВЛЕНИИ ВЫШЕ КРИТИЧЕСКОГО С ПОМОЩЬЮ РАЗРАБОТАННОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МЕТОДА ОТБОРА ПРОБ ОНЛАЙН

© 2020 г. Tianhao Zhang<sup>1</sup>, Yu Chen<sup>1</sup>, Penghao Liu<sup>1</sup>,  
Lingxiao Zhou<sup>1</sup>, Quan Zhu<sup>1, \*</sup>, Jianli Wang<sup>2</sup>, Xiangyuan Li<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610065 P. R. China

<sup>2</sup>College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu Sichuan, 610064 P. R. China

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

Поступила в редакцию 15.04.2018 г.

После доработки 07.07.2018 г.

Принята к публикации 06.09.2019 г.

В данной работе была проведена реакция термического крекинга *n*-декана при давлении выше критического. Для всестороннего исследования термического крекинга был разработан метод отбора проб онлайн, основанный на непосредственном охлаждении крекируемого топлива при высокой температуре. Результаты показывают, что новый метод может быть эффективным для предотвращения крекинга сырья, протекающего в теплообменнике. Следовательно, при использовании этого нового метода наблюдался меньший выход газообразных продуктов и конверсии сырья в сравнении с обычным автономным методом отбора пробы. Кроме того, были определены и детально проанализированы состав и распределение продуктов реакции. Согласно нашему новому методу, в газовых продуктах наблюдалось большее количество алканов и водорода, в то время как олефинов было меньше. Для жидких продуктов при использовании обоих методов получен схожий состав и распределение продуктов за исключением ароматических углеводородов, количество которых значительно снижается при использовании нового метода. Таким образом, разработанный метод позволяет получать точные значения выхода и состава продуктов с небольшим влиянием на процесс термического крекинга.

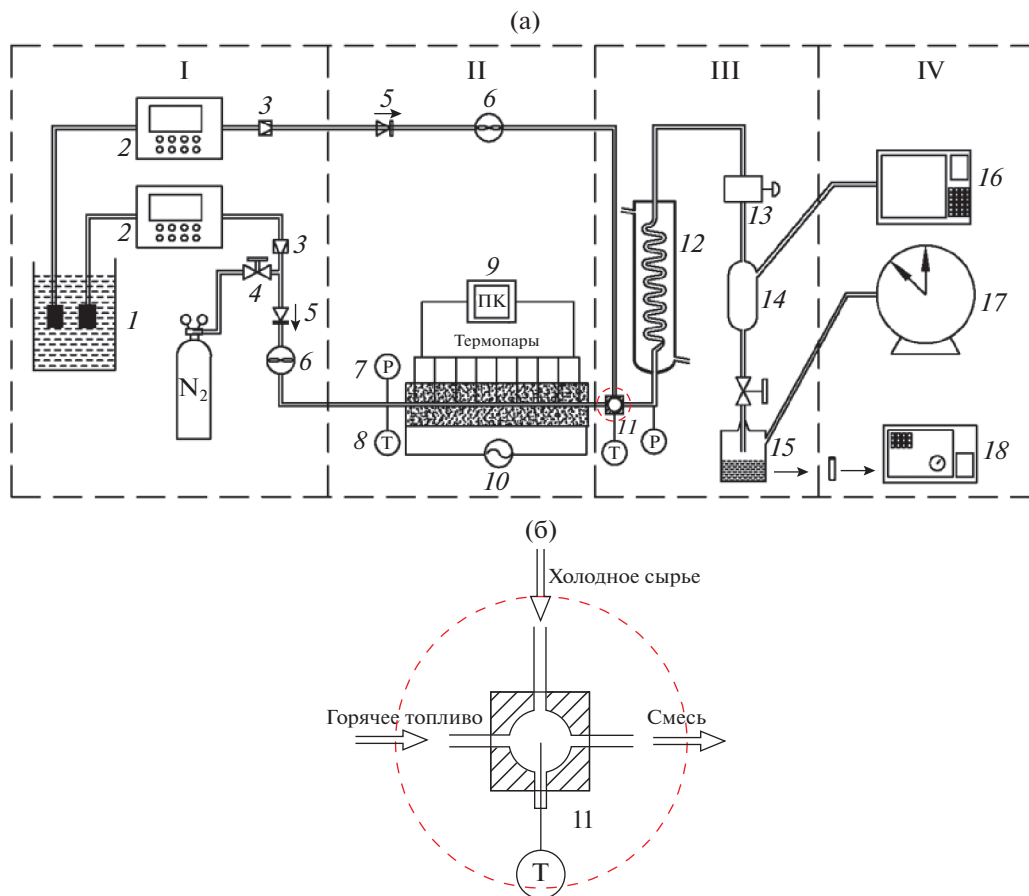
**Ключевые слова:** термический крекинг, *n*-декан, онлайн отбор проб, состав и распределение продуктов

**DOI:** 10.31857/S0028242120010177

В настоящее время в связи с быстрым развитием науки и техники в аэрокосмической области скорость воздушного транспорта становится все больше и больше, из-за чего возникает проблема тепловой нагрузки [1–3]. В связи с данным обстоятельством в качестве эффективного метода управления тепловыми потоками был предложен проект регенеративного охлаждения. В этом методе эндотермические углеводородные топлива (ЭУТ) выступают не только в роли компонента топлива для обеспечения тяги, но и в качестве хладагента для поглощения избыточного тепла [4, 5]. В ходе данного процесса топливо может достигать высоких температур, вплоть до 1000 К, и неминуемо подвергаться целому ряду реакций крекинга [6, 7]. Таким образом, изучение термического пиролиза ЭУТ в сверхкритических условиях имеет большое значение.

*n*-Декан широко используют и изучают в качестве модельного компонента сложной смеси ре-

активного топлива [8, 9]. Liu P. и соавторы исследовали термический крекинг *n*-декана в микроканалах с помощью как экспериментального, так и численного методов [10]. Zhou H. и Wang Y. экспериментально изучили термический пиролиз *n*-декана и создали модель общего механизма реакции [11, 12]. Однако экспериментальный метод до сих пор всегда заключался в автономном сборе и анализе продуктов, которые протекали не только через трубку электронагревателя, но также через теплообменник с водяным охлаждением. Соответственно влияние последовательных реакций крекинга, протекающих в теплообменнике, ошибочно игнорировалось. В этом случае степень превращения будет завышена, а распределение продуктов – изменено. Для всестороннего понимания термического крекинга и устранения вмешательства должен быть создан новый экспериментальный метод онлайн отбора проб.



**Рис. 1.** Экспериментальный аппарат с онлайн отбором пробы (а). Принципиальная схема полости смешения (б). I. Система подачи. II. Реакционная зона. III. Система охлаждения. IV. Система отбора и анализа пробы. 1 – топливный бак; 2 – поршневой насос; 3 – фильтр; 4 – игольчатый вентиль; 5 – обратный клапан; 6 – массовый расходомер; 7 – манометр; 8 – термопара; 9 – компьютер; 10 – сеть переменного тока; 11 – полость смешения; 12 – водяной холодильник; 13 – регулятор давления “до себя”; 14 – газожидкостный сепаратор; 15 – приемник жидких продуктов; 16 – газовый хроматограф; 17 – газовый расходомер; 18 – ГХ-МС.

В данной работе была разработана новая экспериментальная концепция для исследования термического крекинга *n*-декана. Для ограничения последующих реакций крекинга путем охлаждения крекируемых продуктов до температур, ниже чем температура реакции ( $\sim 773$  К), было использовано холодное сырье (*n*-декан). Надежность и воспроизводимость онлайн метода были экспериментально доказаны. Кроме того, было изучено влияние массовой скорости потока хладагента на термический крекинг. Основываясь на данном онлайн методе, были подробно изучены выход и распределение газовых продуктов при разных условиях. Данные результаты были сопоставлены с результатами, которые были получены при традиционном автономном экспериментальном методе отбора проб (автономный метод), а различия были проанализированы и обсуждены.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Экспериментальная установка.** На рис. 1а показана экспериментальная установка с онлайн отбором пробы. Устройство состоит из 4 частей: системы подачи, реакционной зоны, системы охлаждения и системы отбора и анализа пробы. В целях обеспечения отсутствия кислорода в системе путем полной продувки экспериментальной установки в течение 5 мин перед каждым экспериментом использовался азот.

В данной работе в качестве сырья был использован *n*-декан ( $T_K = 618$  К,  $P_K = 2.11$  МПа) [13]. В системе подачи топливо впрыскивалось в реактор в условиях сверхкритического давления при помощи насоса с постоянным расходом (P500, Dalian Elite Analytical Instruments Co. Ltd.). Для контроля постоянной скорости потока в реальном времени использовался массовый расходомер (CMF010M323, Emerson). Помимо того, была

смонтирована дополнительная линия с впрыском сырья для системы охлаждения.

Реакционная зона состоит из реактора, сделанного из нержавеющей стали марки GH3128, с внутренним диаметром 2 мм и толщиной стенки 0.5 мм. Для подключения реактора к электрическому нагревателю были использованы две медные клеммы. Сырье нагревалось переменным током со стабилизированной мощностью и напряжением, калиброванным с помощью прибора для калибровки мощности и тока (PW6001, НЮКИ). Для определения давления в системе был использован манометр (RoseMount-3051GP), а для контроля температуры крекируемого сырья на выходе из реактора применялись термопары К-типа.

После реактора горячие продукты крекинга поступали в систему охлаждения. Как показано на рис. 1б, мы творчески добавили смесительную полость в систему охлаждения. Как правило, при температуре ниже ~773 К реакции крекинга не протекают, поэтому крекируемое топливо первоначально охлаждалось непосредственным смешением с топливом-хладагентом. Затем был использован традиционный теплообменник с водой в качестве теплоносителя для дальнейшего охлаждения крекируемого сырья до комнатной температуры. Давление в системе снижали до атмосферного при прохождении топлива через регулятор давления “до себя”.

Для отбора и анализа пробы топлива использовался самодельный газожидкостной сепаратор. Газовые продукты собирали и закалывали в газовый хроматограф (ГХ, Perkin-Elmer, модель Clarus 680) для анализа химического состава. Через пробоотборный клапан производился отбор жидких продуктов, а затем их взвешивание с помощью электрических весов с точностью до 0.0001 г. Состав жидких продуктов анализировался с помощью газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС, Perkin-Elmer, модель SQ8).

**Расчет выхода газообразных продуктов и степени превращения сырья.** Для традиционного автономного метода отбора выход газообразных продуктов может быть рассчитан по формуле:

$$\varphi = \frac{m_g}{m_g + m_l}, \quad (1)$$

где  $\varphi$  – выход газообразных продуктов,  $m_g$  и  $m_l$  – масса газообразных и жидких продуктов реакции соответственно.

При онлайн отборе необходимо вычесть количество топлива-хладагента, тогда количество жидких продуктов реакции может быть определено как:

$$m_l = m_{\text{online}} - m_c, \quad (2)$$

**Таблица 1.** Типичные условия проведения термического крекинга

Сырье	$P$ , МПа	$T$ , К	$L$ , см	$q_{m1}$ , г/с	$q_{m2}$ , г/с
<i>n</i> -Декан	3.0, 4.0	823–973	80	0.80, 1.20	0.80, 1.20

где  $m_{\text{online}}$  представляет полное количество жидких продуктов,  $m_c$  – количество хладагента,  $m_l$  – действительное количество жидких продуктов, используемое для расчета выхода газа.

В автономном методе степень превращения сырья может быть определена следующим образом:

$$\alpha = 1 - [y_{n\text{-decane}} (1 - \varphi)], \quad (3)$$

где  $\alpha$  – степень превращения и  $y_{n\text{-decane}}$  – массовая доля *n*-декана в составе жидких продуктов. Для онлайн метода действительное значение массовой доли *i*-того компонента (за исключением *n*-декана) и *n*-декана в составе жидких продуктов может быть рассчитано следующим образом:

$$y_{i,\text{GC-MS}} = \frac{y_{i,\text{GC-MS}} \left( \frac{q_{m1} + q_{m2} - \varphi}{q_{m1}} \right)}{1 - \varphi} \quad (4)$$

$$y_{n\text{-decane}} = \frac{y_{n\text{-decane,GC-MS}} \left( \frac{q_{m1} + q_{m2} - \varphi}{q_{m1}} \right) - \frac{q_{m2}}{q_{m1}}}{1 - \varphi}, \quad (5)$$

где  $y_i$  и  $y_{n\text{-decane}}$  – действительное значение массовой доли *i*-того компонента (за исключением *n*-декана) и *n*-декана в составе жидких продуктов соответственно,  $y_{i,\text{GC-MS}}$  и  $y_{n\text{-decane,GC-MS}}$  – массовая доля *i*-того компонента (за исключением *n*-декана) и *n*-декана в составе жидких продуктов определенные с помощью ГХ-МС соответственно,  $q_{m1}$  и  $q_{m2}$  – массовый расход сырья и хладагента соответственно,  $\varphi$  – выход газообразных продуктов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе был проведен термический крекинг *n*-декана в сверхкритических условиях с двумя методами отбора пробы – онлайн и автономным. Типичные условия проведения реакции термического крекинга показаны в табл. 1.

**Проверка новой экспериментальной методики.** Для проверки онлайн метода температура стенки реактора, температура потока продуктов на выходе из аппарата и выход газообразных продуктов сопоставлялись со значениями автономного метода. Помимо того, было детально изучено влияние массового расхода хладагента.

Сравнение температуры потока продуктов на выходе при онлайн и автономном отборе пробы показано в табл. 2. Видно, что при использовании онлайн метода температура на выходе может быть

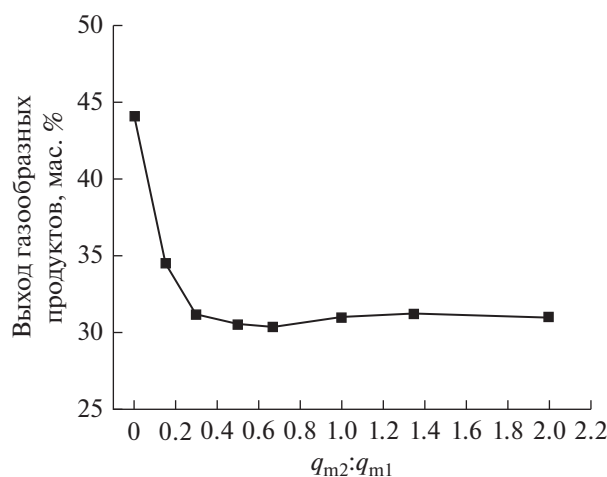
**Таблица 2.** Сравнение температуры потока продуктов на выходе из аппарата при онлайн и автономном методе отбора пробы ( $P = 3.0$  МПа,  $q_{m1} = q_{m2} = 0.80$  г/с)

№	Температура на выходе, К	
	автономный	онлайн
1	823	555
2	873	588
3	923	596
4	973	603

намного ниже температуры реакции. Таким образом, реакция крекинга может быть эффективно остановлена до того, как крекируемое сырье поступает в теплообменник с водяным охлаждением.

При сравнении температуры стенок реактора в этих двух методах оказалось, что при обоих методах температуры могут совпадать. Можно заключить, что топливо в обоих случаях подвергается одинаковому процессу и смешение с хладагентом мало влияет на реакцию термического крекинга в реакционном аппарате.

Для проверки онлайн метода были проведены повторные эксперименты. Результат показал, что выход газообразных продуктов, полученных с помощью онлайн метода, может быть хорошо воспроизводим при разной температуре на выходе из реактора. Таким образом, с предотвращением последовательных реакций крекинга выход газообразных продуктов, полученных с помощью онлайн метода, был на 37.5% ниже при 923 К и на 30% ниже при 973 К, чем выход, наблюдаемый при автономном отборе пробы.



**Рис. 2.** Изменение выхода газообразных продуктов при различном соотношении  $q_{m2}/q_{m1}$ .  $q_{m1}$  — массовый расход сырья;  $q_{m2}$  — массовый расход сырья в качестве хладагента.

На рис. 2 показано изменение выхода газообразных продуктов при разных соотношениях  $q_{m2}/q_{m1}$ . Можно заметить, что выход газообразных продуктов сначала резко снижается, а затем остается постоянным при достижении соотношения  $q_{m2}/q_{m1}$  выше 0.5. Соответственно, можно считать, что последовательные реакции крекинга полностью подавлены. Мы установили соотношение  $q_{m2}/q_{m1}$  равным 1.0 в данном исследовании для получения достоверных экспериментальных данных и упрощения расчета.

**Анализ состава и распределения продуктов.** На рис. 3а–3в показано распределение газообразных продуктов при онлайн и автономном методах отбора пробы. Можно заметить, что составы газообразных продуктов при онлайн и автономном методах отбора пробы почти одинаковые и в основном состоят из метана, этана, этилена, пропана, пропилена, бутенов, водорода и небольшого количества бутана и бутадиена-1,3. В онлайн методе наблюдаются большие количества метана и водорода с меньшим количеством этилена и пропилена. Остальные газообразные продукты, такие как этан, пропан и другие, наблюдаются в тех же количествах при обоих методах отбора. На рис. 3г показано суммарное количество алканов, олефинов и водорода. В общем, при отборе пробы методом онлайн было получено большее количество алканов и водорода с меньшим количеством олефинов.

На рис. 4а приведен выход газообразных продуктов термического крекинга при разных экспериментальных условиях с онлайн и автономным методами отбора пробы. Можно наблюдать, что из-за эффективного предотвращения последовательных реакций крекинга при онлайн методе отбора, выход газообразных продуктов примерно на 30% ниже, чем в случае автономного отбора пробы во всем диапазоне экспериментальных условиях. Кроме того, с увеличением давления время пребывания сырья в реакторе становится выше, что, безусловно, приводит к большему выходу газообразных продуктов. Напротив, больший массовый расход приведет к снижению времени пребывания, что, в свою очередь, приводит к меньшему выходу газообразных продуктов.

На рис. 4б приведена степень превращения реакции термического крекинга при онлайн и автономном методах отбора пробы. Как и в случае с выходом газообразных продуктов, степень превращения сырья при термическом крекинге с отбором пробы онлайн ниже почти на 25%, чем при автономном отборе пробы. Кроме того, также, как и выход газообразных продуктов, конверсия сырья возрастает при увеличении давления и снижается при увеличении массового расхода сырья.

В табл. 3 показаны характерные состав и массовое распределение жидких продуктов при он-

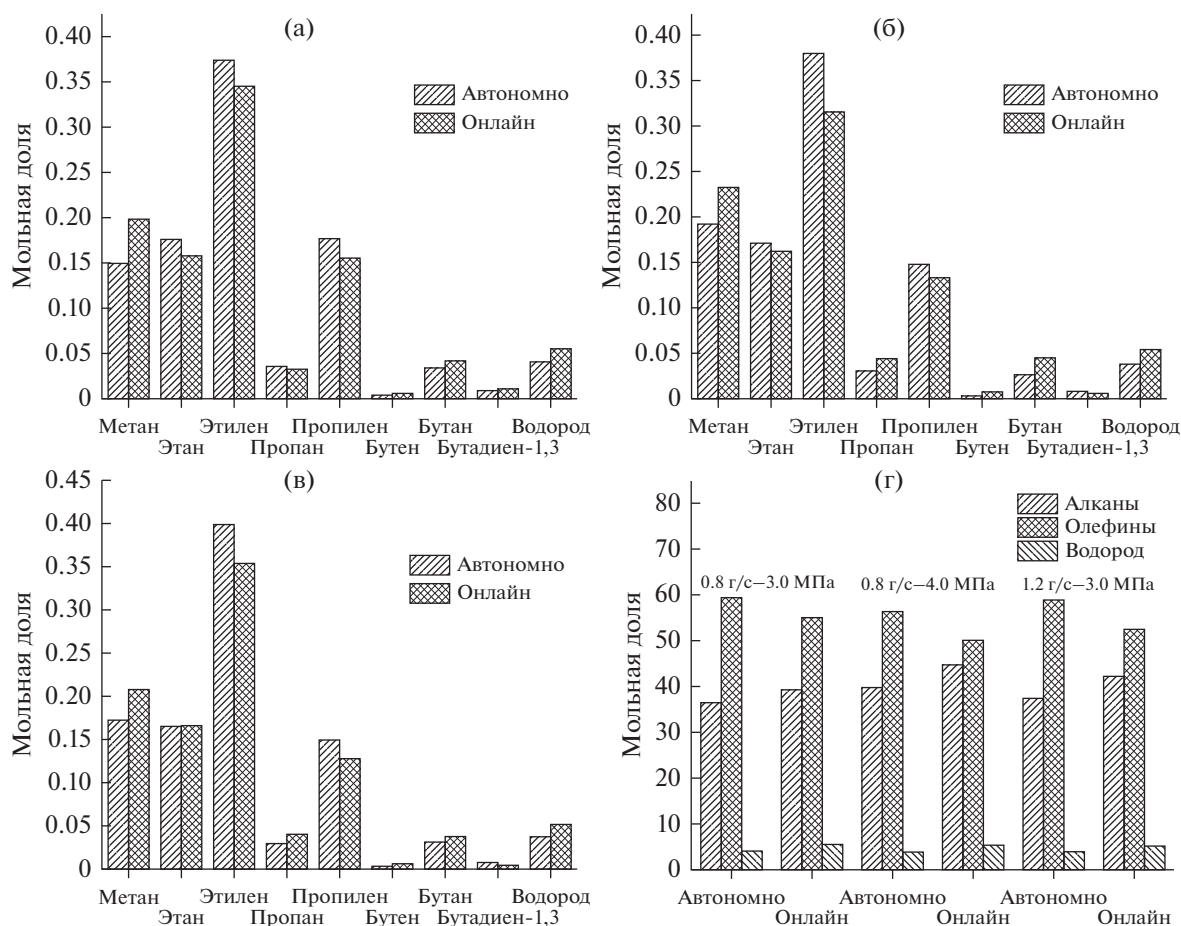


Рис. 3. Сравнение распределения газообразных продуктов при разных условиях: (а) 0.80 г/с, 3.0 МПа; (б) 0.80 г/с, 4.0 МПа; (в) 1.20 г/с, 3.0 МПа; (г) алканы, олефины и водород.

лайн и автономном методах отбора проб. Можно отметить, что состав жидких продуктов при использовании обоих методов практически одинаков и главным образом состоит из бутинов, олефинов  $C_5-C_{10}$ , бензола и толуола. Практически каждый жидкий продукт имеет одинаковую массовую долю при двух методах отбора пробы за исключением ароматических углеводородов (бензола и толуола), доля которых значительно снижается при онлайн методе отбора.

В общем, состав продуктов, включая газовую и жидкую фазы, получаемый при экспериментах с онлайн-отбором пробы, такой же, как и при автономном отборе пробы. Основные распределения продуктов, наблюдаемые двумя методами, также похожи, за исключением бензола и толуола. Можно предположить, что при отборе пробы онлайн методом последующие реакции крекинга предотвращаются, а влияние на реакцию крекинга, протекающую в трубчатом реакторе, минимально.

Итак, для всестороннего понимания реакции термического крекинга был разработан новый

онлайн метод отбора пробы, с помощью которого был подробно изучен крекинг *n*-декана.

Для предотвращения влияния последовательных реакций крекинга на результаты эксперимента прореагировавшее сырье было непосредственно перемешано с хладагентом в смесительной полости перед поступлением в водяной теплообменник. Результаты показывают, что температура потока продуктов может быть снижена до температур ниже  $\sim 773$  К, при которых реакции пиролиза в принципе не могут протекать. Кроме того, температура стенки вдоль реактора хорошо совпадает при онлайн и автономном методах отбора пробы, что доказывает тот факт, что топливо подвергается одинаковому воздействию в реакторе при экспериментах с этими двумя методами отбора пробы. С предотвращением последовательных реакций крекинга выход газообразных продуктов при отборе пробы онлайн был на 37.5% ниже при 923 К и на 30% ниже при 973 К, чем при автономном отборе пробы. С увеличением массового расхода хладагента, эффект охлаждения вначале резко возрастает, а затем остается почти по-

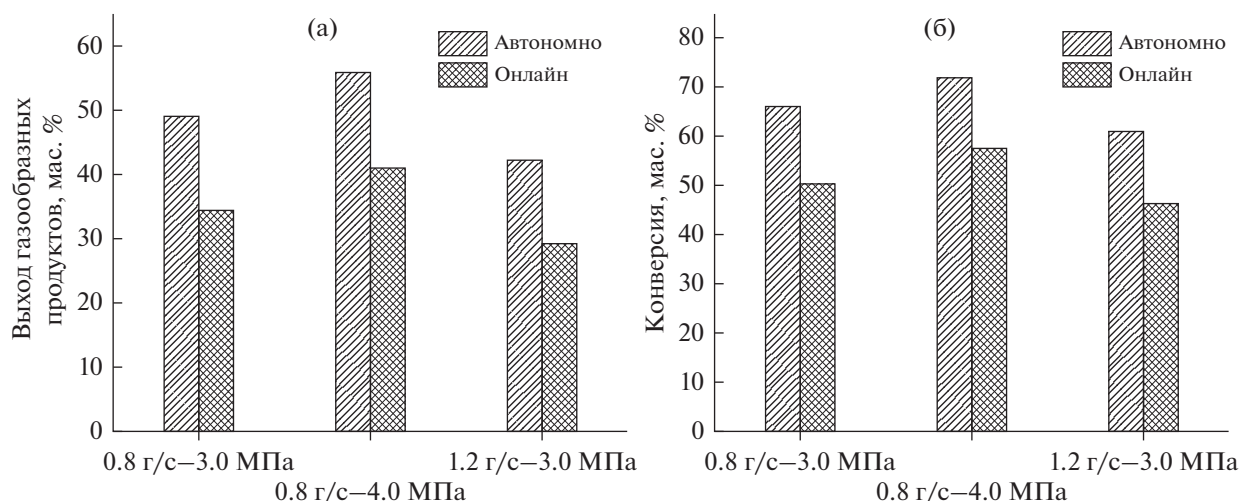


Рис. 4. Выход газообразных продуктов (а) и степень превращения *n*-декана при онлайн и автономном отборе проб при температуре 973 К (б).

стоянным, когда соотношение  $q_{m2}/q_{m1}$  имеет значение выше 0.5. Таким образом, мы устанавливаем соотношение  $q_{m2}/q_{m1}$  равным 1.0.

Для степени превращения и выхода газообразных продуктов, полученных онлайн методом, результаты имеют схожие с автономным методом закономерности: увеличение при повышении давления и снижение при повышении массового расхода. Состав продуктов, включая газовую и жидкую фазы, полученный онлайн и автономными методами, практически совпадает. В газовой фазе наблюдалось больше алканов и водорода, в то время как олефинов было относительно мень-

ше при нашем новом методе. Схожее распределение для жидких продуктов может наблюдаться в обоих методах, за исключением ароматических углеводородов, количество которых значительно снижается в онлайн методе. В основном, этот новый метод мало влияет на реакцию термического крекинга, происходящую в реакционном аппарате.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа была поддержана National Natural Science Foundation of China (грант № 91641121 и грант № 91441132).

Таблица 3. Распределение жидких продуктов при онлайн и автономном методах отбора пробы (973 К)

Наименование	Массовая доля, мас. %					
	3.0 МПа–0.80 г/с		4.0 МПа–0.80 г/с		3.0 МПа–1.20 г/с	
	автономно	онлайн	автономно	онлайн	автономно	онлайн
Бутины	0.54	0.40	0.69	0.63	0.52	0.40
Пентены	10.99	9.75	10.61	9.72	10.26	8.95
Гексены	7.25	5.50	7.64	6.37	7.40	5.25
Бензол	1.06	0.38	1.68	0.82	0.49	0.11
Гептены	6.48	4.75	7.42	5.38	7.00	4.59
Толуол	0.70	0.20	1.23	0.49	0.31	0.07
Октены	4.44	3.21	4.70	3.26	4.57	3.32
Нонены	1.88	1.37	2.00	1.39	2.01	1.49
Децены	0.15	0.11	0.17	0.12	0.16	0.10
Деканы	66.51	74.33	63.85	71.82	67.27	75.70

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что конфликт интересов отсутствует.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Tianhao Zhang*, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-3267-1146>

*Yu Chen*, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-7145-3873>

*Penghao Liu*, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-8719-1038>

*Lingxiao Zhou*, ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-3937-6032>

*Quan Zhu*, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-5280-0320>

*Jianli Wang*, ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-4289-843X>

*Xiangyuan Li*, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-4774-4651>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Song K.D., Choi S.H., Scotti S.J.* // *J. Propul. Power.* 2006. V. 22. P. 96.
2. *Huang H., Spadaccini L.J., Sobel D.R.* // *J. Eng. Gas Turbines Power.* 2004. V. 126. P. 284.
3. *Yang Y.Z., Yang J.L., Fang D.N.* // *Appl. Math. Mech. – Engl. Ed.* 2008. V. 29. P. 51.
4. *Daniau E., Bouchez M., Herbinet O., Marquaire P.-M., Gascoin N., Gillard P.* 13th AIAA/CIRA Hypersonic Conf. 2005. P. 16.
5. *Chen Y., Lei Z., Zhang T., Zhu Q., Bao Z., Zhang Q., Li X.* // *AIChE J.* 2018. V. 64. P. 2781.
6. *Zhao G., Song W., Zhang R.* // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2015. V. 84. P. 625.
7. *Edwards T.* // *J. Propul. Power.* 2003. V. 19. P. 1089.
8. *Zhou W.X., Jia Z.J., Qin J., Bao W., Yu B.* // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 243. P. 127.
9. *Jia Z.J., Huang H.Y., Zhou W.X., Qi F., Zeng M.R.* // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. P. 6019.
10. *Liu P., Zhou H., Gao X., Zhu Q., Wang J., Li X.* // *Pet. Sci. Technol.* 2016. V. 34. P. 555.
11. *Zhou H., Gao X., Liu P., Zhu Q., Wang J., Li X.* // *Appl. Therm. Eng.* 2017. V. 112. P. 403.
12. *Wang Y., Zhao Y., Liang C., Chen Y., Zhang Q., Li X.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2017. V. 128. P. 412.
13. NIST Chemistry WebBook; NIST Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology (NIST): Gaithersburg, MD, 2005; available at <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (Accessed June 2005).