

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ *n*-ДЕКАНА И ЦИКЛОГЕКСАНА

Ziduan Zhang^{1,2}, Lingxiao Zhou^{1,2}, Bo Wang^{1,2}, Xuejiao Chen³, Quan Zhu^{1,2,*}, Weiqiang Pang⁴

¹ School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610065 China

² Engineering Research Center of Combustion and Cooling for Aerospace Power, Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu, 610065 China

³ Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing, 100074 China

⁴ Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065 China

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

Поступила в редакцию 26 октября 2020 г.

После доработки 6 июня 2021 г.

Принята к публикации 28 января 2022 г.

Исследование характеристик термического крекинга и взаимодействия различных компонентов углеводородного топлива имеет большое значение для оптимизации рецептуры высокоэффективного углеводородного топлива. В данной работе изучался термический крекинг *n*-декана, циклогексана и их двухкомпонентной смеси в трубчатом реакторе при различных значениях температуры и давления. Газообразные и жидкие продукты были детально проанализированы с помощью различных методов газовой хроматографии. Основные газообразные продукты крекинга чистых *n*-декана и циклогексана похожи, а у основных жидких продуктов имеются определенные различия. В случае крекинга двухкомпонентной смеси общая степень превращения и выход газообразных продуктов оказались ниже теоретических значений. Степень превращения при крекинге *n*-декана в двухкомпонентной смеси ниже, чем чистого *n*-декана, а у циклогексана наблюдается противоположное изменение, причем этот эффект становится более очевидным по мере увеличения давления в реакции. Эти явления можно объяснить с помощью энергии диссоциации связи и механизма свободнорадикальной реакции. Давление влияет на путь свободнорадикальной реакции, при этом высокое давление в большей степени способствует протеканию бимолекулярной реакции переноса атома водорода, которая приводит к изменению состава продуктов. Основываясь на экспериментальных результатах, была выявлена закономерность взаимодействия *n*-декана и циклогексана.

Ключевые слова: термический крекинг, двухкомпонентная смесь, перенос атома водорода, β -элиминирование, свободные радикалы

DOI: 10.31857/S0028242122020071, **EDN:** ERQXUW

Конструкторы современных самолетов, скорость полета которых превышает 6 махов, в будущем могут столкнуться с проблемой чрезмерной тепловой нагрузки, действующей на камеру сгорания [1–2]. Для решения этой проблемы была предложена технология активного охлаждения, и ее применение привлекло пристальное внимание исследователей [3–9]. Эта технология, использует высокие характеристики поглощения тепла эндотермическим углеводородным топливом для пол-

ного охлаждения камеры сгорания. После того, как углеводородное топливо поглощает тепло, оно подвергается крекингу с образованием низкомолекулярных продуктов, имеющих более высокие характеристики сгорания.

Целый ряд исследователей провели множество экспериментов по изучению механизма пиролиза эндотермического углеводородного топлива (EHF) и распределения продуктов этой реакции. Rice и Kossiakoff [10] впервые предложили механизм

свободнорадикальной реакции крекинга углеводородов, а именно механизм Райса–Косякова (R–K). На основании этого Fabuss и др. [11] изучили влияние различных условий реакции на распределение продуктов и предложили механизм Fabuss, Smith и Satterfield (F–S–S). Механизмы R–K и F–S–S подходят для описания процесса пиролиза углеводородов при низком и высоком давлении, соответственно. Исходя из вышеупомянутых механизмов реакции, Zhou и др. [12–13] провели изучение механизма и поглощения энергии крекинга *n*-декана при сверхкритическом давлении и сравнили удельное теплотеплопоглощение *n*-декана при различных значениях давления. Yu и Eser [14] исследовали пиролиз *n*-алканов с разной длиной цепи при сверхкритическом давлении, а также изменение состава первичных и вторичных продуктов. Основываясь на исходном свободнорадикальном механизме, они обнаружили, что высокая температура и низкое давление более благоприятны для протекания при крекинге мономолекулярных радикальных реакций, таких как β-элиминирование, и приводит к увеличению содержания олефинов в продуктах реакции. Низкая температура и высокое давление более благоприятны для бимолекулярных радикальных реакций, таких как перенос атома водорода и присоединение радикалов, и приводит к увеличению содержания алканов в продуктах реакции. Liu и др. [15] изучали пиролиз ЕНФ при различных давлениях и предположили, что в реальном процессе пиролиза следует всесторонне учитывать как механизм R–K, так и механизм F–S–S. В то же время, с учетом потребностей практического применения, были установлены многие общие механизмы реакции крекинга углеводородного топлива, описывающие как саму реакцию, так и ее численное моделирование [16–22].

Однако, наибольшая часть представленных исследований пиролиза углеводородного топлива сосредоточена на отдельных соединениях, в то время как углеводородное топливо представляет собой смесь парафинов, циклоалканов и ароматических углеводородов. Для разработки и создания новых видов топлива необходимо понимать правила смешанного крекинга различных типов углеводородов. Поэтому внимание исследователей все больше привлекает изучение смешанного пиролиза как важного направления изучения пиролиза угле-

водородного топлива. Jiang и др. [23] исследовали термический крекинг смеси изододекана и *n*-додекана и обнаружили, что изододекан способствует крекингу *n*-додекана в их двухкомпонентной смеси. Yu и Eser [24] исследовали термический крекинг некоторых модельных двухкомпонентных смесей соединений – компонентов реактивного топлива, используемого в сверхкритических условиях, таких как *n*-додекан/*n*-бутилциклогексан, *n*-додекан/*n*-бутилбензол, *n*-додекан/*n*-декан и *n*-додекан/*n*-тетрадекан. Они обнаружили, что на степень превращения одного соединения при крекинге влияет присутствие второго соединения. Li и др. [25] исследовали термический крекинг экзо-тетрагидродициклопентадиена (JP-10), *изо*-октана и их двухкомпонентных смесей. Исследование показало, что присутствие *изо*-октана существенно ускоряет термический крекинг JP-10 благодаря уменьшению значений энтальпии диссоциации связей C–C в *изо*-октане. Zhou и др. [26] исследовали характеристики крекинга смеси циклогексана и бензола в сверхкритических условиях. Результаты исследования показали, что степень превращения бензола при крекинге может быть увеличена за счет добавления циклогексана.

Тем не менее, эффективность крекинга и взаимодействие между различными компонентами все еще недостаточно изучены. Также сложной проблемой является количественная оценка взаимодействия между различными компонентами смеси. Ранее используемые методы исследования и экспериментальные условия не соответствуют реальным условиям крекинга эндотермического углеводородного топлива в микроканале [27–28]. Современные исследования крекинга смесей алканов и циклоалканов также недостаточно систематизированы. Следовательно, необходимо систематически и тщательно исследовать взаимодействие между алканами и циклоалканами при различных значениях температуры и давления. *n*-Декан и циклогексан являются типичными представителями алканов и циклоалканов, соответственно, и закономерности взаимодействия между ними в условиях смешанного пиролиза могут в определенной степени отражать закономерности взаимодействия смесей алканов и циклоалканов в целом.

В данной работе исследовали термический крекинг *n*-декана, циклогексана и их двухкомпо-

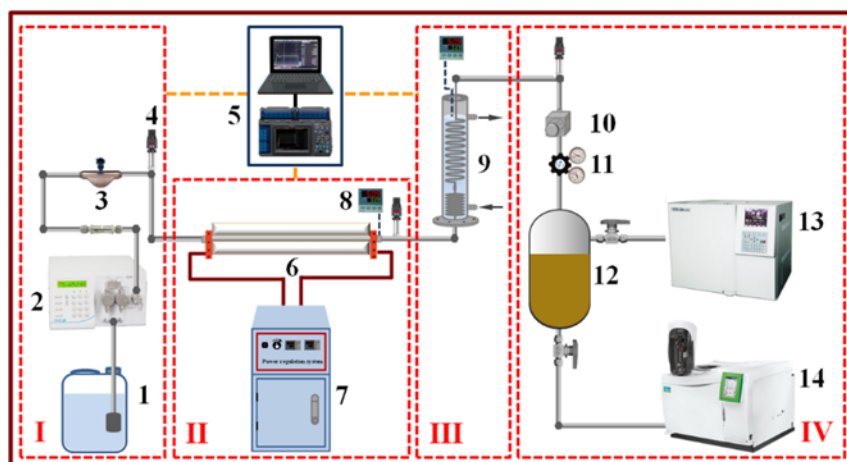


Рис. 1. Аппарат термического крекинга углеводородного топлива: 1 – нефтяной резервуар; 2 – насос постоянного расхода; 3 – массовый расходомер; 4 – датчик давления; 5 – система сбора данных; 6 – реакционная трубка; 7 – трансформатор; 8 – датчик температуры; 9 – холодильник; 10 – фильтр; 11 – обратный клапан; 12 – газожидкостной сепаратор; 13 – газовый хроматограф 1; 14 – газовый хроматограф 2. Установка состоит из частей I–IV.

нентной смеси в микроканале с использованием электрического нагрева. Степень превращения при крекинге и состав газообразных и жидких продуктов исследовали при различных значениях температуры и давления. Изменение состава газообразных и жидких продуктов в различных условиях реакции анализировали методом хроматографии. Также было исследовано влияние давления как на путь протекания свободнорадикальной реакции, так и на теплопоглощение. Была установлена закономерность взаимодействия между различными компонентами в процессе реакции смешанного крекинга и влияние давления на этот процесс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлена установка термического крекинга углеводородного топлива. Вся экспериментальная система состоит из четырех частей. Первая часть – система подачи топлива. *n*-Декан, циклогексан и их двухкомпонентная смесь закачиваются в трубчатый реактор с помощью насоса постоянного расхода (P500+, Elite). Массовый расходомер (CMF010M323, Emerson) отвечает за определение расхода реагентов в ходе всего эксперимента. Вторая часть – нагревательная система. В этой части реакционная трубка, выполненная из нержавеющей стали SS304 (наружный диаметр 3 мм, внутренний диаметр 2 мм), нагревается до

соответствующей температуры посредством электрического нагрева. На выходе трубчатого реактора находится термopара типа К ($\phi = 2$ мм), измеряющая температуру продуктов реакции крекинга углеводородного топлива. Заданное давление регулируется обратным клапаном на выходе из установки. Третья часть – система охлаждения, которая состоит из холодильника и охлаждающей воды. После завершения реакции термического крекинга разогретая реакционная смесь конденсируется и охлаждается до комнатной температуры. Четвертая часть – система сбора. Для отбора проб и анализа состава крекингового топлива используется газо-жидкостной сепаратор, обеспечивающий разделение газообразных и жидких продуктов. После разделения газообразные продукты собираются в газовый мешок, и его объем измеряется расходомером влажного газа. Жидкие продукты собираются в коническую колбу и взвешиваются на электронных весах. Затем газообразные и жидкие продукты подвергаются анализу на двух различных хроматографах, GC-2000III и Model Clarus 680, Perkin-Elmer, соответственно. Перед каждым экспериментом всю систему продувают азотом в течение 10 минут.

В данной работе использовалась реакционная трубка длиной 90 см, массовый расход – 0.8 г/с, температура крекинга – 550–700°C. Подробные условия реакции представлены в табл. 1.

Таблица 1. Рабочие условия термического крекинга топлива

Параметр	l , см	q_m , $\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$	P , МПа
<i>n</i> -Декан	90	0.8	1.5; 3; 4.5
Циклогексан	90	0.8	1.5; 3; 4.5
50% <i>n</i> -Декан/50% Циклогексан	90	0.8	1.5; 3; 4.5

Выход газа и степень превращения при крекинге определяли следующим образом:

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

$$x_{\text{fuel}} = \frac{m - \omega_1 m_1}{m}, \quad (2)$$

где m_g и m_l – масса газа и жидкого продукта, соответственно, m – масса реагирующего топлива, а ω_1 – массовая доля остаточного сырья в жидком продукте пиролиза.

Для двухкомпонентной смеси степень превращения при термическом крекинге определяется следующим образом:

$$x_{\text{fuel}} = \sum_i x_i \cdot w_i, \quad (3)$$

где x_i – степень превращения i -того компонента двухкомпонентной смеси, w_i – массовая доля i -того компонента двухкомпонентной смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термический крекинг *n*-декана

Показано, что выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге *n*-декана имеют одинаковую динамику с изменением температуры и давления (рис. 2), так, например, при постоянном давлении и выход продуктов, и степень превращения увеличиваются с повышением температуры. Поскольку реакция пиролиза углеводородного топлива является эндотермической, при непрерывном повышении температуры она развивается в направлении образования продуктов. Следовательно, чем выше температура, тем выше выход газообразных продуктов и степень превращения. Так, при давлении 3 и 4.5 МПа нагрев реакционной смеси выше 610°C вызывал резкое увеличение выхода газа, который достигал 40% при 4.5 МПа и 700°C. При давлении 1.5 МПа выход газа резко возрастал при нагреве выше 640°C и достигал максимума 18% при 700°C. Сравнение результатов при трех различных значениях давления показало, что при

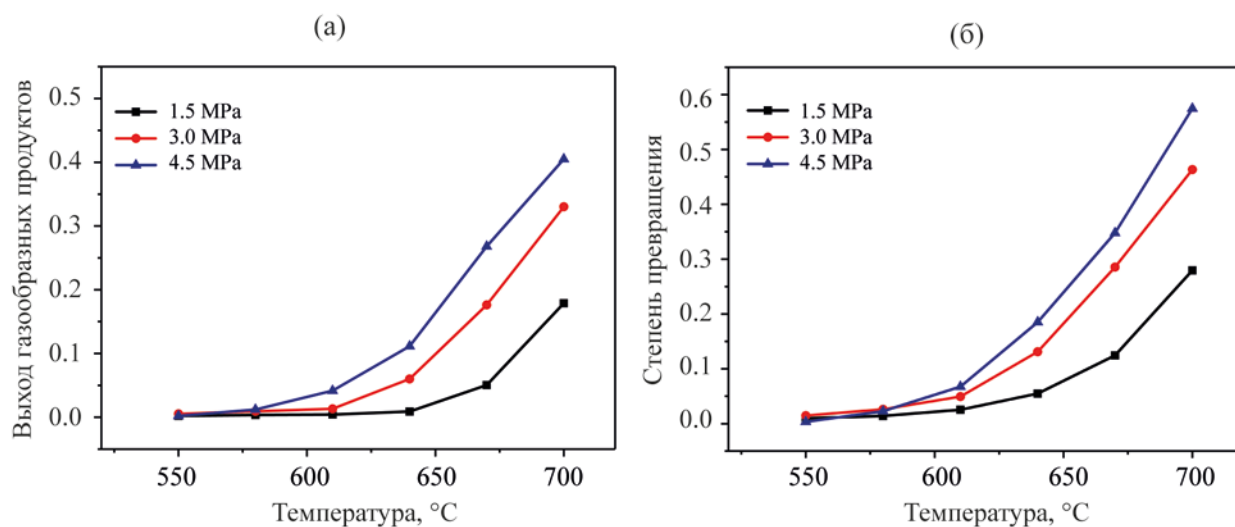


Рис. 2. Выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге *n*-декана: а – выход газообразных продуктов; б – степень превращения при крекинге.

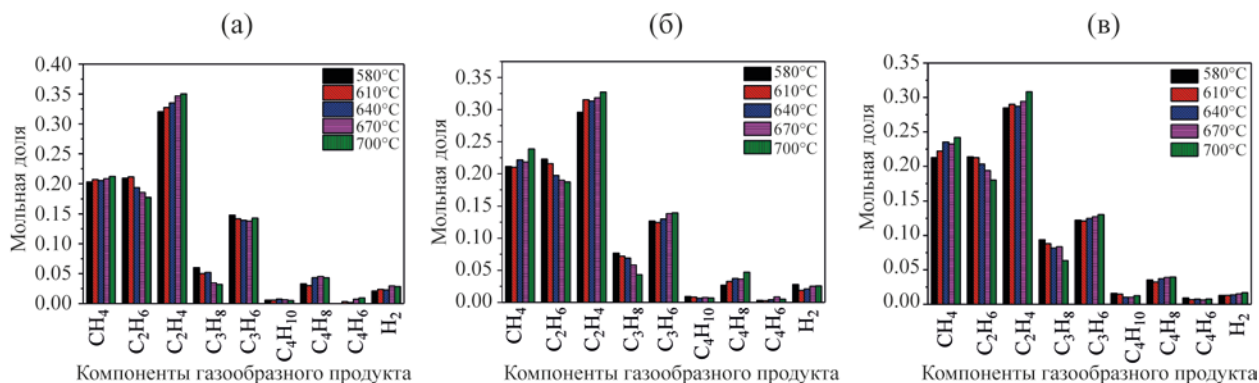


Рис. 3. Распределение газообразных продуктов термического крекинга *n*-декана в различных условиях: а – 1.5 МПа, б – 3.0 МПа, в – 4.5 МПа.

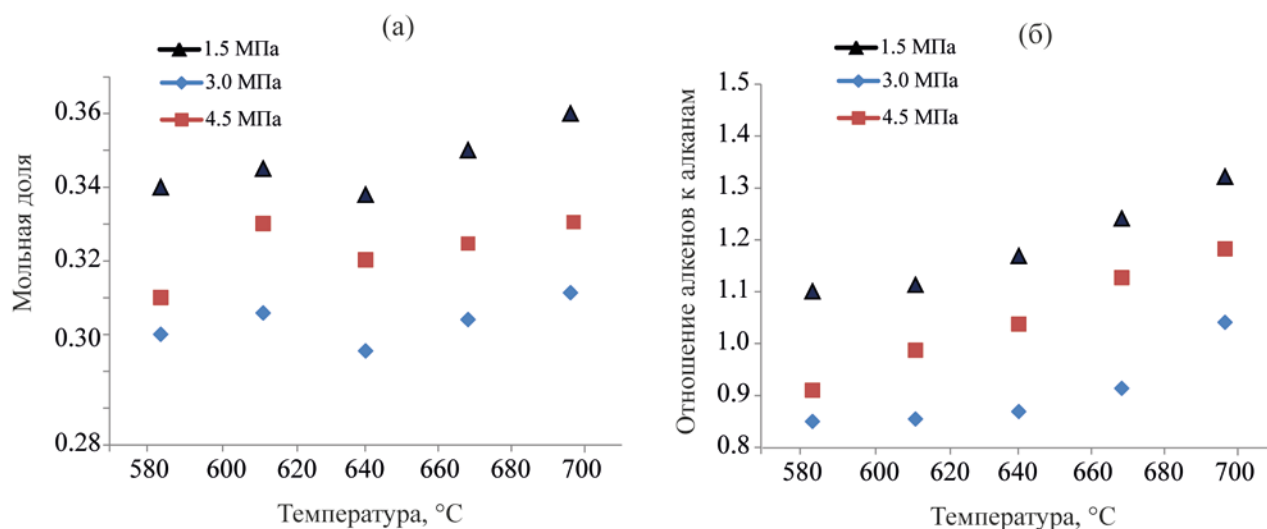


Рис. 4. Динамика изменения состава газообразных продуктов крекинга *n*-декана: а – мольная доля этилена в различных условиях, б – отношение алкенов к алканам.

одинаковой температуре пиролиза, чем выше давление, тем выше выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге. Причина этого явления заключается в том, что при одинаковых условиях повышение давления ведет к повышению плотности топлива в реакционной трубке, что, в свою очередь, приводит к снижению скорости течения жидкости и, следовательно, к увеличению продолжительности нахождения реакционной смеси в трубке. Таким образом, чем выше давление, тем выше соответствующий выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге.

Распределение газообразных продуктов реакции термического крекинга *n*-декана в различных

условиях показано на рис. 3. Основными продуктами являются метан, этан, этилен, пропан и пропилен, из которых самое высокое содержание приходится на этилен, за ним следуют метан и этан. Кроме того, содержание пропилена выше, чем пропана. Мольная доля этилена при высокой температуре выше, чем при низкой, а содержание этана в газообразном продукте уменьшается с повышением температуры. В наибольшем количестве обнаруживается этилен – типичное непредельное соединение, образующееся в результате реакции химического крекинга. Для сравнения динамики изменения содержания газообразных продуктов реакции при различных давлениях на рис. 4 приве-

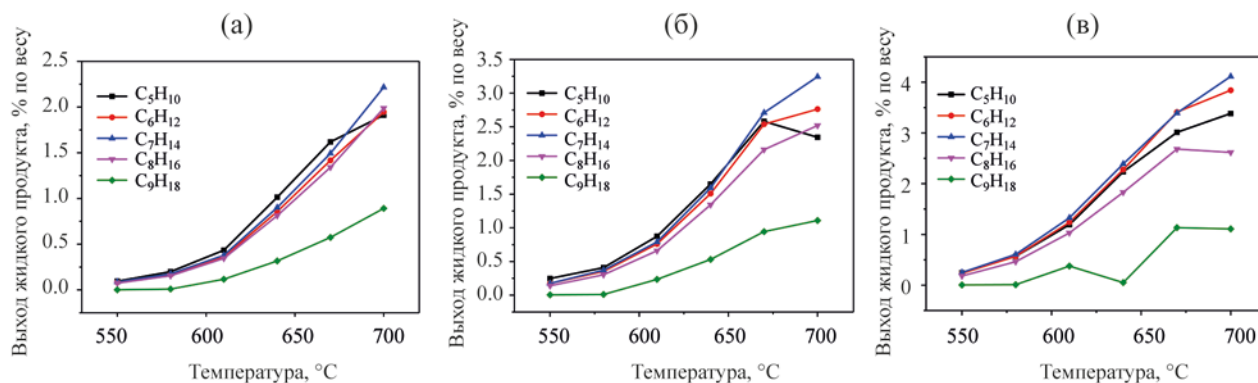


Рис. 5. Выход основных жидких продуктов крекинга *n*-декана при различных давлениях: а – 1.5 МПа, б – 3.0 МПа, в – 4.5 МПа.

дено изменение содержания этилена и отношения алкенов к алканам при различных давлениях. Как видно из рис. 4а, мольная доля этилена при давлении 1.5 МПа составляет около 35%, в то время как при 4.5 МПа это значение не превышает 32%. Повышение давления ведет к снижению содержания этилена. Как показано на рис. 4б, такая же динамика наблюдается для отношения алкенов к алканам. При каждом значении давления с повышением температуры отношение олефинов увеличивается. При температуре 700 °C отношение алкенов к алканам при трех различных давлениях достигало 1.34, 1.13 и 1.02, соответственно. А в субкритических условиях отношение алкенов к алканам оказалось выше, чем в сверхкритических.

Как видно из приведенных выше экспериментальных результатов, общее содержание алкенов в газообразных продуктах пиролиза *n*-декана увеличивается с повышением температуры. Это происходит из-за увеличения степени превращения при крекинге с повышением температуры, причем в данных условиях реакция β-элиминирования является более предпочтительной, чем при низкой температуре, поэтому пиролиз способствует повышению содержания алкенов. Также обнаружено, что повышение давления ведет к повышению содержания алканов в газообразных продуктах. Газообразные алканы и алкены образуются в результате реакций переноса атома водорода и β-элиминирования, соответственно, однако, при высоком давлении предпочтителен бимолекулярный перенос атома водорода, а не мономолекулярное β-элиминирование [12, 24]. Таким образом, в условиях вы-

сокого давления реакция протекает предпочтительно по бимолекулярному механизму переноса атома водорода и является преобладающей, что приводит к образованию большего количества алканов.

Выходы основных жидких продуктов термического крекинга *n*-декана представлены на рис. 5. Видно, что основными жидкими продуктами реакции являются алкены C₅–C₉, в том числе C₅H₁₀, C₆H₁₂, C₇H₁₄, C₈H₁₆ и C₉H₁₈. Выход продуктов увеличивается с увеличением температуры для каждого значения давления. Однако, при температуре выше 670 °C и давлении 3 или 4.5 МПа выход продуктов реакции увеличивается медленно или даже уменьшается. Продукты пиролиза, возможно, подвергаются вторичному пиролизу с более высокой степенью превращения при крекинге, что приводит к уменьшению количества первичных продуктов. Тем не менее, при давлении 1.5 МПа это явление практически не наблюдалось. Возможная причина состоит в том, что в условиях низкого давления степень пиролиза невысока, и вторичная реакция протекает реже или вообще не протекает. Таким образом, явления замедления темпов роста выхода или его снижения при давлении 1.5 МПа практически не наблюдается.

Теплопоглощение реакции крекинга *n*-декана в различных условиях показано на рис. 6. Теплопоглощение углеводородного топлива разделяют на две части: физическое и химическое. Химическое теплопоглощение происходит в основном в результате эндотермической реакции крекинга топлива. Когда температура ниже 580 °C, степень превращения при крекинге *n*-декана очень низкая, и преоб-

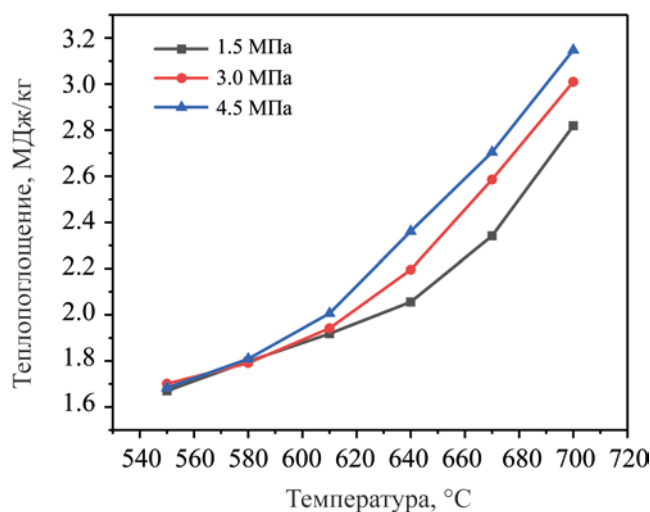


Рис. 6. Теплопоглощение крекинга *n*-декана в различных условиях.

ладающим является физическое теплопоглощение. Из рисунка видно, что разница в теплопоглощении при разных давлениях очень мала. Когда температура превышает 580°C, происходит постепенный крекинг *n*-декана, при этом начинает преобладать химическое теплопоглощение. Чем выше давление, тем выше степень превращения при крекинге, что приводит к более высокому теплопоглощению, как показано на рисунке.

Термический крекинг двухкомпонентной смеси

Изменение выхода газообразных продуктов и степени превращения при крекинге двухкомпонентной смеси в различных условиях показано на рис. 7. Динамика изменения выхода и степени превращения при крекинге согласуется с динамикой изменения для *n*-декана, при этом оба показателя увеличиваются с увеличением температуры и давления.

На рис. 8 показано сравнение состава газообразных продуктов реакции *n*-декана, циклогексана и их смеси при 700°C и 4.5 МПа. Видно, что распределение газообразных продуктов крекинга *n*-декана и циклогексана существенно отличается. Содержание метана в продуктах пиролиза *n*-декана выше, чем в продуктах пиролиза циклогексана при тех же условиях. Это связано с тем, что в процессе крекинга *n*-декана образуется больше метильных радикалов, чем при крекинге циклогексана. Такие радикалы могут вступать в реакцию переноса атома водорода с образованием дополнительного количества метана. Однако циклогексан с трудом образует метильные радикалы путем инициирования цепи из-за его циклической структуры. Но содержание водорода в продуктах крекинга циклогексана намного выше, чем в продуктах крекинга *n*-декана. Исходя из молекулярной структуры, соединение с циклической структурой отличается

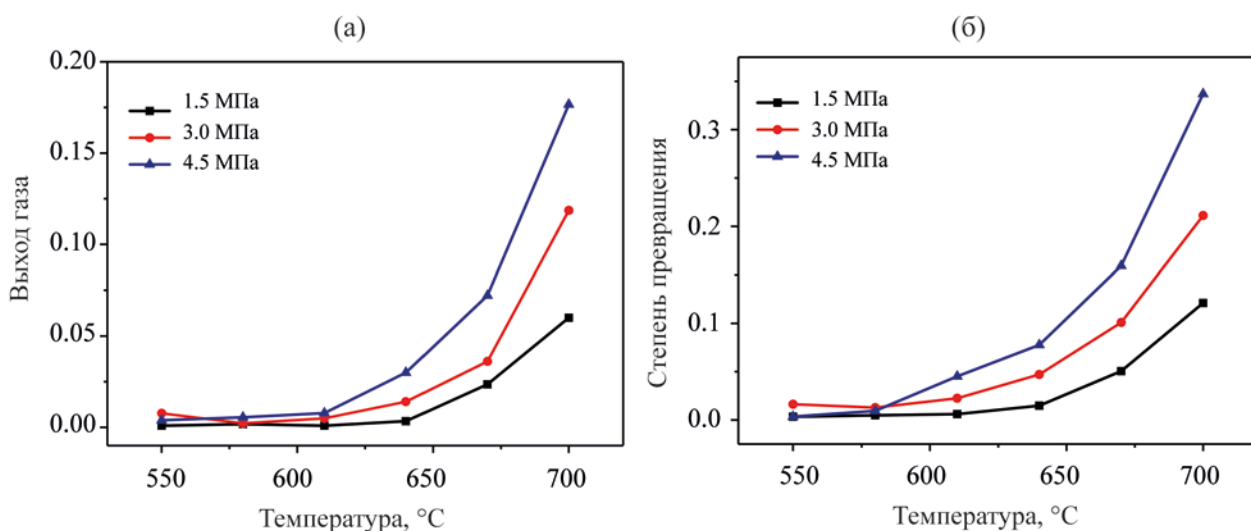


Рис. 7. Выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге двухкомпонентной смеси: а – выход газообразных продуктов, б – степень превращения при крекинге.

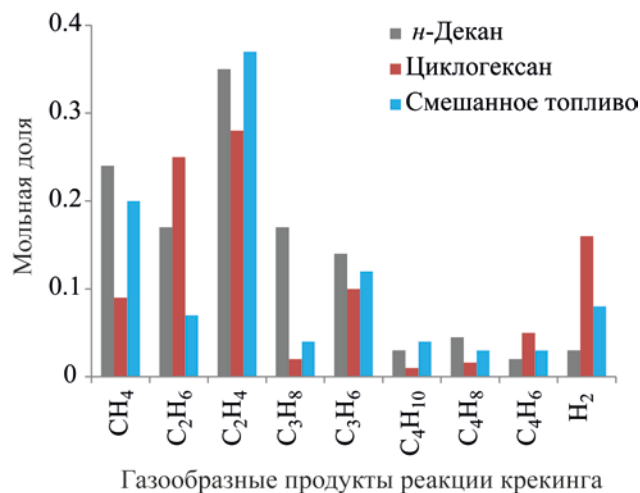


Рис. 8. Сравнение газообразного продукта *n*-декана, циклогексана и двухкомпонентной смеси при 700°C и 4.5 МПа.

большой склонностью к дегидрированию с образованием дополнительного количества водорода [29]. Следовательно, циклогексан может подвергаться крекингу с образованием более высокой доли водорода в газообразных продуктах, чем *n*-декан. Кроме того, наибольшее содержание в продуктах крекинга *n*-декана, циклогексана и их смеси имеет этилен.

Из рис. 8 также следует, что при проведении реакции крекинга смеси *n*-декана и циклогексана вы-

ходы продуктов распределяются аналогично выходам продуктов крекинга *n*-декана, за исключением выхода водорода. Изменение содержания этилена и соотношение алкенов к алканам показаны на рис. 9а и б. Двухкомпонентная смесь ведет себя так же, как *n*-декан, отношение алкенов к алканам в котором уменьшается с повышением давления.

Распределение жидких продуктов термического крекинга двухкомпонентной смеси очень похоже на распределение, полученное при крекинге чистого соединения. Как показано на рис. 10, основными жидкими продуктами являются алкены C₅–C₈, метилциклопентан и циклогексен. Алкены C₅–C₈ образуются в основном при крекинге *n*-декана, а метилциклопентан и циклогексен – при крекинге циклогексана. Выход основных жидких продуктов при давлении 1.5 МПа не приведен из-за их низкого содержания. Интересно, что выход большинства алкенов увеличивается с повышением температуры, при этом скорость роста не замедляется. Это явление, наблюдаемое при крекинге двухкомпонентной смеси углеводородов, не согласуется с явлением, наблюдаемым в чистом *n*-декане. Причина этого явления будет рассмотрена в следующем разделе.

Теплопоглощение крекинга двухкомпонентной смеси в различных условиях показано на рис. 11. Видно, что, теплопоглощение при смешанном крекинге при разных значениях давления существенно

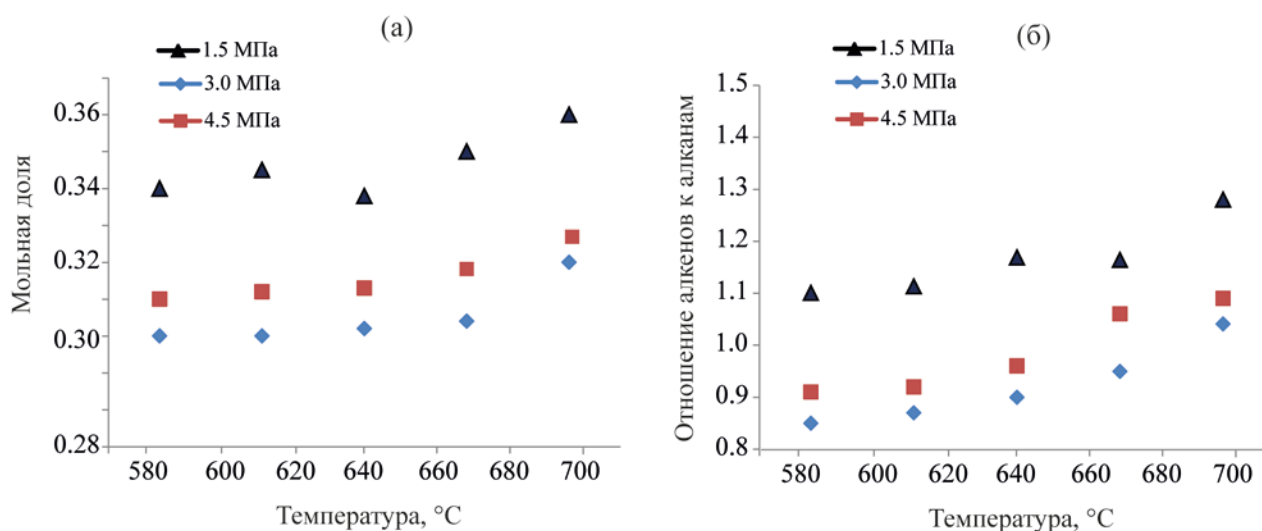


Рис. 9. Динамика изменения состава газообразных продуктов при крекинге двухкомпонентной смеси: а – мольная доля этилена при различных условиях, б – отношение алкенов к алканам.

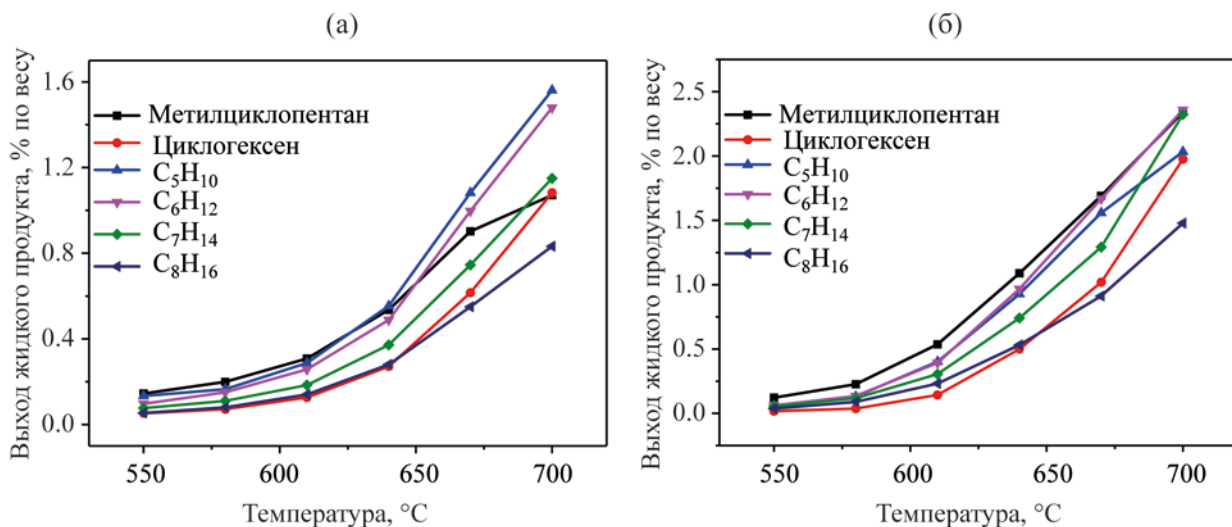


Рис. 10. Выход основных жидких продуктов крекинга двухкомпонентной смеси при различных давлениях: а – 3.0 МПа, б – 4.5 МПа.

не отличается вплоть до температуры 640°C. Это показывает, что до этой температуры степень превращения при крекинге двухкомпонентной смеси очень низка, и физическое теплопоглощение является преобладающим. Эти явления также доказывают, что общая степень превращения при крекинге двухкомпонентной смеси уменьшается. Выше этой температуры степень превращения при крекинге двухкомпонентной смеси постепенно увеличивается, преобладает химическое теплопоглощение, и динамика его изменения согласуется с динамикой

изменения степени превращения при смешанном крекинге.

Сравнение термического крекинга двухкомпонентной смеси и *n*-декана

Выход газообразных продуктов реакции крекинга *n*-декана, циклогексана и их смеси в различных условиях показан на рис. 12. Видно, что выход газообразных продуктов у *n*-декана намного выше, чем у циклогексана. Выход газообразных продуктов у циклогексана при температуре ниже 640°C практически равен нулю, а их выход при давлении 4.5 МПа и температуре 700°C составляет лишь 5%; общий выход газообразных продуктов очень низкий.

Чтобы сравнить и объяснить взаимодействие между двумя веществами в их смеси, сравнивали фактический выход газообразных продуктов (экспериментальное значение) и теоретический выход газообразных продуктов (расчетное значение). Формула расчета теоретического выхода газа следующая:

$$Y_{\text{theor}} = Y_{\text{pure},1}\omega_1 + Y_{\text{pure},2}\omega_2, \quad (4)$$

где $Y_{\text{pure},1}$ и $Y_{\text{pure},2}$ – выход газообразных продуктов чистого *n*-декана и циклогексана, ω_1 и ω_2 – массовая доля *n*-декана и циклогексана в двухкомпонентной смеси.

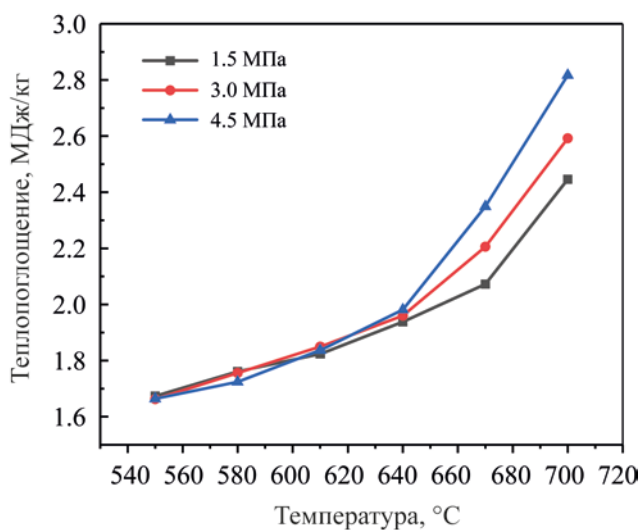


Рис. 11. Теплопоглощение крекинга двухкомпонентной смеси в различных условиях.

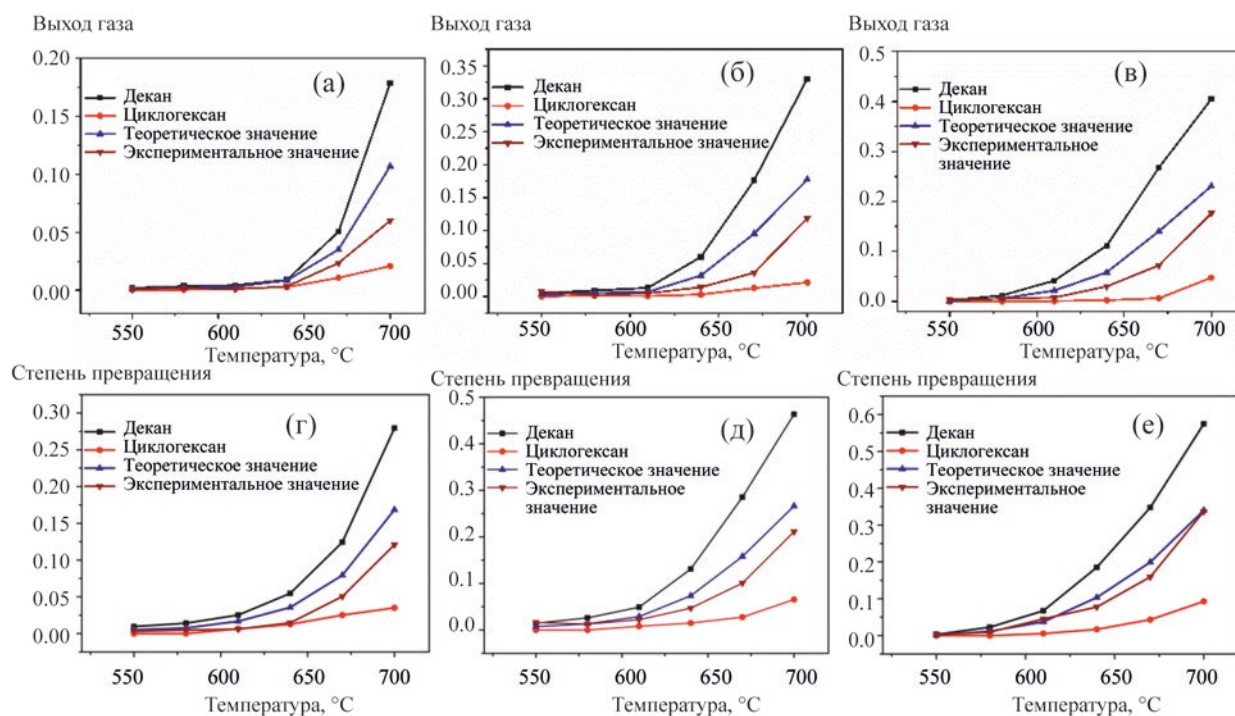


Рис. 12. Сравнение теоретического и экспериментального значений: а – выход газообразных продуктов при 1.5 МПа; б – выход газообразных продуктов при 3.0 МПа; в – выход газообразных продуктов при 4.5 МПа; г – степень превращения при 1.5 МПа; д – степень превращения при 3.0 МПа; е – степень превращения при 4.5 МПа.

На рис. 12 видно, что реальный выход газообразных продуктов у двухкомпонентной смеси ниже соответствующего теоретического значения. Это указывает на то, что существует определенное взаимодействие между молекулами *n*-декана и циклогексана в двухкомпонентной смеси, которое изменяет глубину крекинга и, таким образом, влияет на выход газообразных продуктов. Общая степень превращения при крекинге также демонстрирует ту же динамику, ее фактическое значение ниже теоретического. Это означает, что проведение крекинга смеси *n*-декана и циклогексана оказывает общее ингибирующее действие на выход газообразных продуктов и степень превращения. Результат аналогичен результату, описанному в статье Li [25].

Для дальнейшего изучения взаимодействия между *n*-деканом и циклогексаном при смешанном термическом крекинге сравнили степени превращения чистых *n*-декана и циклогексана и их в двухкомпонентной смеси при различных условиях (рис. 13). Можно обнаружить, что при одной и той же температуре степень превращения при крекин-

ге *n*-декана в двухкомпонентной смеси ниже, чем у чистого *n*-декана, это указывает на то, что пиролиз *n*-декана в двухкомпонентной смеси существенно замедляется. Однако, сравнивая степень превращения при крекинге циклогексана при этих двух условиях, можно получить противоположный результат, который указывает на то, что пиролиз циклогексана в двухкомпонентной смеси значительно ускоряется. Результаты показывают, что добавление *n*-декана способствует пиролизу циклогексана, в то время как добавление циклогексана в некоторой степени замедляет пиролиз *n*-декана. В целом, взаимный активизирующий и замедляющий эффект является своего рода действием, влияющим на глубину крекинга двухкомпонентной смеси.

Это явление можно объяснить свободнорадикальными цепными реакциями. При крекинге как *n*-декана, так и циклогексана работает механизм свободнорадикальной реакции, предложенный Kossiakoff и Rice [10]. Процесс крекинга углеводородного топлива можно разделить на три стадии: зарождение цепи, развитие цепи, обрыв цепи. В

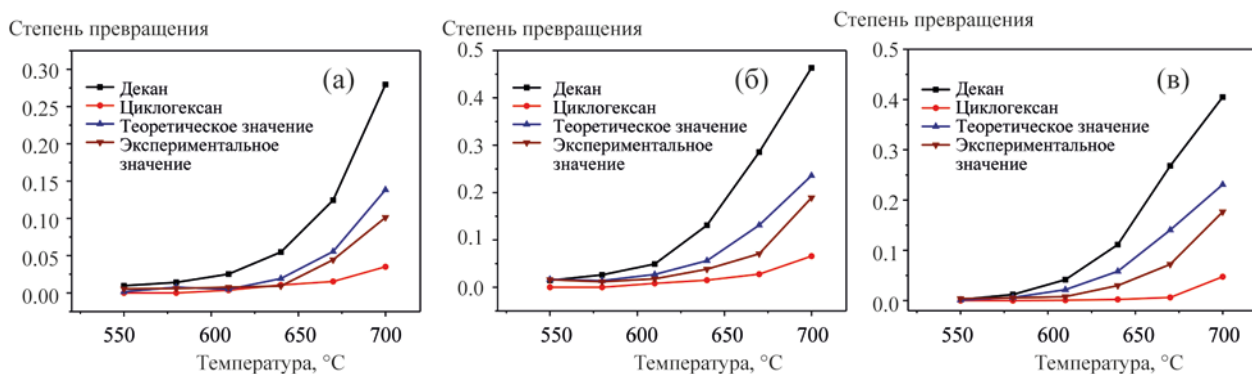


Рис. 13. Степень превращения при крекинге чистых *n*-декана и циклогексана и их двухкомпонентной смеси: а – 1.5 МПа; б – 3.0 МПа; в – 4.5 МПа.

случае чистых *n*-декана и циклогексана при разрыве связей С–С или С–Н может образовываться множество активных свободных радикалов, затем эти радикалы отрывают атом Н от реагента или вступают в реакцию β-элиминирования. Но в двухкомпонентной смеси энергия диссоциации связи С–С у *n*-декана намного ниже, чем у циклогексана. Следовательно, *n*-декан расщепляется раньше циклогексана, образуя дополнительные свободные радикалы. Это приводит к тому, что некоторые свободные радикалы, образующиеся при крекинге *n*-декана, вступают в реакцию переноса атома водорода с циклогексаном, тем самым увеличивая степень превращения при крекинге циклогексана в двухкомпонентной смеси. С другой стороны, количество свободных радикалов, используемых для крекинга *n*-декана, уменьшается, что приводит к подавлению крекинга *n*-декана. Такое взаимодействие в конечном итоге приводит к соответствующему изменению состава продуктов крекинга двухкомпонентной смеси.

Чтобы сравнить активизирующее действие *n*-декана на крекинг циклогексана при различных значениях давления, определяют ускоряющий фактор (AF), предложенный Вошпасеуг и др. [30], для описания соответствующей степени активизации. Конкретное выражение выглядит следующим образом:

Из формулы (5) видно, что большее значение AF

$$AF = \frac{\text{Конверсия циклогексана с } n\text{-деканом}}{\text{Конверсия циклогексана без } n\text{-декана}} \quad (5)$$

соответствует более сильному ускоряющему эффекту. Значения AF при различных давлениях приведены в табл. 2. Как видно, значение AF увеличивается с увеличением давления, что соответствует более сильному ускоряющему эффекту на термический крекинг циклогексана. Наибольшее значение AF составляет 3.26 при 4.5 МПа и 700 °C. Как обсуждалось выше, взаимодействие между *n*-деканом и циклогексаном происходит из-за бимолекулярной реакции переноса атома водорода между циклогексаном и свободными радикалами, создаваемыми *n*-деканом. При более высоком давлении бимолекулярная реакция переноса атома водорода более жизнеспособна. Основываясь на результатах экспериментов, можно сделать вывод, что более высокое давление в большей степени способствует реакции переноса атома водорода между свободными радикалами крекинга *n*-декана и молекулами циклогексана. Таким образом, крекинг циклогексана может быть ускорен в большей степени.

В соответствии с распределением жидких продуктов также можно отметить, что метилциклопентан и циклогексен не были обнаружены в продуктах пиролиза *n*-декана, а C_7H_{14} и C_8H_{16} не были обнаружены среди продуктов пиролиза циклогексана.

Таблица 2. Значение AF в различных условиях

<i>T</i> , °C	1.5 МПа	3 МПа	4.5 МПа
640	0.87	2.55	2.88
670	1.91	2.56	2.64
700	2.85	2.87	3.26

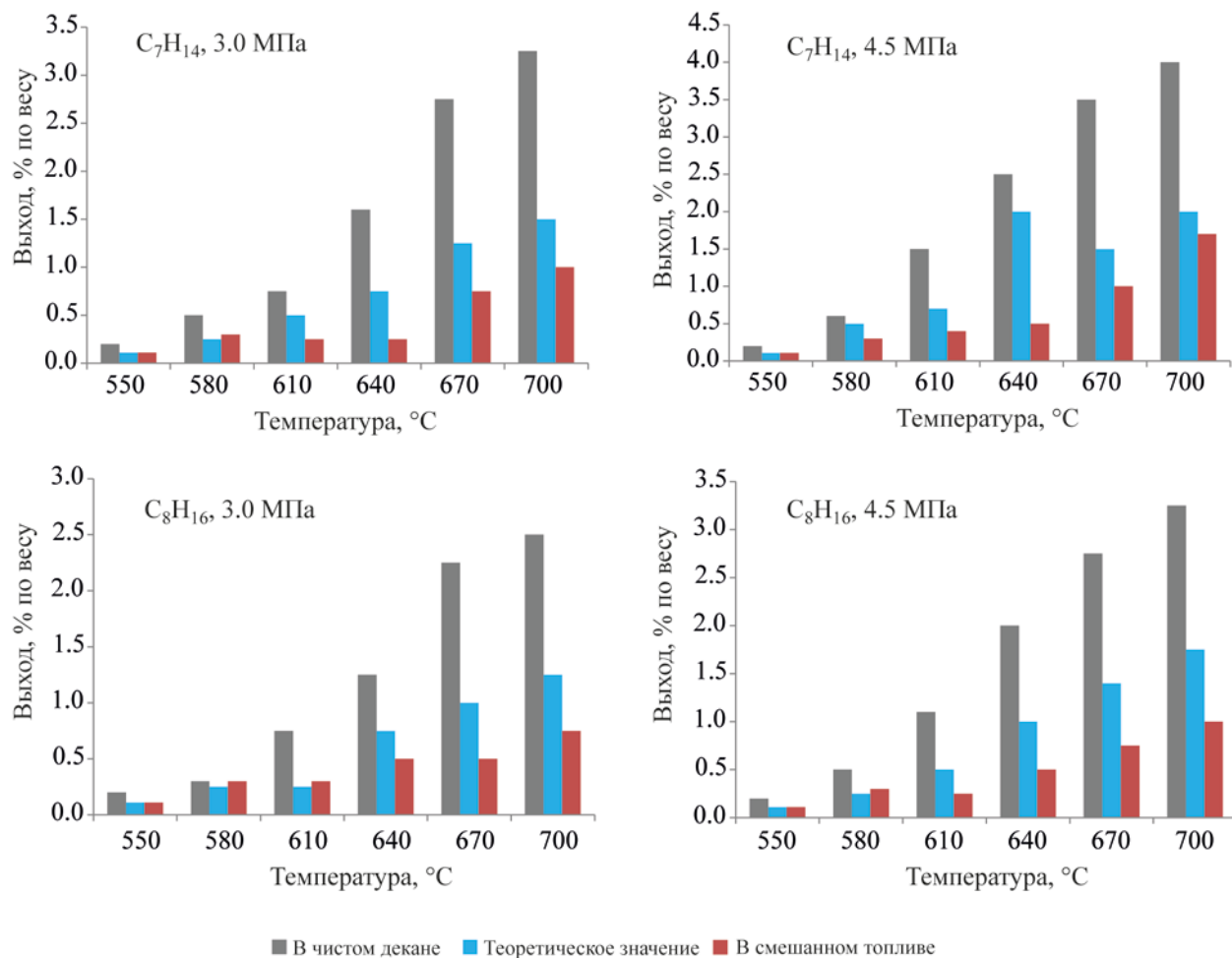


Рис. 14. Теоретический и экспериментальный выход C_7H_{14} и C_8H_{16} при различных условиях.

Таким образом, метилциклопентан и циклогексен являются характерными продуктами крекинга циклогексана. Между тем, C_7H_{14} и C_8H_{16} – характерные продукты крекинга *n*-декана и анализируются отдельно. На рис. 14 и 15 показан выход характерных продуктов, включая теоретический выход без учета взаимодействия и экспериментальный выход реакции чистых *n*-декана и циклогексана и их двухкомпонентной смеси. У C_7H_{14} и C_8H_{16} фактический выход ниже теоретического, что указывает на ингибирующий эффект присутствия *n*-декана в крекинге двухкомпонентной смеси. Напротив, у метилциклопентана и циклогексена фактический выход намного выше теоретического значения, что

доказывает, что крекинг циклогексана ускоряется добавлением *n*-декана.

На рис. 16 сравниваются значения теплотворности трех видов топлива в различных условиях. Ясно видно, что тенденции изменения в основном те же. Когда температура ниже 640 °C, теплотворность двухкомпонентной смеси находится ближе к теплотворности циклогексана. Когда температура выше 640 °C, теплотворность двухкомпонентной смеси превышает теплотворность циклогексана, а теплотворность *n*-декана всегда выше. Эти эксперименты показывают, что *n*-декан вступает в реакцию легче, чем циклогексан. В двухкомпонентной смеси *n*-декана и циклогексана

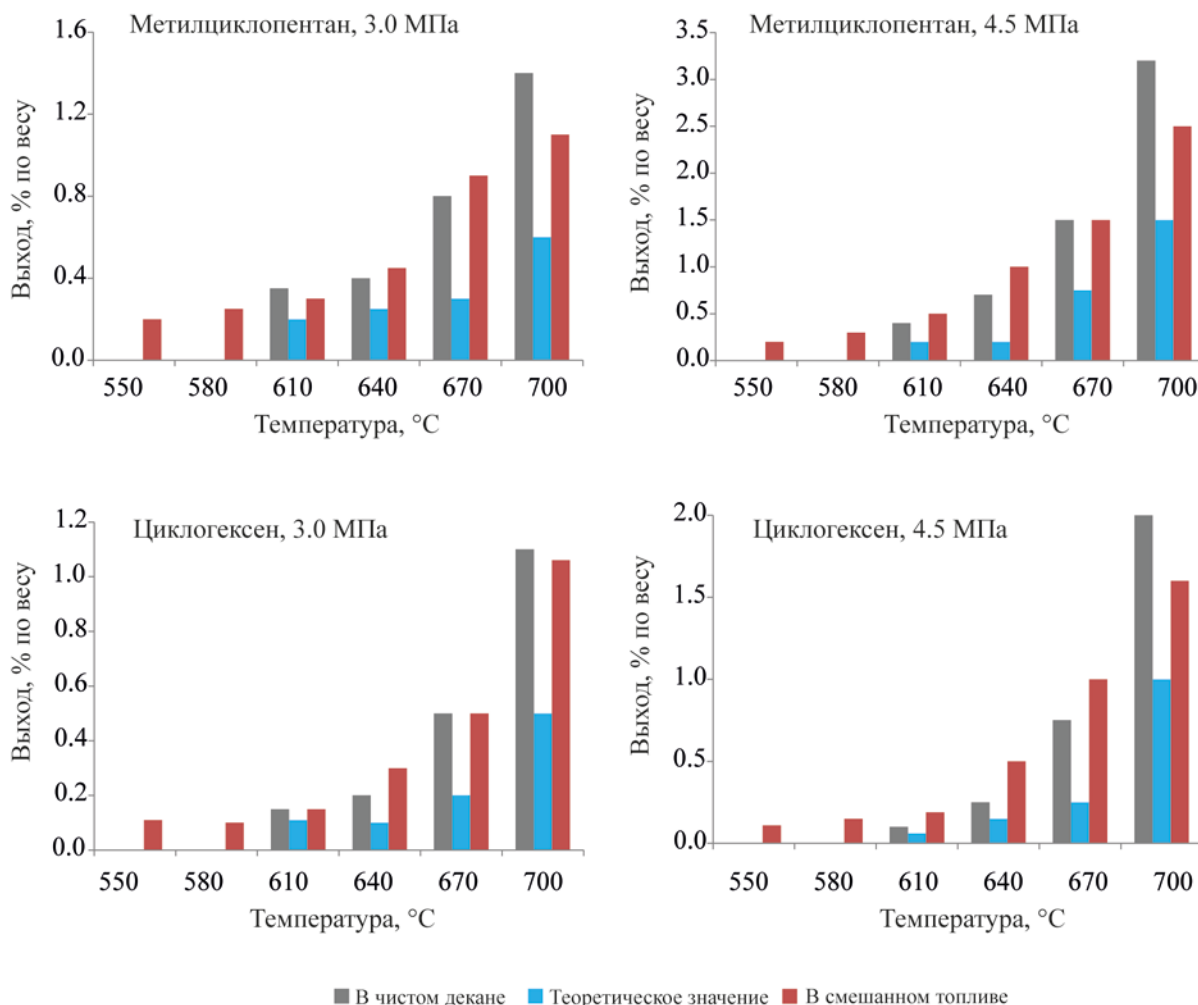


Рис. 15. Теоретический и экспериментальный выход метилциклопентана и циклогексена при различных условиях.

крекинг *n*-декана замедляется, а крекинг циклогексана ускоряется.

Сравнение экспериментального и теоретического значений теплотогощения двухкомпонентной смеси показано на рис. 17. Уравнение для расчета теоретического теплотогощения выглядит следующим образом:

$$Y_{\text{theor}} = Y_{\text{pure},1}\omega_1 + Y_{\text{pure},2}\omega_2, \quad (6)$$

где $Y_{\text{pure},1}$ и $Y_{\text{pure},2}$ – теплотогощение чистого *n*-декана и циклогексана, ω_1 и ω_2 – массовая доля *n*-декана и циклогексана в двухкомпонентной смеси. Получено, что степень замедления крекинга *n*-декана больше, чем степень ускорения крекинга циклогексана.

Таким образом, в работе исследовали термический крекинг *n*-декана, циклогексана и их двухкомпонентной смеси при различных значениях давления и температуры, а также взаимодействие между этими компонентами. Выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге увеличиваются с увеличением давления и температуры. Высокое давление в большей степени способствует реакции бимолекулярного переноса атомов водорода от свободных радикалов, создаваемых *n*-деканом, что приводит к более высокому содержанию алканов в газообразных продуктах. Основными жидкими продуктами термического крекинга *n*-декана являются алкены C_5 – C_9 . При давлении 3 или 4.5 МПа и температуре 670°C количество некоторых продуктов начинает увеличиваться медленнее

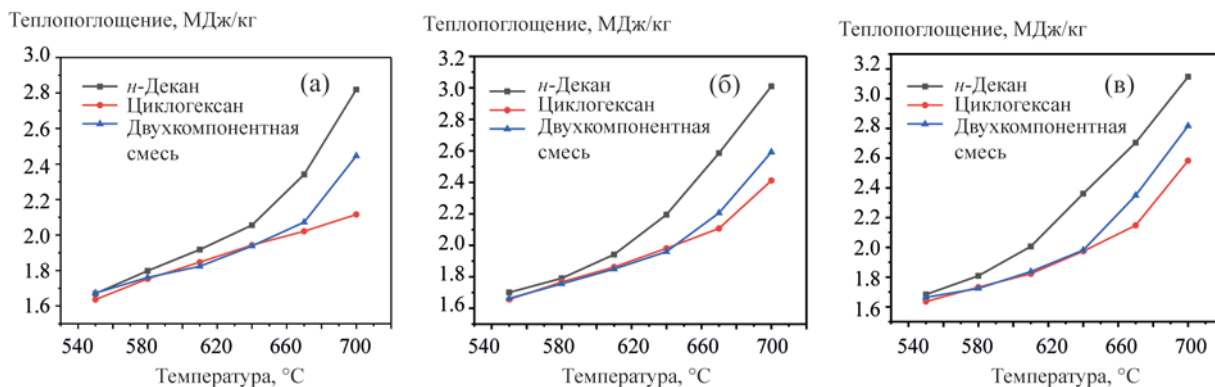
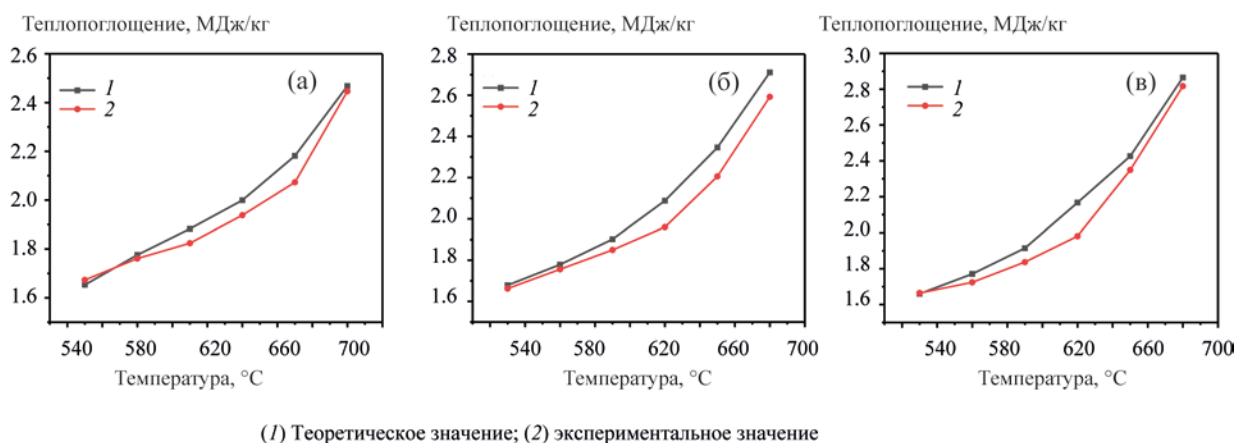


Рис. 16. Теплопоглощение *n*-декана, циклогексана и их двухкомпонентной смеси при различных давлениях: а – 1.5 МПа; б – 3 МПа; в – 4.5 МПа.



(1) Теоретическое значение; (2) экспериментальное значение

Рис. 17. Сравнение теоретического и экспериментального значений теплопоглощения: а – 1.5 МПа; б – 3 МПа; в – 4.5 МПа.

или вообще уменьшается, это связано с участием первичных продуктов в реакции вторичного пиролиза с более высокой степенью превращения. При температуре до 580 °C преобладает физическое теплопоглощение. Выше этой температуры преобладает химическое теплопоглощение, при этом динамика изменения аналогична таковой у степени превращения при крекинге.

Динамика изменения выхода газообразных продуктов, их распределение и степень превращения при крекинге двухкомпонентной смеси аналогичны таковым при термическом крекинге *n*-декана. У двухкомпонентной смеси экспериментальный выход газообразных продуктов, степень превращения и теплопоглощение ниже теоретических значений. Степень превращения при крекинге *n*-декана

у двухкомпонентной смеси ниже, чем у чистого *n*-декана, а степень превращения при крекинге циклогексана демонстрирует противоположную тенденцию. Из-за влияния давления на свободнорадикальные реакции различия экспериментальных явлений очевидны при высоких температурах. Зарождение цепи крекинга *n*-декана, имеющего более низкую энергию диссоциации связи С–С, происходит предпочтительно с образованием большого количества активных свободных радикалов. Часть свободных радикалов способствует крекингу циклогексана благодаря реакции переноса атома водорода. Из-за снижения концентрации свободных радикалов развитие цепи крекинга *n*-декана в определенной степени замедляется.

В работе предложена закономерность взаимодействия *n*-декана с циклогексаном. Анализ характерных продуктов жидкой фазы и теплопоглощения еще раз подтверждает эти выводы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (91741201).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье; рукопись утверждена для публикации всеми авторами.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ziduan Zhang ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3560-6988>

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

Bo Wang ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0044-5563>

Xuejiao Chen ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0197-3918>

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

Weiqiang Pang ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0264-8017>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curran E.T. Scramjet engines: the first forty years // J. Propul. Power. 2001. V. 17. P. 1138–1148. <https://doi.org/10.2514/2.5875>
2. Wang Y.Y., Cheng K.L., Tang J.F., Liu X.Y., Bao W. Analysis of the maximum flight mach number of hydrocarbon-fueled scramjet engines under the flight cruising constraint and the combustor cooling requirement // Aerosp. Sci. Technol. 2020. V. 98. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2019.105594>
3. Huang H., Spadaccini L.J., Sobel D.R. Endothermic heat-sink of jet fuels for scramjet cooling, in *AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*. 2002. <https://doi.org/10.2514/6.2002-3871>
4. Maurice L.Q., Lander H., Edwards T., Harrison W.E. Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective // Fuel. 2001. V. 80. P. 747–756. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00142-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00142-3)
5. Tu J., Peng J., Yang X., Chen L. Experimental investigations on active cooling thermal protection structure of hydrocarbon-fueled scramjet combustor in arc heated facility, in *International Conference on the Methods of Aerophysical Research*. Ed. by V. Fomin. 2016. V. 1770. <https://doi.org/10.1063/1.4964090>
6. Sobel D.R., Spadaccini L.J. Hydrocarbon fuel cooling technologies for advanced propulsion // J. Eng. Gas. Turbines Power. 1997. V. 119. P. 344–351. <https://doi.org/10.1115/1.2815581>
7. Huang H., Spadaccini L.J., Sobel D.R. Fuel-cooled thermal management for advanced aeroengines // J. Eng. Gas. Turbines Power. 2004. V. 126. P. 284–293. <https://doi.org/10.1115/1.1689361>
8. Zhu Y.H., Peng W., Xu R.N., Jiang P.X. Review on active thermal protection and its heat transfer for airbreathing hypersonic vehicles // Chin. J. Aeronaut. 2018. V. 31. P. 1929–1953. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2018.06.011>
9. Lander H., Nix, A.C., Endothermic fuels for hypersonic vehicles // J. Aircr. 1971. V. 8. P. 200–207. <https://doi.org/10.2514/3.44255>
10. Kossiakoff A., Rice F.O. Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerization of free radicals // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 590–595. <https://doi.org/10.1021/ja01244a028>
11. Fabuss B.M., Smith J.O., Satterfield C.N. Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons // Adv. Pet. Chem. Refin. 1964. V. 9. P. 157–201.
12. Zhou W.X., Jia Z.J., Qin J., Bao W., Yu B. Experimental study on effect of pressure on heat sink of *n*-decane // Chem. Eng. J. 2014. V. 243. P. 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.081>
13. Zhou H., Gao X.K., Liu P.H., Zhu Q., Wang J.L., Li X.Y. Energy absorption and reaction mechanism for thermal pyrolysis of *n*-decane under supercritical pressure // Appl. Therm. Eng. 2017. V. 112. P. 403–412. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.10.057>
14. Yu J., Eser S. Thermal decomposition of C₁₀–C₁₄ normal alkanes in near-critical and supercritical regions: product distributions and reaction mechanisms // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 574–584. <https://doi.org/10.1021/ie960392b>
15. Jin B.T., Jing K., Liu J., Zhang X.W., Liu G.Z. Pyrolysis and coking of endothermic hydrocarbon fuel in regenerative cooling channel under different pressures // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2017. V. 125. P. 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.04.010>
16. Ruan B., Meng H., Yang V. Simplification of pyrolytic reaction mechanism and turbulent heat transfer of *n*-decane at supercritical pressures // Int. J. Heat Mass

- Transf. 2014. V. 69. P. 455–463. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.045>
17. Wang Y., Zhao Y., Liang C., Chen Y., Zhang Q., Li X. Molecular-level modeling investigation of *n*-decane pyrolysis at high temperature // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2017. V. 128. P. 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.08.009>
 18. Li Z., Wang H., Jing K., Wang L., Li Y., Zhang X., Liu G. Kinetics and modeling of supercritical pyrolysis of endothermic hydrocarbon fuels in regenerative cooling channels // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 207. P. 202–214. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.06.019>
 19. Jiang P.-X., Wang Y., Zhu Y. Differential global reaction model with variable stoichiometric coefficients for thermal cracking of *n*-decane at supercritical pressures // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 7244–7256. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01505>
 20. Jiang R., Liu G., Zhang X. Thermal cracking of hydrocarbon aviation fuels in regenerative cooling microchannels // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 2563–2577. <https://doi.org/10.1021/ef400367n>
 21. Kumar P., Kunzru D. Modeling of naphtha pyrolysis // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985. V. 24. P. 774–782. <https://doi.org/10.1021/i200030a043>
 22. Pant K.K., Kunzru D. Pyrolysis of methylcyclohexane: kinetics and modelling // *Chem. Eng. J.* 1997. V. 67. P. 123–129. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00023-5)
 23. Jiang R., Liu G., He X., Yang C., Wang L., Zhang X., Mi Z. Supercritical thermal decompositions of normal- and iso-dodecane in tubular reactor // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2011. V. 92. P. 292–306. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.001>
 24. Yu J., Eser S. Supercritical-phase thermal decomposition of binary mixtures of jet fuel model compounds // *Fuel*. 2000. V. 79. P. 759–768. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00199-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00199-4)
 25. Li G., Zhang C., Wei H., Xie H., Guo Y., Fang W. Investigations on the thermal decomposition of JP-10/iso-octane binary mixtures // *Fuel*. 2016. V. 163. P. 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.052>
 26. Zhou H., Gao X., Liu P., Zhu Q., Wang J., Li X. An experimental and simulated investigation on pyrolysis of blended cyclohexane and benzene under supercritical pressure // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. P. 71–78. <https://doi.org/10.1134/S0965544117010066>
 27. Savage P.E. Pyrolysis of a binary mixture of complex hydrocarbons-reaction modeling // *Chem. Eng. Sci.* 1990. V. 45. P. 859–873. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)85008-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)85008-2)
 28. Shevelkova L.V., Vedeneeva L.M., Guselnikov L.E., Bach G., Zychlinski W., Zimmermann G. On the mechanism of inhibition-initiation during pyrolysis of hydrocarbon mixtures // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1990. V. 17. P. 201–215. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(90\)85010-K](https://doi.org/10.1016/0165-2370(90)85010-K)
 29. Jia X., Guo B., Jin B., Zhang X., Jing K., Liu G. High-pressure thermal decomposition of tetrahydrotricyclopentadiene (THTCPD) and binary high-density hydrocarbon fuels of JP-10/THTCPD in a tubular flowing reactor // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 8023–8035. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01128>
 30. Bounaceur R., Scacchi G., Marquaire P.M., Domine F., Brevart O., Dessort D., Pradier B. Inhibiting effect of tetralin on the pyrolytic decomposition of hexadecane. comparison with toluene // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 4689–4701. <https://doi.org/10.1021/ie0108853>