

DOI: 10.7652/xjtuxb201901015

天然橡胶热解产物反应机理研究

杨启容¹, 邹瀚森², 魏鑫¹, 姚尔人¹, 钟浩文¹, 禹国军^{3,4}

(1. 青岛大学机电工程学院, 266071, 山东青岛; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安;
3. 上海交通大学船舶海洋与建筑工程学院, 200240, 上海; 4. 上海海事大学商船学院, 201306, 上海)

摘要: 针对天然橡胶初级热解(300~550 °C)过程中的主要产物异戊二烯单体和二聚体-1,4-二甲基-4-乙烯基环己烯进一步热解生成小分子气体的生成机理展开研究,采用密度泛函理论对各个反应进行了模拟计算,得到了相关热力学参数焓变、自由能变以及动力学参数反应势垒;用 Aspen plus 建立一维裂解反应器模拟实验过程,得到产物分布情况。结果表明:单体的主要反应路径为氢基与单体之间的取代反应,主要产物为氢气,反应活化能为 5.68 kJ/mol,与通过热裂解工艺过程预测的产物分布结果相符;二聚体主要通道是先发生开环反应,然后与甲基发生取代反应,主要产物为甲烷,反应活化能为 354.48 kJ/mol。研究结果可为废旧轮胎的气化回收利用提供重要的理论依据。

关键词: 天然橡胶;密度泛函理论;气相产物;反应路径

中图分类号: TQ33 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2019)01-0114-08

Study on the Reaction Mechanism of Natural Rubber's Primary Pyrolysis Products

YANG Qirong¹, ZOU Hansen², WEI Xin¹, YAO Erren¹, ZHONG Haowen¹, YU Guojun^{3,4}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. School of Naval Architecture, Ocean & Civil Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;

4. Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The generation mechanism of small molecule gas from further pyrolysis of the main products isoprene monomer and dimer-1, 4-dimethyl-4-vinylcyclohexene during the primary pyrolysis (300-550 °C) of natural rubber was studied. The density functional theory was used to simulate each reaction, and the related thermodynamic parameters of enthalpy change ΔH^k , free energy change ΔG^k and kinetic parameter reaction barrier were obtained. The Aspen plus was used to establish a one-dimensional cracking reactor simulation experiment process to obtain product distribution. The result showed that the kinetic simulation results of the monomer were consistent with the results of the software simulation of the cracking process model. The main reaction pathway was the substitution reaction between hydrogen radical and monomer, the main product was hydrogen, and the reaction activation energy was 5.68 kJ/mol, which were consistent with product distribution results predicted from the thermal cracking process. The main channel of the dimer was first the ring-opening reaction, and then the methyl group

收稿日期: 2018-08-20。 作者简介: 杨启容(1970—),女,教授;姚尔人(通信作者),男,讲师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51606117);中国博士后科学基金资助项目(2017M621473,2018T110396)。

网络出版时间: 2018-10-24

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20181023.1437.004.html>

substitution. The main product was methane and the activation energy of the reaction was 354.48 kJ/mol. The results could provide theoretical basis for the gasification recycling of discarded tires.

Keywords: natural rubber; density functional theory; gas product; reaction path

目前,废旧橡胶制品(如废旧轮胎、废橡胶手套、废胶带等)在废旧高分子材料中是仅次于废旧塑料的一大类固体废弃物,其中废旧轮胎占废旧橡胶的 70% 左右^[1],而废旧轮胎的主要成分是天然橡胶、合成橡胶、炭黑以及多种助剂^[2],由于轮胎中的橡胶不易被化学物质和细菌腐蚀和分解,需要超过一百年的时间才能销毁^[3],这导致了大量废旧轮胎被搁置,不仅造成了大量土地的占用,而且还容易引发火灾^[4-5]。然而,轮胎中的橡胶具有高于煤炭的热值,大约为 29~37 MJ/kg^[6],所以合理利用废旧轮胎不仅能够保护环境,并且能实现资源的再利用。

在现有的轮胎利用方式中,热解作为一种比较有效的回收手段,不仅可以处理难以处理的废旧物品分解,而且能够生产可重复利用的产品^[7],其热解的产品有热解气($C_1 \sim C_4$ 的碳氢化合物、 H_2 等)、热解油(C_5 以上的碳氢化合物)以及固体产物(炭黑等)^[8],其中气体产物具有较高的热值,可为热解装置提供热量和为其他工厂供能^[1],液体产物可以作为燃料油及通过分离提取轻质、中质和重质油,形成的固体炭可以用作活性炭和炭黑^[9-11]。

目前,部分学者通过实验手段对橡胶热解的过程、产物、动力学及改变条件对热解产物的影响规律开展了研究,Kordoghli 等用 MgO 、 Al_2O_3 、 $CaCO_3$ 、分子筛 ZSM-5 分别与牡蛎壳混合后来催化废轮胎热解,发现产生的气体量比传统热解高 45%,热值高 16%^[12];Abnisa 等用棕榈壳与轮胎共热解,发现可以增加液体和气体的产量,减少固体的产量,当棕榈壳和轮胎混合添加比为 1:1 时最佳^[13]。但是,实验手段无法分析产物形成过程中复杂的反应过程,而计算机模拟手段可以解决这个问题,其中反应分子动力学已经被广泛应用到聚合物热解机理的研究中。Liu 等基于反应动力学和密度泛函理论研究了甲基环己烷高温热解下的反应机理,求得的相应反应活化能与实验结果一致^[14];Zhao 等通过反应分子动力学探究了聚碳酸酯热老化的反应机理,通过模拟计算得到的活化能及老化的反应机制与实验结果吻合^[15]。因此,可以用模拟手段来对天然橡胶热解的气相产物的反应机理进行研究。

通过实验已经证明了在天然橡胶初级热解(300

~550 °C)的过程中,主要产物有异戊二烯单体和二聚体-1,4-二甲基-4-乙烯基环己烯^[16-17],但是对其进一步热解生成小分子气体的热解过程并不了解。为了更好地探究其反应机理,本文在单体和二聚体模型的基础上,采用密度泛函理论对气体产物可能生成的路径进行模拟,并对每条路径的反应物、中间体和生成物进行热力学和动力学计算,再进一步计算得到各自由基反应的速率常数。本文采用 Aspen plus 建立一维裂解反应器,以所得到的动力学数据为模型进行反应过程模拟,得到原料和产物沿管长的浓度变化,通过对结果进一步分析得到其反应机理,最终验证了气体的反应路径。

1 研究方法

1.1 MS 软件模拟计算

首先在 Visualizer 模块中构建单体和二聚体等反应物、中间体(包括各自由基团)和产物(气体小分子)模型,然后在 DMol3 模块中通过哈密顿函数 GGA/BP^[18]对反应物、中间体和各种产物模型进行几何优化,并对模型进行振动频率计算,若没有出现虚频,表明此时得到的结构在势能面上具有极小值。通过振动分析后的结果可以用于计算焓、熵、自由能和等压热容等分子系统的热力学参数,并经过热力学分析可以得到零点总电子能和离子能 E_{tot} 及内能 U ,各热力学量之间关系如下。

系统的内能来源于电子的振动、平移和旋转,计算式为

$$U = E_{vib} + E_{trans} + E_{rot} \quad (1)$$

式中: E_{vib} 、 E_{trans} 、 E_{rot} 分别表示振动、平移和转动对能量的贡献。焓 H 的计算式为

$$H = E_{tot} + U \quad (2)$$

吉布斯自由能 G 的计算式为

$$G = H - TS \quad (3)$$

式中: T 表示温度; S 表示熵。若反应式为



则该反应的焓变 ΔH 为

$$\Delta H = H_B + H_C - H_A \quad (5)$$

式中: H_A 、 H_B 、 H_C 分别表示物质 A、B、C 的焓值。

采用 DMol3 中的 LST/QST(线性同步变换/

二次同步变换)工具搜索反应物与产物之间的过渡态,并进行频率计算,如果在红外谱上只出现一个虚频,表明得到的是过渡态^[19],然后对过渡态进行几何优化,得出该反应的反应势垒,进行相应的动力学分析。通过得到的数据,由下式^[19]计算各自由基反应的反应速率常数,即

$$k = \frac{k_B T}{h} e^n \left(\frac{p^*}{RT} \right)^{1-n} \exp \left(\frac{\Delta_r S_m^\ddagger}{R} \right) \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (6)$$

式中: E_a 为反应势垒; $\Delta_r S_m^\ddagger$ 为反应活化熵; n 为反应物的分子系数之和; T 为反应温度; p^* 为标准压力, $1.013\ 25 \times 10^5$ Pa; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); k 为反应速率常数; h 为 Planck 常数, $6.626\ 07 \times 10^{-34}$ J/s; k_B 为 Boltzmann 常数, $1.380\ 65 \times 10^{-23}$ J/K。

1.2 裂解工艺过程模拟

采用 Aspen plus V8.4 软件模拟单体的裂解工艺过程,选用 Tempt 运行环境,采用 RPlug 反应器中的 ICON2 模型构建一维反应器模型^[19-20]。首先在 Properties 模块中对自由基性进行分析,然后将所有反应及其反应动力学数据(包括反应势垒和反应速率常数)输入到 reaction 模块中,并在 stream 模块中设定进料条件,在 block 模块中设定反应器的规格、壁温及压力(参数条件见表1),通过调节入口温度,可使原料在反应器中基本反应完成,根据获得的各自由基浓度变化情况对产物分布等数据进行分析,确定主要的热解路径。

表1 工艺过程模拟的操作条件

反应器 长度/m	反应器 直径/m	压力/ MPa	原料进口流量/ mol·s ⁻¹
45	0.06	0.1	5.25

2 结果与讨论

天然橡胶的热解实验表明,气体产物有甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、氢气等^[16],其中氢气和甲烷在气体中所占的比重较大^[9],并且随热解温度的升高,氢气的产量会进一步增大。

2.1 单体热解过程

在热解过程中,主链上连接两个基元的 C—C 键首先发生断裂,生成 C₅H₈ 基,然后首尾两端的 C—C 单键缩合成双键形成 C₅H₈ 单体。图1是异戊二烯单体各键长的数据,可以看出 C₃—C₅ 的键长比其他碳碳之间的键长要长,C₅—H、C₂—H 之

间的键长比其他碳氢之间的键长要长,所以可以推测异戊二烯链上 C₃—C₅、C₅—H、C₂—H 键更容易断裂,并结合相关文献[21-24]推断出单体可能发生的5条反应路径。

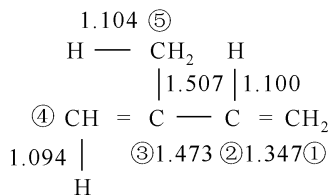


图1 异戊二烯单体键长数据

图2给出了单体的5条热解反应路径,图3是每条路径的焓变 ΔH^k 随温度的变化情况,图4是自由能变 ΔG^k 随温度的变化情况。表2是通过 GGA/BP 算法对图2中的5条路径的各反应物、产物、过渡态经过几何优化后得到的能量及反应势垒。图2a是 path1 的热解过程,单体上的 C₃—C₅ 键发生断裂,生成了活性较强的甲基和比较稳定的丁二烯基,这一步的反应势垒为 437.50 kJ/mol,与文献中的 375.06 kJ/mol 相比误差为 16.5%(见表2),而且从图3中可以看出 path1 的 ΔH^k 基本在 500 kJ/mol 以上,远大于其他4条路径,并且温度为 500 K 时出现了最大值。经过分析,发现相对质量小的分子,温度低时对其焓值影响程度较小,变化范围不大,温度高时变化范围加大,此路径中有甲基,在对产物和反应物作差时就出现了一个最大值。从图4中也可以看出,path1 的 ΔG^k 都位于 320 kJ/mol 以上,远高于其他4条路径。图2b中 path2、3 都是发生的氢自由基攻击单体夺取氢的反应,不过 path2 是活性较强的氢自由基攻击单体 C₅H₈,导致乙烯基上的 C—H 键发生断裂,然后与氢自由基结合生成 H₂,此步的反应势垒为 21.37 kJ/mol,而 path3 则是氢自由基攻击单体 C₅H₈,导致丙烯基上的烯丙基键 C—H 键发生断裂,然后与氢自由基结合生成 H₂,此步的反应势垒为 5.78 kJ/mol。通过比较 path2 与 3 可以看出,path3 的势垒小于 path2 的势垒,说明破坏烯丙基键比破坏乙烯基键更容易。这是因为乙烯基键 C—H 的键能(412 kJ/mol)大于烯丙基键 C—H 的键能(362.5 kJ/mol)。从图3、4中也可以看出,path3 中在每个温度下的 ΔH^k 和 ΔG^k 都小于 path2,这都说明 path3 比 path2 更有竞争力。图2c中的 path4、5 发生的则是甲基攻击单体夺取氢的反应,其中 path4 是甲基攻击单体 C₅H₈,导致乙烯基上的 C—H 键发生断裂,然后与氢自由

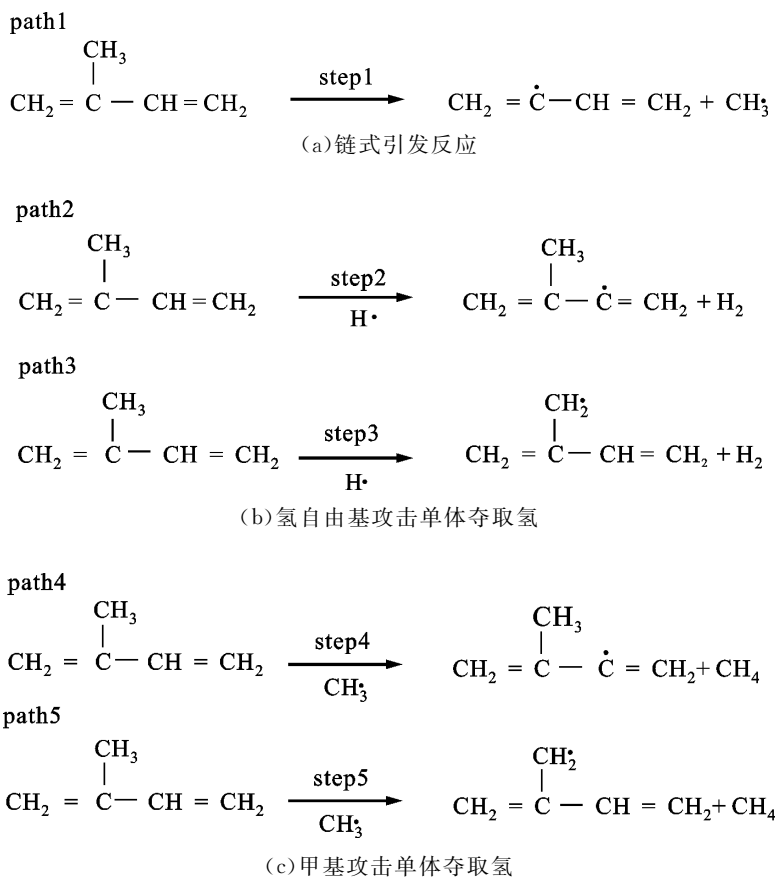


图 2 异戊二烯单体(C₅H₈)的热解反应路径

基结合生成 CH₄,这一步的反应势垒为 50.07 kJ/mol,与文献中的 46.67 kJ/mol 比较接近(见表 2); path5 则是甲基攻击单体 C₅H₈,导致丙烯基上的烯丙基键 C—H 键发生断裂,然后与氢自由基结合生成 CH₄,这一步的反应势垒为 18.45 kJ/mol,接近于文献中的 19.18 kJ/mol(见表 2)。比较发现, path5 的势垒小于 path4 的势垒,说明 path5 比 path4 有竞争力,也进一步证明了乙烯基键比烯丙基键稳定。图 3、4 中的 ΔH^k 和 ΔG^k 也是 path5 的值都要小于 path4 的值。比较 path3、5 可以发现,同样是与丙烯基上脱离的氢自由基结合, path3 需

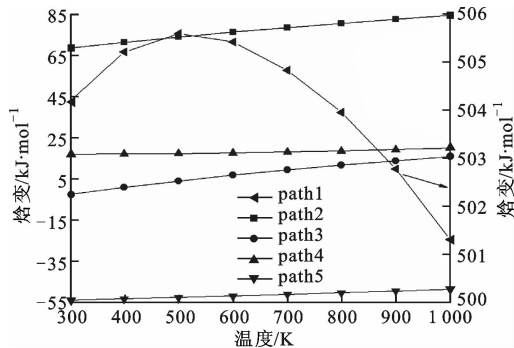


图 3 单体各反应路径的焓变随温度的变化

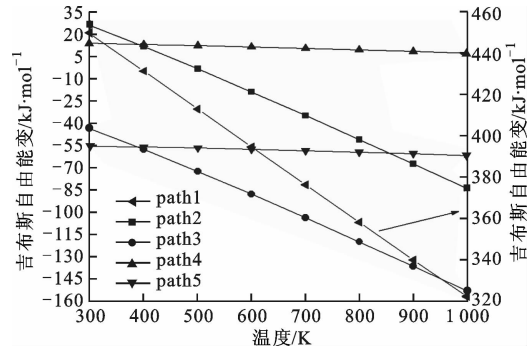


图 4 单体各反应路径的吉布斯自由能变随温度的变化

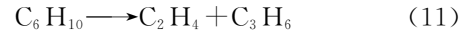
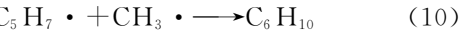
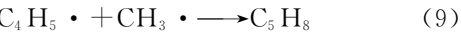
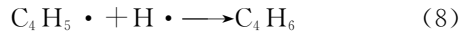
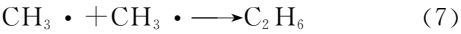
要突破的势垒小于 path5 的势垒,说明氢自由基的活性强于甲基的活性。通过比较 5 条反应路径的势垒发现, path1>path4>path2>path5>path3,所以从动力学角度看,优先支持的路径是 path3。同样地,按 ΔG^k 从大到小的顺序排列:当温度低于 850 K 时, path1>path4>path2>path5>path3,热力学上优先支持的路径顺序为 path3>path5>path2>path4>path1;温度高于 850 K 时, path2 要优于 path5。结合动力学和热力学计算结果可以看出,在单体的热解过程中, path3 是主要的热解反应通道, H₂ 是主要的产物。

表 2 单体各反应物、过渡态经过零点能矫正后的总能量、反应活化能及对比误差

反应路径	反应物能量 /kJ·mol ⁻¹	过渡态能量 /kJ·mol ⁻¹	反应活化能/kJ·mol ⁻¹		误差 /%	反应速率常数 /s ⁻¹
			本文	文献		
path1	-514 760.89	-514 323.39	437.50	375.06 ^[21]	16.5	2.05×10 ²²
path2	-516 128.14	-516 106.77	21.37			1.79×10 ¹³
path3	-516 128.14	-516 122.36	5.78			3.46×10 ¹⁴
path4	-619 544.76	-619 494.69	50.07	46.67 ^[22]	6.8	2.60×10 ¹³
path5	-619 742.43	-619 723.98	18.45	19.18 ^[22]	3.8	2.20×10 ¹³

注:反应活化能=过渡态能量-反应物能量。

从图 2 中也可看出,除了生成 H₂ 和 CH₄ 外,还有甲基、C₄H₅ 基、C₅H₇ 基产生,这些基团会进一步相互结合生成其他分子,也可以再次生成单体,反应式如下

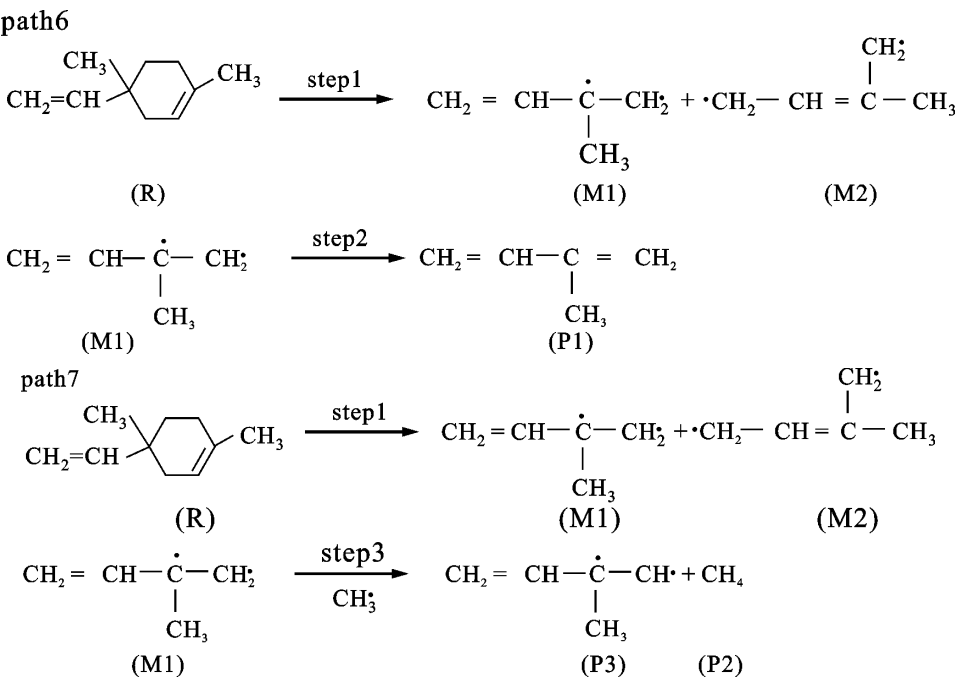


2.2 二聚体热解过程

初始热解过程中生成的二烯烃受热会发生重排,进一步通过环化反应生成 1,4-二甲基-4-乙烯基环己烯等环烯烃。随着温度继续升高,二聚体等大分子体系会继续热解,生成含 C 较小的分子,所以以二聚体为模型,结合相关文献[25]推测出二聚体可按图 5 中的 4 条路径进一步热解。

图 5、6 分别是二聚体的反应路径及其焓变随温

度变化的情况。path6、7 都是二聚体首先发生开环反应生成两个 C₅H₈ 基(即 M1 和 M2),然后 path6 发生的是 M1 两端的碳碳单键缩合成双键形成异戊二烯单体,这步的反应势垒为 373.04 kJ/mol。在图 6 中可以看到 ΔH^k 都是正值,说明是一个吸热反应。path7 则是在碳碳单键缩合成双键之前受到甲基的攻击,被夺取一个氢生成了 C₅H₇ 基和 CH₄,该步的反应势垒是 354.48 kJ/mol。从图 6 中可以看到 ΔH^k 都是负值,说明是一个放热反应。path8 是二聚体经过 step4,C—C 单键发生了断裂,生成二甲基环己烯基 M3 和乙烯基 M4,然后 M3 的 C—C 单键缩短成 C = C 双键,形成了二甲苯,该步的反应势垒为 985.11 kJ/mol。path9 是一个甲基从六元环上脱离出来,然后形成的甲基-乙烯基环己烯基 M5 进一步分裂成丁二烯和异戊二烯,该步的反应势垒为 649.95 kJ/mol。从图 6 中可以发现 path8、9 的 ΔH^k 比较接近,都大于 500 kJ/mol,而且都远远



step3

CH₂

CH

CH₂

CH₃

CH

CH₂

CH₃

CH

CH₂

(M1)

CH₂

CH

CH₂

CH₃

CH

CH₂

CH₃

CH

CH₂

(P3)

CH₂

CH

CH₂

CH₃

CH

CH₂

CH₃

CH

CH₂

(P2)

(a) 单体、CH₄ 生成的可能路径

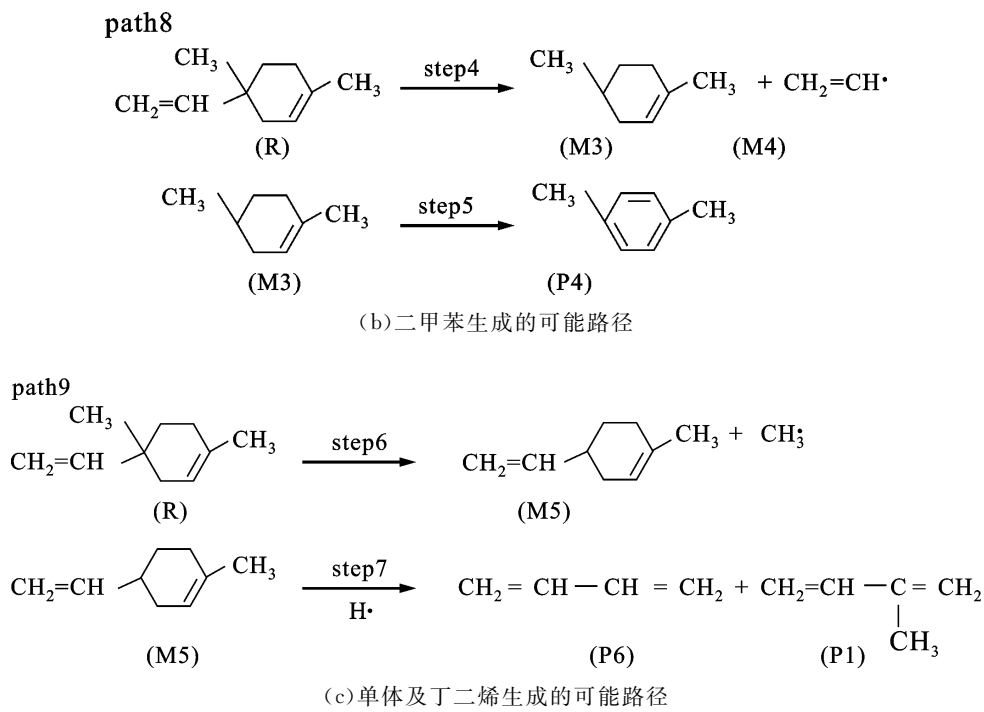


图 5 二聚体 C₁₀H₁₆后续的热解反应路径

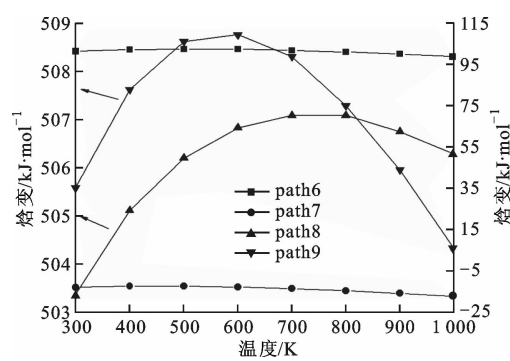


图 6 二聚体各反应路径的焓变随温度的变化

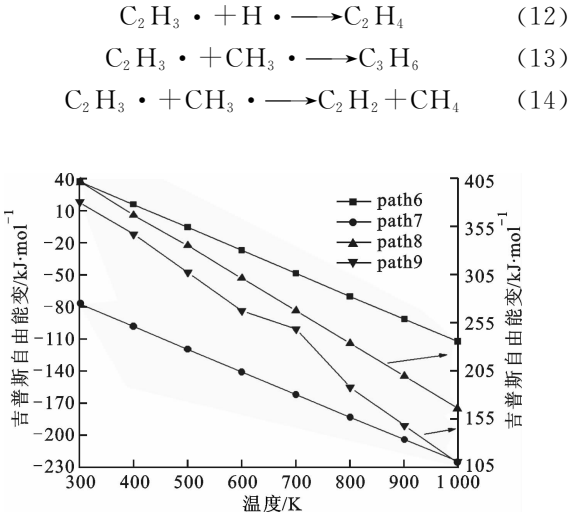


图 7 二聚体各反应路径的吉布斯自由能变随温度的变化

2.3 热解工艺过程模拟

高于另外两条路径,说明 path8、9 反应比较困难,并且两条路径的数值都存在最大值。分析发现相对质量小的分子,温度低时对其焓值影响程度较小,变化范围不大,温度高时变化范围加大,这 2 条路径的产物中都包含小分子体系甲基和乙烯基,在对产物和反应物作差时就出现了一个最大值。比较 4 条路径的势垒,发现在动力学上优先支持的是 path7。图 7 给出了相应的每条路径的 ΔG^k 随温度的变化,可以看出,按 ΔG^k 从大到小的排序为 path8>path9>path6>path7,所以热力学优先支持的路径顺序为 path7>path6>path9>path8。综合动力学和热力学计算,path7 是二聚体热解的主要通道。

在热解过程中还存在着大量的乙烯基、甲基、氢自由基等,它们也会相互结合生成其他的小分子气体,如下式所示

采用 Aspen plus 对单体 C₅H₈ 热解反应(path1~5)进行模拟计算,温度为 750 K 时的结果如图 8 所示。从图中可以看出,原料有单体 C₅H₈、氢自由基和甲基,对应图 2 中的反应物。在单体热解过程中,path1 发生的是单体断裂生成甲基和丁二烯基。从图 8 中可以看到:C₄H₅ 含量非常小,曲线基本与横坐标重合,说明 path1 发生的可能性很小;path2、3、4、5 都是自由基与单体发生取代的反应,其中 path2、3 是氢基作为自由基,而 path4、5 则是甲基为自由基,对应的产物分别是氢气及异戊二烯基和甲

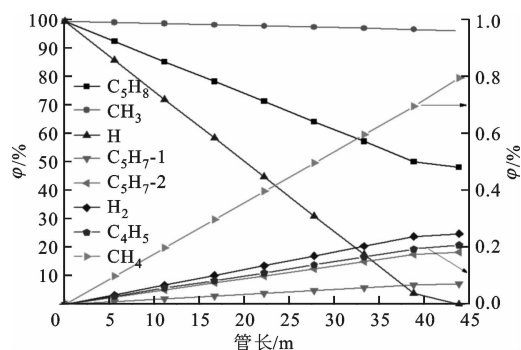


图8 总反应中各原料及产物的体积分数变化情况

烷及异戊二烯基,通过比较氢自由基和甲基含量的变化,发现氢自由基随反应进行变得越来越少,直至完全反应,而甲基曲线变化幅度很小,并且当氢自由基反应完后,单体含量也基本不再变化,说明氢自由基比甲基更容易与单体发生取代反应,即 path2、3 比 path4、5 更容易发生;对于 path2、3,虽然产物成分相同,但是单体失去氢的位置不同,为了进一步作比较,将 path2、3 生成的 C_5H_7 分别记为 C_5H_7-1 和 C_5H_7-2 ,通过比较曲线得到 C_5H_7-2 的生成量大于 C_5H_7-1 ,大约是其的 2.5 倍,说明 path3 比 path2 更有可能发生。模拟结果与 MS 的计算结果吻合。

3 结 论

(1)在单体的 5 条路径中,path1、2、3、4、5 的活化能分别为 437.50、21.37、5.78、50.07、18.45 kJ/mol,比较得出 path3 即由氢自由基夺取单体 C_5 上的 H 生成 H_2 ,无论是热力学参数还是动力学参数都是相对较小的,是单体后续热解过程中发生可能性最大的路径,相应的产物 H_2 在气体成分中所占的比重应该也是较大的。

(2)二聚体的 4 条路径活化能分别是 373.04、354.48、985.11、649.95 kJ/mol,比较得出二聚体中由二聚体先发生开环反应生成两个 C_5H_8 基,然后被甲基夺取氢进一步生成 CH_4 的 path7,是二聚体后续热解过程中发生可能性最大的路径,相应的产物 CH_4 在气体成分中所占的比重应该也是较大的。

(3)通过 Aspen plus 软件对单体的所有路径进行模拟计算,根据产物的分布情况得出 H_2 的含量最高,其中 path3 产生的 H_2 含量大约是 path2 的 2.5 倍。裂解反应模型分析的结果与动力学和热力学得出的结果是吻合的,证明推导的反应路径是合理的,这为废旧轮胎的气化回收利用提供了理论支持。

参考文献:

- [1] 卢娜,辛振祥.废旧橡胶资源化与环境[J].世界橡胶工业,2016,43(7):1-5.
LU Na, XIN Zhenxiang. Resource utilization of waste rubber and environment [J]. World Rubber Industry, 2016, 43(7): 1-5.
- [2] LI Q, LI F, MENG A, et al. Thermolysis of scrap tire and rubber in sub/super-critical water [J]. Waste Management, 2017, 71: 311-319
- [3] TORRETTA V, RADA E C, RAGAZZI M, et al. Treatment and disposal of tyres: two EU approaches; a review [J]. Waste Management, 2015, 45: 152.
- [4] SIENKIEWICZ M, JANIK H, BORZEDOWSKA-LABUDA K, et al. Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: a review [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 147: 560-571.
- [5] AYANOGLU A, YUMRUTAS R. Rotary kiln and batch pyrolysis of waste tire to produce gasoline and diesel like fuels [J]. Energy Conversion & Management, 2016, 111: 261-270.
- [6] MARTÍNEZ J D, PUY N, MURILLO R, et al. Waste tyre pyrolysis: a review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 23: 179-213.
- [7] ACEVEDO B, BARRIOCANAL C. Fuel-oils from co-pyrolysis of scrap tyres with coal and a bituminous waste: influence of oven configuration [J]. Fuel, 2014, 125(4): 155-163.
- [8] LOPEZ G, AGUADO R, OLAZAR M, et al. Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor [J]. Fuel, 2010, 89(8): 1946-1952.
- [9] CZAJCZYŃSKA D, KRZYŻYŃSKA R, JOUHARA H, et al. Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: a review [J]. Energy, 2017, 134: 1121-1131.
- [10] ANTONIOU N, ZABANIOTOU A. Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 20(3): 539-558.
- [11] FEMÁNDEZ A M, BARRIOCANAL C, ALVAREZ R. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 203: 236-243.
- [12] KORDOGLI S, KHIARI B, PARASCHIV M, et al. Impact of different catalysis supported by oyster shells on the pyrolysis of tyre wastes in a single and a double fixed bed reactor [J]. Waste Management, 2017, 67: 288-297.

- [13] ABNISA F, MOHD A W D W. Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire [J]. *Energy Conversion & Management*, 2015, 99: 334-345.
- [14] LIU Y, DING J, HAN K L. Molecular dynamics simulation of the high-temperature pyrolysis of methylcyclohexane [J]. *Fuel*, 2018, 217: 185-192.
- [15] ZHAO T, LI T, XIN Z, et al. A reaxFF-based molecular dynamics simulation of the pyrolysis mechanism for polycarbonate [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 2156-2162.
- [16] 梁悦, 黄茂芳, 曾宗强. 不同制备工艺的天然橡胶裂解色谱质谱分析 [J]. *热带作物学报*, 2011, 32(7): 1364-1371.
- LIANG Yue, HUANG Maofang, ZENG Zongqiang. Pyrolysis GC-MS study of natural rubber for different preparative processes [J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2011, 32(7): 1364-1371.
- [17] 孙玉海. 橡胶的热裂解机理及动力学研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2004.
- [18] 李震宇, 贺伟, 杨金龙, 等. 密度泛函理论及其数值方法新进展 [J]. *化学进展*, 2005, 17(2): 192-202.
- LI Zhenyu, HE Wei, YANG Jinlong, et al. Recent progress in density functional theory and its numerical methods [J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17(2): 192-202.
- [19] 黄金保, 刘朝, 童红, 等. O-乙酰基吡喃木糖热解反应机理的理论研究 [J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(3): 285-293.
- HUANG Jinbao, LIU Chao, TONG Hong, et al. Theoretical studies on pyrolysis mechanism of O-acetyl-xylopyranose [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(3): 285-293.
- [20] 郝玉兰, 张红梅, 李金莲, 等. 1-丁烯热裂解自由基反应模型的建立及验证 [J]. *化工科技*, 2018, 26(1): 36-40.
- HAO Yulan, ZHANG Hongmei, LI Jinlian, et al. Establishment and verification of steam cracking radical reaction model of 1-butene [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2018, 26(1): 36-40.
- [21] AND K H W, ZHANG J. Mechanistic study of thermal decomposition of isoprene (2-methyl-1, 3-butadiene) using flash pyrolysis supersonic jet VUV photoionization mass spectrometry [J]. *Journal of Physical Chemistry: A*, 2007, 111(45): 11487-11492.
- [22] 李金莲, 张红梅, 李春秀, 等. 1-丁烯热裂解反应机理的数值模拟 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2016, 32(5): 1055-1061.
- LI Jinlian, ZHANG Hongmei, LI Chunxiu, et al. Numerical simulation on reaction mechanism of 1-butene pyrolysis [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2016, 32(5): 1055-1061.
- [23] 杜鸟锋, 甯红波, 李泽荣, 等. 1, 3-丁二烯热裂解的动力学计算与模型研究 [J]. *物理化学学报*, 2016(2): 453-464.
- DU Niaofeng, NING Hongbo, LI Zerong, et al. Kinetic calculation and modeling study of 1, 3-butadiene pyrolysis [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016(2): 453-464.
- [24] 任铭琪, 孙维, 张红梅, 等. 1-戊烯热裂解反应机理的数值模拟 [J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2017(6): 2283-2290.
- REN Mingqi, SUN Wei, ZHANG Hongmei, et al. Molecular simulation on pyrolysis mechanism of 1-pentene [J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, 2017(6): 2283-2290.
- [25] 田红, 姚灿, 尹艳山, 等. 5-5'型木质素二聚体高温热解微观化学反应机理研究 [J]. *材料导报*, 2016, 30(22): 152-157.
- TIAN Hong, YAO Can, YIN Yanshan, et al. Microscopic chemical reaction mechanism study of the 5-5' type lignin dipolymer under high temperature pyrolysis [J]. *Materials Review*, 2016, 30(22): 152-157.

[本刊相关文献链接]

- 刘凯, 崔荣洪, 侯波, 等. PVD 薄膜传感器监测强化结构裂纹的可行性研究. 2018, 52(7): 139-145. [doi:10.7652/xjtuxb201807020]
- 张俊红, 戴胡伟, 鲁鑫, 等. 流固耦合作用下航空发动机燃烧室热疲劳研究. 2018, 52(5): 149-156. [doi:10.7652/xjtuxb201805021]
- 姬亚军, 刘云鹏, 杨鸿辉, 等. 纳米片型 MFI 分子筛超临界催化裂解正十二烷和煤油对比研究. 2017, 51(11): 51-56. [doi:10.7652/xjtuxb201711008]
- 袁超, 洪伟, 苏岩, 等. 直喷汽油机起动过程多环芳烃排放的研究. 2017, 51(9): 54-62. [doi:10.7652/xjtuxb201709008]
- 刘凯, 汲胜昌, 钟理鹏, 等. 500kV SF₆ 电流互感器电容屏缺陷下的气体分解特性. 2017, 51(2): 111-120. [doi:10.7652/xjtuxb201702018]
- 张向宇, 陆续, 高宁, 等. 烟气脱硝用尿素水解制氨工艺试验研究. 2016, 50(7): 39-44 [doi:10.7652/xjtuxb201607007]

(编辑 荆树蓉)