

吸热型碳氢燃料催化裂解的研究述评^{*}

何 龙, 潘富敏, 林瑞森

(浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 概述了吸热型碳氢燃料裂解催化剂、引发剂、抑制结焦的研究进展, 分析了超临界流体对吸热型碳氢燃料催化裂解反应的影响, 指出了今后的研究方向。

关键词: 吸热燃料; 烃类燃料; 裂解; 催化; 述评

中图分类号: V511.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2001) 02-0097-04

Review of catalytic cracking of endothermic hydrocarbon fuel

HE Long, PAN Fu-min, LIN Rui-sen

(Dept. of Chemistry, Zhejiang Univ., Hangzhou 310027, China)

Abstract: The evolutions of the catalysts, initiators and the restraining coke of Endothermic Hydrocarbon Fuel (EHF) were presented. The effects of Super Critical Fluid (SCF) on the catalytic cracking of EHF were analyzed. The way of EHF research was pointed out.

Key words: Endothermic fuel; Hydrocarbon fuel; Cracking; Catalysis; Review

1 引 言

吸热型碳氢燃料 (Endothermic Hydrocarbon Fuel EHF) 的化学反应过程研究有两个主要方向, 一是催化脱氢, 二是催化裂解^[1~4]。20 世纪 70~80 年代, 主要以催化脱氢过程为研究重点, 该过程的优点是在较低温度下有较高的转化速率, 反应吸热量大, 产物稳定并产生大量氢气, 对燃烧及催化剂有利, 但所用的催化剂多为贵金属及贵金属熔融盐载体催化剂, 成本高, 易中毒。对原料环己烷的纯度要求较高, 增加了原料的成本。而且催化脱氢的产物为芳烃, 对燃烧室不利, 其生成的萘产生辉光度很高的火焰, 将使发动机燃烧室的热负荷增加, 对吸热燃料的冷却能力起抵消作用^[5]。

90 年代, 吸热碳氢燃料化学反应过程研究转向热裂解和催化裂解。Edwards^[6]等人研究了 JP-7 燃料利用裂解反应的高温热沉来冷却超声速飞行器。高涵在吸热型碳氢燃料冷却模拟系统上的实验表明^[7], NJ-150 的裂解反应也可以起到冷却飞行器的作用。目前俄罗斯正在研制的 T-15 裂解型吸热碳氢燃料^[8], 其质量燃烧热较 T-6 或 JP-7 大 14%, 同时有更

好的燃烧性能。T-15 样品在小于 800 °C 的条件下裂解, 总吸热能力大于 4.6 MJ/kg, 在 20 °C~760 °C 的温度范围内的吸热能力是其质量燃烧热的 8%~10%, 与液氢很接近。

上述研究结果表明, 吸热型碳氢燃料催化裂解过程提供的热沉可以满足超声速和高超声速发动机的冷却要求, 且比环烷烃催化脱氢具有更多的优势: 裂解产物是小分子的碳氢化合物, 具有很好的燃烧性能; 裂解催化剂可用 Cr₂O₃/Al₂O₃ 及沸石分子筛等, 催化活性高, 选择性好, 价格便宜; 同时这类燃料主要分为链烷烃, 来源较环烷烃类吸热型碳氢燃料 (例如 MCH) 更为广泛, 可以直接从石油产品中切割、分离、调配而得^[9]。

2 吸热性碳氢燃料的催化裂解研究

用加热的方法使烷烃裂解为较小的分子 (热裂解), 是一个强吸热过程。该反应的最大优点是不可逆性, 同时除芳烃外对燃料的组成没有其他的特殊要求, 但容易发生二次反应, 出现放热反应, 结果使吸热反应的转化率只能达到 60% 左右, 降低了吸热效果。

^{*} 收稿日期: 2000-05-07; 修订日期: 2000-07-05。基金项目: 国家“八六三”基金资助项目。

作者简介: 何 龙 (1972—), 男, 博士, 研究领域为吸热型碳氢燃料的研究与开发。

而且在低于 538 °C 时热裂解的转化速率比较慢。JP-7 燃料热裂解过程的实际化学热沉约为 0.7 MJ/kg, 只达到理论值 (3.4 MJ/kg 全部生成乙烯的理论热沉) 的 2%^[6]。主要是由于转化率低, 且裂解产物中的饱和烃和芳烃含量较高所致, 表明单纯的热裂解所提供的热沉是有限的。然而, 在加入催化剂的情况下, (催化裂解) 却具有很高的实用价值, 它的转化率甚至可达 100% (改变了反应机理), 使得催化裂解成为吸热型碳氢燃料的很有吸引力的反应类型之一。

由于裂解反应是分子数增加的吸热反应, 高温低压的条件有利于吸热型碳氢燃料进行反应, 而实际应用时, 我们总希望反应在较低的温度和较高的压力下进行。因为较低温度下反应可以减少结焦, 提高吸热能力; 而在飞行器燃料输送系统中, 高压是不可避免的。催化剂和引发剂 (引发剂也可看作是一种催化剂) 的使用正有助于解决这一矛盾。

2.1 裂解催化剂和引发剂的研究

根据热力学数据可知, 燃料裂解形成甲烷、乙烷、丙烷等饱和烃是放热反应, 而形成乙烯和丙烯等不饱和烃是吸热反应。为提高燃料热沉, 要求在尽可能高地提高裂解转化率的同时要尽可能多地生成不饱和烃。因此, 催化剂的研究重点是围绕如何提高烯烃选择性与转化率而展开。

美国早在 20 世纪 70 年代开始从事吸热型碳氢燃料催化裂解催化剂研究, 其中较适用的催化剂是磷酸盐系列, 包括钴、铁镍、铬铜、铬铝、铬铁、镍铜、镍铁、钙铁、铬钙、铁铬、铁铝、钙镍等的磷酸盐系列催化剂。美国空军集中研究了利用氧化铬、贵金属催化剂诸如铂、铈、铈、钇、钼以及它们的混合物 (氧化铬、贵金属催化剂采用氧化铝或类似的物质为载体)、分子筛催化剂等^[10~11]。研究发现与其它催化剂相比, Zeolite 催化剂 (即沸石分子筛催化剂) 具有较高的活性, 裂解产生更多的不饱和烯烃产物, 积炭量少, 可使吸热型碳氢燃料获得更高的热沉。

美国科学家 Spadaccini 等人认为^[10], 用于吸热型碳氢燃料裂解的分子筛催化剂, 应具有大约 0.3 nm ~ 1.1 nm 的有效孔径, 较好的有效孔径大约为 0.4 nm ~ 0.8 nm, 认为硅磷酸铝 (SAPO) 系列分子筛是较有发展前途的吸热型碳氢燃料裂解催化剂。他们在 SAPO-34 分子筛上对链烷烃和传统喷气燃料进行催化裂解, JP-7 燃料在 677 °C, 2 MPa 和空速 150 h⁻¹ 条件下, 转化率达 95% 以上, 裂解产物中不饱和烃的含量较高, 其中饱和烃为 41%, 不饱和烃为 53%, 氢气

6% (均为体积百分比), 可获得 2.56 MJ/kg 的化学热沉, 是热裂解热沉的 3.7 倍。而正庚烷在 SAPO-34 催化剂上裂解时, 最大化学热沉可达 3.087 MJ/kg。显示出了 SAPO-34 分子筛催化剂在吸热型碳氢燃料催化裂解方面应用的巨大潜力。

SAPO 系列分子筛是由美国 UCC (联合碳化物) 公司于 1982 年开发的新型分子筛, 目前研究尚处在实验室阶段, 还没有成熟的商品。SAPO-34 是硅磷酸铝分子筛 SAPO-*n* 系列的一种, 它由 SiO₂, AlO₂⁻ 和 PO₄³⁻ 等三种四面体单元组成。其结构类似于菱沸石, 无水表达式为: $mR \cdot (Si_x \cdot Al_y \cdot P_z) O_2$, 其中 R 为存在于分子筛晶体微孔中的模板剂, *m* 为 R 的摩尔数, *x*, *y*, *z* 分别为 Si, Al, P 的摩尔分数, 并满足 $m = 0 \sim 0.3$, $x = 0.01 \sim 0.98$, $y = 0.01 \sim 0.60$, $z = 0.01 \sim 0.52$, 并且 $x + y + z = 1$ 。孔径在 0.43 nm ~ 0.50 nm 之间, 属于小孔分子筛, 大分子被限制进入。孔道为三维结构, 又无超笼, 不利于易结炭的稠环化合物的形成。目前大部分研究工作主要集中在 C₁ 分子的催化反应中^[12], 特别在甲醇转化选择制取 C₂ → C₄ 轻烯烃的反应过程中具有比 ZSM-5 更优异的催化性能, 该分子筛在这类反应中表现出很高的催化活性和选择性, 最新的研究表明可获得高于 95% 的转化率和 85% 的 C₂ → C₄ 烯烃选择性。

吸热型碳氢燃料的催化裂解研究起步较晚, 目前的研究报道大多是实验室研究, 催化剂本身尚处于开发、筛选阶段, 其工程应用方面, 如裂解催化剂的形状, 反应器 (热交换器) 的形式等, 未见有报道, 这一方面的工作还有待于开展。

提高吸热碳氢燃料裂解反应的转化速率, 降低起始反应温度, 除了加入催化剂, 也可以在燃料中添加引发剂。俄罗斯在引发剂和多相催化剂等方面也进行了研究。Leonid 指出^[8], 引发剂是加入燃料中含量很少 (< 1.5%) 的添加剂, 它是一种含氧、磷、氢等成分的混杂物, 能够产生活性基团, 这些活性基团都能与燃料烃相结合, 活性基团的形成速率大于碳氢燃料的裂解速率。其主要作用是降低燃料分解的起始温度, 同时可以控制反应速度 (可快可慢), 增加反应稳定性。俄罗斯航空发动机中央研究所 (CIAM) 已研制出一种液体引发剂, 在 500 °C ~ 630 °C 温度范围内, 引发剂的浓度小于 0.8% 时, 能使燃料裂解速度提高 2 ~ 7 倍, 同时使裂解起始温度降低约 100 °C。

2.2 裂解结焦的研究

碳氢燃料裂解生成低碳烯烃过程中, 高温下长时间

进行反应,同样要面临结焦问题。结焦会阻塞管路,会使催化剂失活,燃料在高超声速飞行器上结焦后果的严重性是不言而喻的。由于裂解结焦过程本身的复杂性,目前对结焦机理的研究还不太深入。Edwards^[13]认为,在260℃~482℃时主要是由热氧化沉积结焦,482℃以上则以热裂解结焦为主。目前一般认为烯烃、二烯烃、炔烃及芳香烃及贫氢中间缩合物是主要的结焦母体^[14],但对于不同的裂解原料,结焦母体可能各不相同。高涵在吸热型碳氢燃料冷却模拟实验中指出^[7],结焦主要发生在反应管的尾部,这是由于越靠近炉出口,裂解率越高,裂解产物中易结焦成份越多。结焦的形成同反应器的材质有密切关系,Ianovsky^[15]研究发现,对金属表面经机械处理后再经电子等离子体处理,碳氢燃料裂解时几乎不发生结焦。

对于抑制结焦,可借鉴传统烃类裂解反应在原料中加入结焦抑制剂的方法,结焦抑制剂主要有碱金属盐类为主的无机系列,含氧、氮、硫、磷等的有机系列及含锡、锑、铜等的有机金属化合物系列结焦抑制剂。以降低反应混合物中结焦母体的含量及在金属表面形成钝化膜为两种机理^[16]。Betz^[17]实验室开发的多种新型的耐高温、聚合型抑制剂,主要由聚链烯基琥珀酰亚胺为中间体,分别与二羰基化合物、二异氰酸酯、芳香仲胺、磷(硼)类化合物反应而生成的衍生物。这些衍生物的最大特点是在多种液体烃介质中均有抑制结焦功能,并且耐高温。在1992年有人证实苯基醇和1,4-苯基二甲醇可作为防止Jet-A-1燃料在425℃时结焦的产生^[18]。杜邦JFA-5^[19]是唯一用于军用喷气燃料中的改善结焦的添加剂,这种专利产品在JP-TS中的加入量为9mg/L~12mg/L(MIL-T-5224B),虽然单独使用JFA-5可显著改善燃料的结焦状况,但却未能满足燃料JP-8+100的要求。

2.3 超临界状态对催化裂解反应的影响

美国空军研究表明^[20],工作于高超声速飞行器中的吸热型碳氢燃料必定处在超临界状态。燃料的许多组分,正是超临界技术常用的萃取剂,在超高声速飞行器的高温高压环境下,其温度与压力都将超过临界值,成为超临界流体(SCF)。

SCF有类似液体的密度,类似气体的扩散性能和粘度以及零表面张力等特点,因而表现出特殊的物质溶解性,使得在超临界状态下物质进行的化学反应也与常态下气相、液相反应有显著的不同^[21]。其中一个很有意义的结果是,在超临界状态下进行催化裂解反应,可以抑制和减轻常态下催化裂解反应过程中常

见的积炭现象,同时显著改变反应选择性和转化率。SCF能溶解某些导致固体催化剂失活的物质,从而有可能使SCF-固体催化反应长时间地保持催化剂的活性;同时,通过调节温度和压力,使反应混合物处于超临界状态,可使失活的催化剂逐步恢复催化剂的反应活性。SCF的这一特殊性质为吸热型碳氢燃料解决催化剂的积炭失活问题提供了新的途径。

从1998年在波斯顿召开由美国化学会主持的“Symposium of Structure of Jet Fuels V”年会论文可以发现,美国正集中精力在做超临界条件下的裂解反应基础研究。关于超临界流体可以在线萃取积炭前驱体,从而保持催化剂活性的结论已得到了共识。Moser等人^[22]的研究结果表明,超临界条件下的催化裂解与流化床气相催化裂解相比,在总反应活性、催化剂稳定性和产物选择性等方面存在很大差异。在超临界条件下,在催化剂微孔中会形成超密相(Super Dense Phase)。超密相的存在,使初期形成的结焦前体被超临界萃取,因此可以防止焦覆盖在催化剂活性部位上,从而可以使催化剂在很长的反应时间内都保持很高的活性,例如正庚烷在P-Octocat(一种Y型催化剂)作用下发生裂解,在超临界条件下,催化剂的稳定性为几个小时,而在流化催化裂解条件下,催化剂的稳定性却只有几秒钟。高勇等^[23]以易失活的Y型分子筛催化剂为研究对象,用等温固定床管式反应器分别进行液相和超临界相反应,得到当反应在液相进行时,催化剂的活性经过12h后明显下降,而在超临界相操作时,催化剂的同样活性却能保持55h,这表明超临界反应条件对保持催化剂活性具有明显的优势。也就是说,SCF依据其独特的溶解性和扩散性,对结焦类催化剂失活确实有着明显减缓的作用。另外,超临界状态会影响催化剂对反应物和产物的吸附、扩散和脱附。对于中间物是目的产物的连锁反应(裂解反应属于此类),由于中间产物可能从反应相及时移去,反应的选择性将会显著提高。另一方面,产物及时脱离催化剂表面还会增加催化活性位,从而使反应速度大大加快,因此研究超临界流体催化裂解反应是一个非常具有吸引力的领域。

3 今后的研究方向

从吸热型碳氢燃料的催化裂解进展来看,目前还处于初级阶段,研究工作主要集中于几个关键技术问题上,一是催化剂的研究,二是结焦抑制技术的开发,三是超临界流体状态下的催化裂解反应研究,都尚未

取得突破性进展。

高转化率与高选择性的催化剂还需进一步开发,硅磷酸铝分子筛 SAPO-34 对低碳烯烃显示出良好的选择性,是较有发展前途的吸热型碳氢燃料裂解催化剂。为这一方面的研究工作开辟了良好的前景。但新型 SAPO-34 分子筛,本身处在实验室阶段,尚未有成熟的商品,其合成、表征、催化活性测试及工程应用方面等,还有大量的工作可做。结焦抑制技术是吸热型碳氢燃料研究中的一个亟待解决的关键性的技术问题,其研究工作可借鉴现有的石化工业裂解技术的研究思路、方法和手段,但又要针对其自身的特点进行。吸热型碳氢燃料的裂解反应的目的产物低碳烯烃,也正是结焦母体之一,那么通过降低结焦母体含量来抑制结焦,则与吸热型碳氢燃料的目标相悖。另外有些抑制剂能够在金属表面形成钝化膜,降低金属对结焦的催化作用,但这种膜是否会在催化剂表面形成而使催化剂失活,也需要进一步探讨,要兼顾解决这两个矛盾才能使问题得到真正的解决。超临界流体以其独特的性质参与吸热型碳氢燃料的催化裂解反应,为解决裂解催化剂的积炭失活问题提供了新的途径。对吸热型碳氢燃料在超临界条件下的性质及催化裂解反应进行深入研究是非常有必要的,但超临界化学反应目前尚处于起步阶段,超临界理论在吸热型碳氢燃料领域的应用研究也非常少。碳氢燃料在超临界状态下的流体性质以及反应情况非常复杂,且由于超临界实验对仪器设备和实验操作要求非常高(通常需要高温高压设备),这一方面的研究工作还有待广泛开展。

参考文献:

- [1] Jackson K, Corporan E, Budkley P, et al. Test results of an endothermic fuel reactor[R]. AIAA 95-6028.
- [2] Lander H R. Endothermic fuels for high Mach vehicles[C]. Symposium on Structure of Future Jet Fuels, 1987.
- [3] Glassman I, Brezinsky K. Fuels combustion research[R]. AD-A275 122.
- [4] 高涵,李祖光,厉刚,等.吸热型碳氢燃料催化脱氢的研究述评[J].推进技术,1998,19(4).
- [5] Ahern J E. Thermal management of air-breathing propulsion system[C]. AIAA Aerospace Science Meeting and Exhibit, 30th, Reno, NV, Jan 6-9, 1992.
- [6] Edwards, T, Anderson, S. D. Results of high temperature JP-7 cracking assessment[C]. AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 31st, Reno, NV. Jan. 11-14, 1993.
- [7] 高涵,李祖光,厉刚,等.吸热型碳氢燃料冷却模拟系统的建立[J],推进技术,1999,20(5).
- [8] Ianovski Leonid S, Moses Clifford. Endothermic fuels for hypersonic aviation. AGARD-CP-536, 1993.
- [9] Partha S G. Advanced aircraft fuel evaluation[R]. AFWAL TR-87-2034.
- [10] Spadaccini Louis J, et al. Method of cooling with as endothermic fuel[P]. US Patent 5176814, 1993.
- [11] Spadaccini Louis J, et al. Endothermic fuel system[P]. US Patent 5232672, 1993.
- [12] Tomoyuki I, Hirokazu M, et al. Preparation of silico-aluminophosphates by the rapid crystallization method and their catalytic performance in the conversion of methanol to light olefins[J]. Applied Catalysis, 1990, 58: 155.
- [13] Edwards T, Atria J. Deposition from high temperature jet fuels[J]. ACS Petroleum Chemistry Division PREPRINT, 1995, 40(4): 649.
- [14] Dreitzer G A, Myakochin A S, et al. Investigation of hydrocarbon fuels as coolants of spacecraft high-temperature structures[M]. Moscow Aerospace Heat Exchanger Technology, Moscow Aviation Institute, 1993.
- [15] Ianovski L S. Endothermic fuels for hypersonic aviation[C]. Symposium on Fuels and Combustion Technology for Advanced Aircraft Engines, AGARD-CP-536, 1993.
- [16] 刘广舜,侯凯湖,王宗祥.蒸汽裂解制乙烯装置急冷锅炉结焦抑制剂的研究[J].石油学报,1998(11):1.
- [17] 田剑临.抑制设备内油垢沉积的防垢剂[J].巴陵石化科技,1996(4):56.
- [18] 黄毅,张东.高热安定性喷气燃料 JP-8+100 的研制[J].军用航油(国外部分),1997(2):15.
- [19] 黄毅,张东.高热安定性喷气燃料 JP-8+100 的研制(续)[J].军用航油(国外部分),1997(4):6.
- [20] Edwards T. USAF supercritical hydrocarbon fuels interests[R]. AIAA 93-0807.
- [21] Yu Jian, Eser Semih. Thermal decomposition of C10-C14 normal alkanes in near-critical and supercritical regions: product distributions and reaction mechanisms[J]. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36(6): 2517.
- [22] Moser W R, Suer M G, Dardas Z, et al. Mechanism of the catalytic cracking of heptane under supercritical fluid conditions[R]. PREPRINTS, ACS Division of Petroleum Chem., 1998(2):450.
- [23] 高勇,朱晓蒙,朱中南,等.超临界反应条件下 Y 型分子筛催化剂失活的研究[J].催化学报,1995(1):44.

(编辑:龚士杰)