

混配型吸热碳氢燃料热裂解及催化裂解*

咸春雷, 方文军, 张 波, 王彬成, 林瑞森

(浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 为提高吸热型碳氢燃料的吸热能效, 将辅助燃料 Y 按不同比例与碳氢燃料混合, 配制成新的混配型 YNNJ-150 燃料, 利用连续流吸热型碳氢燃料裂解微型反应色谱评价装置, 考察了它的热裂解转化率和低碳烯烃的选择性, 并在 HZSM-5 分子筛上进行了催化裂解评价。结果表明混配型 YNNJ-150 燃料不仅降低了裂解温度, 同时提高了燃料裂解的低碳烯烃的选择性, 增加了燃料的吸热能力, 且混合辅助燃料 Y 的比例为 15% 时的混配燃料 Y₁₅NNJ-150 的效果最好。混配型燃料可成为今后研究的一个重要方向。

关键词: 吸热燃料; 烃类燃料; 混合燃料; 热降解; 催化裂解

中图分类号: V312.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2003) 02-0179-04

Thermal cracking and catalytic cracking of the mixing endothermic hydrocarbon fuel

XIAN Chun-lei, FANG Wen-jun, ZHANG Bo, WANG Bin-cheng, LIN Rui-sen

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

Abstract: In order to improve the endothermic capability of endothermic hydrocarbon fuels, new YNNJ-150 fuel was prepared by adding Y additive to NNJ-150. Cracking conversion and selectivity of light carbon olefins of mixing endothermic hydrocarbon fuels was investigated by the microreactive chromatogram installation. Results show that the mixing YNNJ-150 not only decreases the temperature of cracking, but also improves the selectivity of light olefins and endothermic capability. Mixing fuel of containing percent 15 Y is best in all different proportions. Cracking performance of mixing fuel on HZSM-5 was further studied. The mixing endothermic hydrocarbon fuels may be the focus of future research.

Key words: Endothermic fuel; Hydrocarbon fuel; Mixed fuel; Thermal degradation; Catalytic cracking

1 引 言

吸热型碳氢燃料因可望更好地解决高超声速飞行器的冷却问题而受到重视, 美国曾以沸石分子筛为催化剂, 对吸热型碳氢燃料的催化裂解进行了评价^[1], 但固体催化剂裂解碳氢燃料要应用于高超声速的航空、航天飞行器却还存在着一些技术困难。为此, 美国和俄罗斯开始着手引发剂(添加剂)的研制和开发。鉴于国内目前在这方面还是空白, 难度较大, 我们首先在 NNJ-150 吸热型碳氢燃料^[2,3]的基础上, 用辅助燃料 Y 与 NNJ-150 按不同比例进行混配, 制备了新的 YNNJ-150 吸热燃料, 提高吸热型碳氢燃料的吸热能效,

并在 ZSM-5 催化剂上进行了催化裂解评价。

2 实验部分

2.1 吸热型碳氢燃料的制备

通过对原油进行实沸点切割, 然后进行调配制成的吸热型碳氢燃料(NNJ-150), 混配吸热型碳氢燃料 YNNJ-150 是把 NNJ-150 与一种辅助燃料 Y 按不同比例混合配制而制成, 其主要性质与 NNJ-150 对比见表 1。

2.2 吸热型碳氢燃料裂解测试

裂解反应利用连续流吸热型碳氢燃料裂解微型反应色谱评价装置^[3,4]中进行, 其热裂解测试条件为在反应管内全部填充小瓷管, 反应温度为 500℃, 600℃,

* 收稿日期: 2002-05-08; 修订日期: 2002-07-15。基金项目: 国家“八六三”基金资助项目(863-2-1-1-7)。

作者简介: 咸春雷(1976—), 男, 硕士, 研究领域为吸热型碳氢燃料的研制与开发工作。

Table 1 Main properties of endothermic hydrocarbon fuel

Endothermic hydrocarbon fuel	NNJ-150 (Y = 0%)	Y _a NNJ-150 (Y = 5%)	Y _b NNJ-150 (Y = 10%)	Y _c NNJ-150 (Y = 15%)	Y _d NNJ-150 (Y = 20%)
Density 20℃/ (g/cm ³)	0.805 63	0.803 78	0.802 86	0.802 12	0.801 66
Viscosity 20℃/ (mm ² /s)	1.722	1.614	1.578	1.556	1.542
Heat output/ (kJ/ml)	34.72	34.59	34.15	33.02	32.46
Refractive index (20℃)	1.448 0	1.444 2	1.442 7	1.437 6	1.435 0

700℃, 氮气流速为 60ml/min, 燃料进料速度为 0.15ml/min, 反应产物经冰水浴冷却后, 分离的气体混合池中充分混合后进入气相色谱中, 用 50m KCl/Al₂O₃ PLOT 毛细色谱管柱分离, FID 检测, 收集液体产物并计量, 催化裂解时在反应管中部放置 1g 所需的催化剂, 反应前催化剂要在 500℃干燥的氮气流中预处理 2h, 其它条件与热裂解反应基本相同。

因主要考察低碳产物的生成情况, 而低碳产物主要存在于气态产物中, 因此, 裂解转化率可以近似地定义为气态产物的质量产率。气态产物中各物质的选择性按面积归一法计算。

3 结果与讨论

3.1 反应温度不同 NNJ-150 及 YNNJ-150 裂解结果

图 1 为 NNJ-150 及 YNNJ-150 在不同反应温度时的热裂解结果。

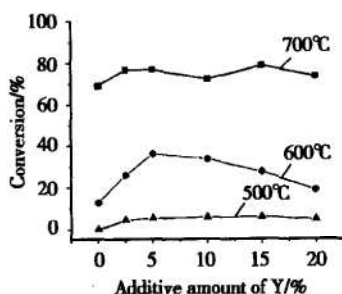


Fig.1 Conversion in cracking of YNNJ-150 at different temperature

通过实验发现, 热裂解发生的温度比较高, NNJ-150 未加辅助燃料 Y 时在 500℃时基本上不发生裂解, 在 600℃时也只有少量的热裂解。烃的热裂解主要通过自由基机理进行, 产生自由基需要较高的能量, 烃自由基经过多次裂化, 生成大量的乙烯和少量的甲烷和 α -烯烃^[5], 所以升高温度有利于自由基的生

成和自由基的多次裂化, 提高 NNJ-150 的转化率和低碳烯烃的选择性。

从图 1 中可以看出混配型 YNNJ-150 在 500℃时已经开始裂解, 在 600℃时 YNNJ-150 的裂解转化率有了明显的提高, 其中在 5% 时提高最为明显, 说明在 NNJ-150 中添加了辅助燃料 Y 后, 提高燃料的裂解转化率, 降低燃料的裂解温度。辅助燃料 Y 在高温下易产生一种烷基自由基, 它引发了烃类化合物, 使 C-C 键更易发生均裂, 产生自由基, 从而引发了整个反应进行^[6]。在 700℃时裂解转化率提高不明显, 这主要是由于在 700℃高温下 NNJ-150 的裂解已经较明显^[2], 烷烃可以直接发生 C-C 均裂而使裂解反应进行, 从而使 Y 的引发效果表现的不是很突出, 总体的转化率变化不大。

图 2 为不同温度下低碳烯烃的选择性图。从中可以看出, YNNJ-150 系列混配燃料在不同的温度下随着 Y 量的增加, 乙烯、丙烯的选择性都有较大的提高, 在 500℃时乙烯的选择性提高最为明显, 且在 Y 的含量为 15% 时提高最大, 丙烯、丁烯则提高不是很明显, 均低于 600℃与 700℃的选择性, 但在高温下丙烯的选择性有很大的提高。这主要是由于在 500℃时辅助燃料 Y 生成烷基自由基能与直链烷烃作用, 使 C-C 键断裂生成仲碳自由基, 仲碳自由基以 β 断裂生成乙烯, 当温度升高到 600℃时烃链中 C-C 键已能断裂生成自由基, 温度高时自由基相互碰撞的几率加大, 使自由基数量相对减少, 使乙烯的选择性有所下降。当温度升高到 700℃时上述作用更加突出, 烷烃会很快断键生成自由基引发反应, 使辅助燃料 Y 的作用表现不明显。

在不同配比的混配燃料中含 15% Y 乙烯、丙烯的选择性最高, 因为当 Y 的含量较少(5%)时, 在 500℃时生成的自由基较少, 引发反应发生的速率相对较低, 当 Y 的含量增多时引发反应的速率就会较高, 但当 Y 的含量过多(20%)时, 生成的自由基之间相互碰撞使自由基的含量反而降低了, 导致烯烃的选择性降低。在图中可以看出 Y 的含量为 15% 时低碳烯烃的选择性最高。YNNJ-150 混配燃料在低碳烯烃的选择性乙烯和丙烯提高较大, 其中乙烯提高最大, 而丁烯的选择性提高不明显, 可能是因为辅助燃料 Y 能产生乙基自由基, 烷烃生成自由基后主要是按 β 断裂原则反应, 且 Y 生成的自由基也能自身失去一个 H·变成乙烯, 使乙烯、丙烯的选择性提高较大, 而丁烯相对较小。在总的来看 600℃时 Y_cNNJ-150 的低碳烯烃的选择性最好。

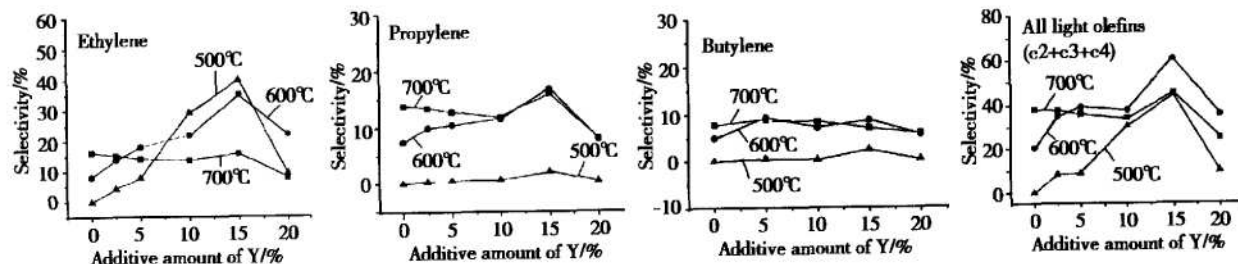


Fig.2 Selectivity of light olefin in cracking gas of YNNJ-150 at different additive amount and temperature

3.2 催化剂上裂解稳定性研究

图3反应了500℃时TOS(time on stream)对YNNJ-150在ZSM-5催化剂上催化裂解转化率的影响。由图3可以看出,YNNJ-150与NNJ-150在ZSM-5催化剂上的裂解转化率随TOS的变化较小,说明ZSM-5型分子筛催化剂失活速率较慢,这与ZSM-5分子筛的独特孔道结构有关。在ZSM-5分子筛的孔道中没有超笼,而积碳的前驱态的体积比较大,在ZSM-5孔道中不易形成,即具有择形性,使催化剂的反应失活较慢。YNNJ-150与NNJ-150相比在ZSM-5催化剂的裂解转化率均有所降低,其中含15%Y的YNNJ-150混配燃料的裂解转化率降低最少。主要因为在催化裂解中,碳氢化合物主要按正碳离子机理反应,催化剂的酸性中心,即反应的活性中心可以提供 H^+ (即B酸中心),使烃类化合物转化成正碳离子^[7],而在YNNJ-150中含有羟基,当Y含量较低时,它会吸附在B酸中心上,这样就占据了B酸中心,从而使B酸中心数目减少,反应活性降低,从而使裂解转化率略有降低。当Y的含量增加到15%时羟基基团与B酸中心的吸附外还有部分在酸性中心上活化解离成正碳离子,使裂解程度降低减慢,当Y的含量进一步加大到20%时,烷基碳正离子之间会发生碰撞,使碳正离子减少,阻碍了反应的进行,所以转化率就会很快下降。

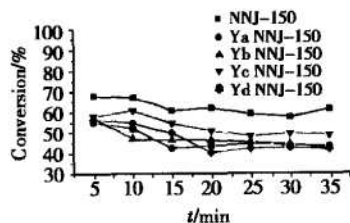


Fig.3 HZSM-5 catalytic conversion of YNNJ-150 at different time

3.3 催化剂上低碳烯烃选择性的研究

图4为不同TOS时不同配比的YNNJ-150在

ZSM-5催化剂上的催化裂解的低碳烯烃的选择性。

图4可看出, Y_c NNJ-150的低碳烯烃选择性均比NNJ-150和其他配比的YNNJ-150有明显的提高,在15min时 Y_c NNJ-150燃料裂解的低碳烯烃的选择性都有所增加,但 Y_a NNJ-150和 Y_b NNJ-150均比NNJ-150还要有所降低,这是由于加入Y使B酸中心数目减少,降低了催化剂的活性。 Y_d NNJ-150也要低于NNJ-150,这主要是由于当Y的含量增大到20%时生成的碳正离子之间相互作用,会发生链终止反应,碳正离子的数量降低,使选择性降低。

从图4中可以看出 Y_c NNJ-150与NNJ-150及其他配比的混配燃料相比,乙烯、丙烯的选择性有很大的提高,而丁烯的选择性提高不明显。催化剂ZSM-5的孔径较小,主要以单分子机理反应进行,催化剂的孔径形成较强的电场与可吸附的碳正离子之间相互作用加大,催化剂的孔径越小,催化剂上的氧原子与可吸附的反应中间体(碳正离子)就越接近,它们之间相互作用就会越大,促使乙烯、丙烯的生成,同时正碳离子可以将 H^+ 转移给催化剂生成烯烃,使烯烃含量增加,催化剂的活性中心是酸性中心(B酸、L酸),在不加辅助燃料时起作用的主要是B酸中心^[8],而当加入辅助燃料Y时,Y中产生的羟基可以被部分L酸中心所吸附,使酸中心增多,增加了反应活性中心,当Y的含量较少(5%)时,反应的活性中心增加较少,反应活性增加就不明显,但当Y的含量进一步增加到20%时,由于碳正离子相互碰撞而使碳正离子减少,从而使反应活性降低,低碳烯烃的选择性下降。从总的低碳烯烃的选择性来看,含15%Y的 Y_c NNJ-150燃料是最好的,相比于其它的燃料有较大的提高。与NNJ-150相比,裂解转化率有了一定的降低,但低碳烯烃的选择性却有较大的提高,总的低碳烯烃的产率(裂解转化率*选择性)也有了很大的提高,如在15min时NNJ-150的产率是12.86%,而 Y_c NNJ-150为

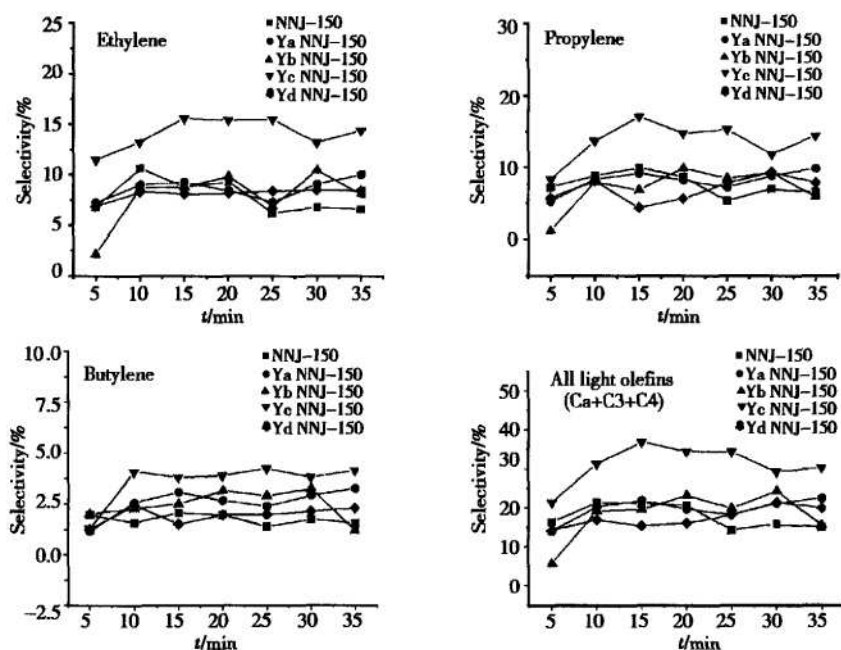


Fig.4 Selectivity of light olefin in catalytically cracking gas of YNNJ-150 at different time

20.08%。随 TOS 的延长烯烃的选择性略有下降,这可能是由于催化剂部分失活所致。

4 结 论

(1) YNNJ-150 的裂解温度比 NNJ-150 低,且提高低碳烯烃的选择性,从而提高了燃料的吸热能力。

(2) ZSM-5 催化剂上, Y_c NNJ-150 的各低碳烯烃的选择性都明显提高,总的低碳烯烃的产率也提高较大。

(3) YNNJ-150 系列的吸热燃料中, Y_c NNJ-150 的裂解转化率和低碳烯烃的选择性都比其他几种燃料要高,因而吸热效果也为最好。

总体而言,新配制的混配型吸热型碳氢燃料 YNNJ-150 与吸热型碳氢燃料 NNJ-150 相比,物性没有明显改变,但能进一步提高吸热能力,更能适应高超声速飞行器的使用要求。

参考文献:

- [1] Ahern J E. Thermal management of air-breathing propulsion system[C]. AIAA, Aerospace Science Meeting and Exhibit, 30th, Reno, NV, Jan 6-9, 1992.
- [2] 李祖光,高 涵,厉 刚,等. 吸热型碳氢燃料的量热研究[J]. 推进技术, 1999, 20(4).
- [3] 潘富敏,何 龙,林瑞森. 吸热型碳氢燃料的结焦研究(II) 结焦抑制剂的性能评价[J]. 推进技术, 2001, 22(3).
- [4] 朱万良,潘富敏,高 涵,等. 吸热型碳氢燃料的结焦研究(I) 测焦装置及结焦抑制剂[J]. 推进技术, 2001, 22(1).
- [5] 丘坤元. 自由基聚合高活性多功能引发体系[J]. 石油化工, 1993, 22(6): 409 ~ 418.
- [6] Morton J Gibian, Robert C Corley. Organic radical-radical reactions disproportionation vs combination[J]. Chemical Reviews, 1973, 73(5): 441 ~ 464.
- [7] Buchanan J S. The chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units[J]. Catalysis Today, 2000, 55: 207 ~ 212.
- [8] Hollander M A den, Wissink M, Makkee M. Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 223: 85 ~ 102.

(编辑:朱立影)