

吸热型碳氢燃料催化裂解热沉测定^{*}

何 龙, 郭永胜, 王彬成, 林瑞森

(浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 报道了一套高温下测量吸热型碳氢燃料催化裂解热沉的稳态热导型流动热量计, 仪器常数标定结果线性关系良好, 符合 Tian's 方程, 可以正常工作; 测定了 500 °C 和 600 °C 下吸热型碳氢燃料 RL7 及 NNJ-150 在 SAPO-34 分子筛催化剂上的催化裂解热沉, 并与相同条件下热裂解热沉相比较, 结果表明, 吸热型碳氢燃料在 SAPO-34 分子筛催化剂上发生催化裂解能够比热裂解获得更高的热沉, 燃料吸热工作温度可降低 100 °C。

关键词: 吸热燃料; 烃类燃料; 催化; 裂化; 热沉; 热量器

中图分类号: V434.14

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2003) 03-0278-04

Measurement on catalytic cracking heat sink of endothermic hydrocarbon fuels

HE Long, GUO Yong-sheng, WANG Bin-cheng, LIN Rui-sen

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

Abstract: A high temperature steady heat conduction flow calorimeter was constructed to determine the catalytic cracking heat sink of endothermic hydrocarbon fuels (EHF). The linear relation for the thermal constant was good and it was believed to be in conformity with Tian's equation. This calorimeter can be used in experiments reliably. The catalytic cracking heat sink of EHF named RL7 and NNJ-150 on zeolite SAPO-34 were measured at 500 °C, 600 °C respectively. Contrasting with pyrolytic cracking heat sink at the same conditions, the results show that the heat sink of NNJ-150 can be enhanced due to the existence of zeolite SAPO34. The endothermic working temperature of EHF could be decreased by 100 °C.

Key words: Endothermic fuel; Hydrocarbon fuel; Catalysis; Cracking; Heat sink; Calorimeter

1 引 言

吸热型碳氢燃料(EHF)的热裂解是一个吸热过程,可以提供一定的化学热沉以增加燃料的吸热能力,但反应温度要求较高,容易发生二次反应或结焦而出现放热反应,所提供的化学热沉较低。与热裂解相比,催化裂解有更高的实用价值^[1]。选择合适的催化剂,可以控制反应向预定的方向进行,反应过程更有利于吸热;可降低燃料裂解的活化能,降低燃料的起始裂解温度,使燃料在较为温和的条件下有较高的吸热能力;产物分布好,选择生成小分子产物有利于燃烧。如何准确测量 EHF 在有无催化剂情况下的热沉成为燃料及催化剂研制开发的首要问题。虽然已

经设计建立了一套专门用于测量燃料热裂解热沉的装置^[2,3],但该装置不能添加固体催化剂而无法用于燃料催化裂解热沉(气固相反应)测定。固体催化剂存在下的量热系统,不仅仅是结构上比气相量热复杂,而反应的类型从均相转为气固非均相反应,反应的机理及传热原理等方面都有本质的变化。在气固反应的高温量热研究方面,国内外还未见类似的研究报道。本文报道了一套用于测定 EHF 催化裂解热沉的实验装置,并比较研究了相同条件下正庚烷和 NNJ-150 燃料的热裂解热沉与催化裂解热沉。

2 仪器装置

催化裂解热沉测定装置由 5 个子系统组成: 载

* 收稿日期: 2002-05-13; 修订日期: 2002-06-23。基金项目: 国家“八六三”基金资助项目(863-2-1-1-7)。

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。

气系统; ④油料系统; ⑤温度系统; 测量系统; 产物分析系统。其中, 载气系统、油料系统与文献[2, 3] 大致相同, 产物分析系统与文献[4, 5] 大致相同。

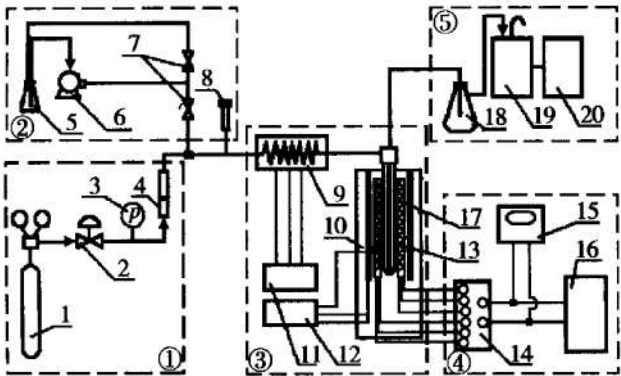


Fig. 1 Steady heat conduction calorimeter for catalytic cracking heat sink of EHF

Carrier system: 1 N₂ 2 Surge damping valve 3 Manometer 4 Rotor flowmeter; ④Fuel supply system: 5 Fuel tank 6 Micro-pump 7 Valve 8 Injector; ⑤Temperature system: 9 Preheater 10 Heater 11, 12 Temperature controller; Measurement system: 13 Thermopile 14 Switch 15 Digital voltmeter 16 Recorder 17 Reactor; Production analysis system: 18 Gas-liquid separator 19 Gas chromatograph 20 Computer workstation

为更精密地控制系统温度, 本流程改用两台 AI 人工智能控制器控制体系温度, 控制范围为室温~1 200 ℃, 精度 700 ℃时在 0.1 ℃以内。为保证反应气体充分预热, 预热管由总长 5 000mm 的 Φ3mm 不锈钢管制成, 绕成 300mm 长, Φ30mm 的盘管柱, 反应气体稳定在 300 ℃, 再进入量热室进行反应并量热。由于要添加催化剂床层, 量热室采用竖式套管结构, 反应管有内、外两管, 由耐高温的石英玻璃制成, 外管长 450mm, 直径 Φ20 × 2mm, 内管长 500mm, 直径 Φ6 × 1mm。催化剂层床装在石英套管夹层中, 用相同体积的惰性填料代替催化剂, 则测得为相同条件下燃料热裂解热沉, 测得结果可作为催化裂解热沉的参照。反应物由氮气携带, 经预热盘管充分预热气化后, 进入量热室与催化剂床层接触, 发生反应, 产生一定的热效应, 由测量系统采集信号后经计算得到燃料热沉。

3 工作原理

有关高温热导型流动热量计的量热结构、原理、操作及性能测试详见文献[2, 6], 根据 Tian's 方程给出的热导式热量计工作原理, 有

$$W = K \cdot \phi + \Lambda \cdot d\phi/dt$$

式中 W 为系统热功率, ϕ 为热谱曲线峰高, K 为热量

常数, Λ 为热容常数。由上式可知, 量热室发生的热功率由两部分组成, 一是通过热电堆流向热阱 $W_1 = K \cdot \phi$, 二是由量热室有效热容所吸收 $W_2 = \Lambda \cdot d\phi/dt$, 在本实验中, 由于固体催化剂的存在, 量热室的有效热容变大, 若采用非稳态法测量热效应, 方程第二项 $\Lambda \cdot d\phi/dt$ 测量不准而带来的误差较大。为了使量热结果更为准确, 本实验中采用稳态热导量热方式, 即连续进样, 使量热系统内反应稳定发生, 以恒定的热功率吸热, 达到稳态时, 量热室温度不随时间变化 $d\phi/dt = 0$, 此时, $W = K \cdot \phi$ 。燃料热沉为: $H = W/F_m$, F_m 为燃料稳定的质量流量。

4 实验

4.1 仪器常数的测定

通过电能标定来测得仪器常数, 在量热室内均匀布置电加热丝, 使发热部位与催化剂床层相同, 测量方法见文献[2], 给定 $W = I \cdot U$, 测得 ϕ , 以 $W-\phi$ 作图, 斜率即为仪器常数 K 。其结果如图 2 所示。

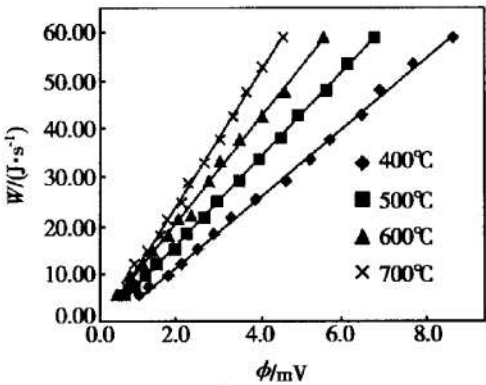


Fig. 2 Thermal constant at different temperature

Table 1 Measured results for thermal constant K

Temperature/ ℃	400	500	600	700
$K/(W \cdot mV^{-1})$	7.42	9.25	11.14	14.18
R^2	0.9982	0.9992	0.9963	0.9979

由仪器常数测定结果可知, 本仪器的 W 与 ϕ 线性关系良好, 相关系数都在 0.99 以上, 说明仪器性能良好, 可以正常工作。

4.2 热裂解与催化裂解热沉测定

测定了浙江大学自主研制开发的吸热型碳氢燃料 RL7 和 NNJ-150 热裂解与催化裂解热沉, 其中, RL7 为正构烷烃, NNJ-150 是以石油为原料, 经过切割、精制、调配及添加添加剂等流程制备而得的吸热型碳氢燃料, 是 NJ150 的第二代改进产品, 其部分物性数据如表 2 所示。分子筛 SAPO-34 的制备采用文献[4, 5]

方法,由本实验室自行合成,由于每批操作工艺的问题,所制得 SAPO-34 分子筛产品在晶粒大小,纯度上略有不同,对比表 3 中的数据,自行制备的 SAPO-34 分子筛 XRD 衍射特征峰与美国联碳公司(UCC)公布的标准谱图基本相同,说明成功制备了 SAPO-34 分子筛催化剂,但纯度略差。

Table 2 NNJ-150 physicochemical properties

Properties	NNJ-150
Density $d^{15.6}/(g/cm^3)$	0.81
Boiling point $T_b/^\circ C$	222.82
Viscosity $20^\circ C/(mm^2/s)$	2.12
Calorific value/(MJ/kg)	43.21
$C_p/(kJ/kg\cdot^\circ C)$	2.01
$\lambda_{90}/(W/m\cdot K)$	0.12

Table 3 XRD characteristic tide relatively intensity of SAPO-34

2θ	$100\times I/I_0$	
	By UCC	By our lab
9.45-9.65	100	100
16.0-16.2	50	53
20.5-20.9	72	73
30.5-30.7	24	21
31.0-31.4	18	25

在预热温度为 300℃,量热室温度为 500℃,600℃时,氮气流量为 0.08m³/h,不同进油流量下的热裂解与催化裂解热沉,测定结果见图 3~ 6。

由于燃料催化裂解在高温下结焦情况比较严重,有时甚至无法达到稳态,因此,实验温度选择在 500℃和 600℃下进行。由图 3 可知,本实验测得 RL7 的 600℃热裂解热沉与文献[4](0.53MJ/kg~ 0.78MJ/kg)大致相符,说明两套仪器均工作正常。在 500℃时,烃类一般不发生热裂解反应,不添加催化剂时,热沉只是燃料升温所吸收的显热,RL7 与 NNJ-150 均表现较低的热沉值。而添加催化剂后,燃料发生了吸热

的化学反应,提供了附加的化学热沉,因此热沉有所提高;在 600℃时,SAPO-34 的存在同样使燃料的裂解热沉有所增加,燃料在这个温度下可以发生热裂解反应,其热沉包括物理热沉与化学热沉在内,催化剂的加入,改变了产物的分布及反应的深度,使化学热沉有所提高,因此热沉有所增加。

在同一温度下,SAPO-34 分子筛催化剂的存在对 RL7 的热沉增加效果要较 NNJ-150 更为明显一些,这是因为 SAPO-34 分子筛属于中孔分子筛,小分子烃类较为容易进入其孔道并发生反应,而 NNJ-150 含大分子烃类较多,且含有一部分异构烃类,有的分子难以进入孔道内发生反应,因此,SAPO-34 分子筛对于 NNJ-150 的热沉提升就没有象 RL7 那样有利。可以说明,SAPO-34 分子筛对于低分子烃的催化效果要优于大分子烃类。同时可以看到,对于同一种燃料,在 500℃时的催化裂解热沉与 600℃时的热裂解热沉相当,说明催化剂的存在,使燃料的吸热工作温度大致降低了约 100℃。另外,图中的热沉曲线都随燃料流量的增加而有所降低,这是由于随着燃料流量的增加,其在反应床层内的停留时间缩短,反应的深度变浅而造成的。

本文重点在于对 EHF 的热裂解与催化裂解热沉测定方法进行了探讨,以对比研究催化剂对燃料热沉提高的效果。采用了填充床方式添加催化剂,床层的阻力对于提高燃料流速度有一定的限制,实际使用时,则应以涂层方式固定催化剂,在这方面,有待于进一步开展研究。而且,高温下催化剂的结焦也是重点要开展研究的课题。燃料本身来讲,超声速飞行器中的燃料流速也是以超声速流动的,对于固定尺寸的裂解反应器来讲,燃料流速的增加,停留时间的缩短,必然使燃料实际热沉有所降低,因此必须使燃料的最大吸热能力更高才行。

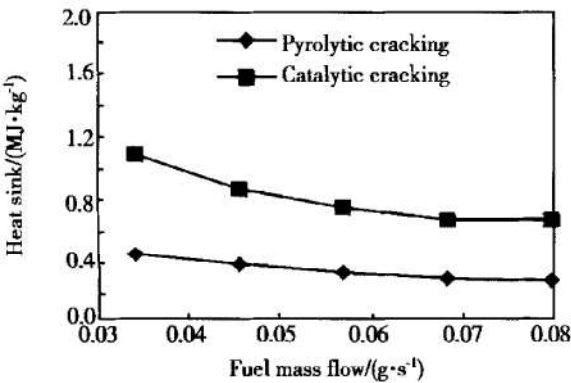


Fig. 3 Heat sink of RL7 at 500 °C

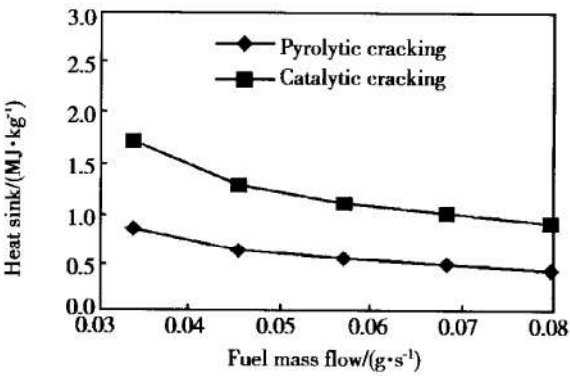


Fig. 4 Heat sink of RL7 at 600 °C

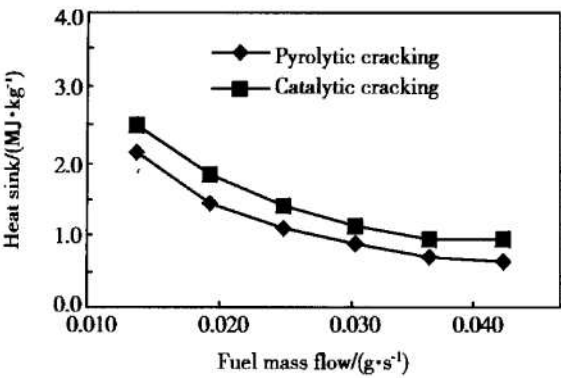


Fig. 5 Heat sink of NNJ-150 at 500 °C

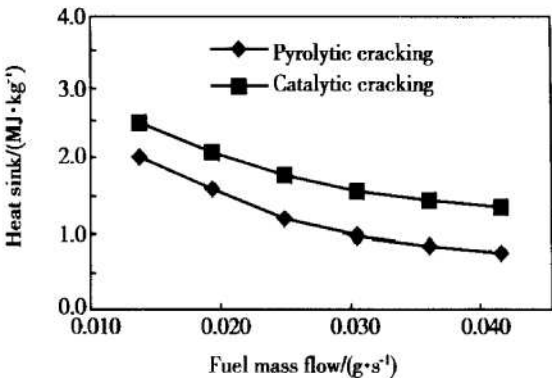


Fig. 6 Heat sink of NNJ-150 at 600 °C

5 结 论

(1) 本文报道了一套吸 EHF 热裂解与催化裂解热沉测定装置, 仪器常数线性关系良好, 表明实验仪器设计合理, 结果可靠, 符合 Tian's 方程, 可用于对比研究 EHF 的热裂解与催化裂解热沉的变化情况。

(2) SAPO-34 分子筛能够提高 RL7 与 NNJ-150 的裂解反应热沉, 说明催化剂的存在, 使燃料能够发生或是改善吸热化学反应, 提供或增加燃料的附加化学热沉, 使燃料热沉较纯热裂解有所提高。

(3) SAPO-34 分子筛可以使 EHF 的吸热工作温度降低大约 100 °C, 对于小分子烃的裂解热沉增加效果要优于对大分子烃。

参考文献:

[1] 何 龙, 潘富敏, 林瑞森. 吸热型碳氢燃料催化裂解研究述评[J]. 推进技术, 2001, 22(2).

[2] 李祖光, 高 涵, 厉 刚, 等. 吸热型碳氢燃料热沉的测定[J]. 推进技术, 1998, 19(2).

[3] 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).

[4] 李祖光, 高云芳, 莫为民, 等. 吸热型碳氢燃料用 SAPO-34 催化剂的合成与性能[J]. 推进技术, 2001, 22(4).

[5] 王 健, 林瑞森, 方文军, 等. 吸热燃料裂解催化剂 CuA-PSO-34 的合成及性能[J]. 推进技术, 2001, 22(6).

[6] 田安民, 秦自明, 曾宪诚, 等. RD-I 型热导式自动量热计的研制[J]. 高等学校化学学报, 1981, 2(2).

致 谢: 感谢航天科工集团 31 所为本项目提供的大量支持。

(编辑: 王居信)

(上接第 203 页)

如表 3 所示, 比较 Q_3 和 Q_3' 以及 Q 和 Q' 的大小, 进一步论证了隔热圆筒在加热和冷却阶段的隔热性能; 另外, 比较 Q_2 和 Q_3 , 可以看出, 电热丝加热热量大部分通过法兰传导到与之连接的舱体上去, 随着加热过程的进行, Q_2 增加迅速, 而 Q_3 由于隔热圆筒的作用, 增加并不明显。因此在工程应用上, 要考虑工作过程对舱体温度分布的影响。

Table 3 Balance of rocket engine system's energy

Time/s	Heat energy/W					
	Q_1	Q_2	Q_2'	Q_3	Q_3'	$Q=Q_1-Q_2-Q_3$ $Q'=Q_1-Q_2'-Q_3'$
6000	1.3	0.355	0.32	0.512	0.56	0.424 0.42
12000	3.9	2.319	2.09	0.521	0.82	1.06 0.99
12600	0	2.232	2.02	0.525	0.826	- 2.757 - 2.846
18600	0	4.018	3.622	0.55	1.046	- 4.568 - 4.668

(Q' , Q_2' , Q_3' : The results without adiabatic canister; Q or Q' : Positive refers to increase of system's energy, otherwise decrease of system's energy)

参考文献:

[1] 朱宁昌. 液体火箭发动机设计[M]. 北京: 宇航出版社,

1994: 387-411.

[2] 闵桂荣. 航天器热控制[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 396-387.

[3] 孙 冰, 蔡国飙, 陈 全, 等. 单组元发动机热回浸现象的理论分析[J]. 推进技术, 1997, 18(3): 40-44.

[4] 孔祥谦. 有限单元法在传热学中的应用(第三版)[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 69-73.

[5] 陶文铨. 计算传热学的近现代进展[M]. 北京: 科学出版社, 2000.

[6] Weatherill N P, Hassan O. Efficient three dimension delaunay triangulation with automatic point creation and imposed boundary constrains[J]. *Int J for Number Meth Engn*, 1994, 37: 2005.

[7] 沈 军. AutoCAD 在有限元前处理中的应用[J]. 计算机辅助设计与制造, 2001, 10: 40-41.

[8] Parikh P, Pirzadeh S, Lohner R. A package for 3-D unstructured gird generation, finite element flow solution and flow field visualization[R]. *NASA Contract Report* 182090, 1990.

(编辑: 王居信)