

文章编号: 1006-9941(2007)04-0305-05

温度对 USY 催化模型吸热燃料甲苯超临界 裂解结焦及前驱体的影响

陈桂梅, 李子木, 张香文, 米镇涛

(天津大学化工学院 绿色合成与转化教育部国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 以甲苯为模型燃料, 研究了温度对 USY 催化燃料裂解结焦及其前驱体的影响。采用热重、 ^{13}C 固体核磁、元素分析、色质联用、程序升温氧化法等手段对催化剂上的焦炭和液相产物中的焦炭前驱体进行了考察。结果表明, 沉积在催化剂上的焦炭主要为缩合度较高的多环芳烃, 随着温度的升高, 结焦量增加, 液相产物中多环芳烃的环数和含量均呈增加趋势。因此得出高温对抑制焦炭的产生不利。

关键词: 分析化学; 焦炭前驱体; 催化裂解; 甲苯; USY 催化剂

中图分类号: TQ517.2; TJ7

文献标识码: A

1 引言

反应可控型吸热碳氢燃料是燃料在超高速飞行器中应用的新概念和新途径^[1,2], 一方面, 燃料通过吸热作用起到对飞行器的快速冷却, 另一方面, 燃料裂解生成具有更高燃烧热值和良好点火性能的小分子烃类。超临界催化裂解是吸热燃料实现吸热的有效方式。但是, 吸热燃料在裂解过程中容易积炭, 结焦会堵塞燃料管线、喷嘴、精密阀件, 腐蚀密封物质, 会使催化剂失活, 可能破坏发动机的正常工作甚至导致飞行的失败^[3-5]。因此, 如何避免燃料裂解积炭是超超声飞行的一个重要问题。

要提出避免吸热型碳氢燃料积炭的方案, 必须先研究燃料催化裂解的结焦行为。焦炭的生成是一个动态过程, 其产率和性质与反应体系的温度、压力、时间及原料的性质密切相关^[6-12]。国内外^[13-14]对温度对结焦的影响进行了大量的研究, 但这些研究都是从石油化工的角度出发, 在常压下进行, 而吸热燃料未来的工作环境将是高温高压的超临界状态, 在此环境下, 碳氢燃料的结焦行为将发生巨大变化。我们已经研究了压力对甲苯催化裂解结焦及其前驱体的影响^[15]。本文采用流动法实验装置, 以甲苯为模型吸热燃料, USY 分子筛为催化剂, 研究超临界条件下温度对催化裂解结焦的影响。考察了催化剂上的焦炭组成, 分析了液相产物中焦炭前驱体的含量变化。

收稿日期: 2007-05-31; 修回日期: 2007-07-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(20576098)

作者简介: 陈桂梅(1980-), 女, 硕士研究生, 从事化学工艺的研究。

e-mail: chguimei@yahoo.com.cn

2 实验部分

2.1 原料与催化剂

甲苯: 纯度 $\geq 99.5\%$, 临界温度 $318.60\text{ }^\circ\text{C}$, 临界压力 4.1 MPa 。

USY 型分子筛催化剂: 温州华华集团公司提供, $n(\text{SiO}_2): n(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 5.5$ 。压片成型, 粉碎后筛分(20~40目), $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2.5 h。

2.2 流动法催化裂解实验

超临界状态下甲苯催化裂解的流程包括进样系统、反应系统和产物收集系统。原料甲苯由高压液相色谱泵打入反应器进行催化裂解反应, 系统压力由背压阀调节。反应产物通过冷凝器到达气液分离器, 收集液相产物。反应完毕, 氮气吹扫管路 30 分钟。催化裂解反应压力为 6.0 MPa , 原料甲苯的进料速率为 0.5 mL/min 。

2.3 焦炭及其前驱体的分析

对结焦催化剂进行了热重、 ^{13}C 固体核磁和元素分析。用色质联用分析仪对液相产物进行了分析。称重法和程序升温氧化法分别确定了催化剂和反应管内壁及瓷环上的焦炭量。

3 结果与讨论

3.1 焦炭的化学组成及结构的确定

3.1.1 热重分析法确定催化剂上焦炭的种类

在热重分析中, 不同的物质会产生不同的失重峰。本研究采用热失重分析仪对新鲜催化剂和反应温度为 $475\text{ }^\circ\text{C}$ 下的结焦催化剂在空气气氛中进行分析。图 1 是新鲜和结焦催化剂的热失重分析结果。

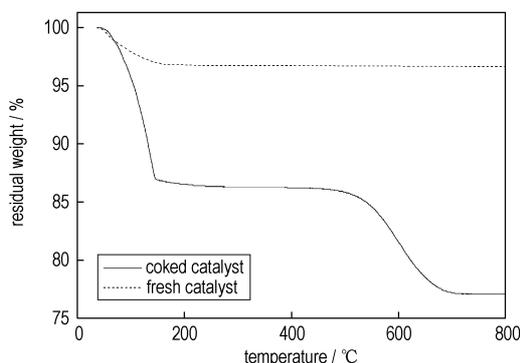


图 1 新鲜催化剂和结焦催化剂的热重分析结果

Fig.1 TG curves of fresh catalyst and coked catalyst

从图 1 可以看出,新鲜催化剂只有一个失重峰,为催化剂的表面结晶水的失重峰。而结焦催化剂有两个失重峰,在 150 °C 以下为结晶水和低沸点烃的失重峰;500 ~ 700 °C 为高沸点物质的失重峰,这些高沸点物质可能是大分子的芳香族碳氢化合物。

3.1.2 ^{13}C 固体核磁共振分析焦炭中碳元素的存在形式

焦炭组分中碳原子所处的化学环境不同,在 ^{13}C 固体核磁共振波谱中的化学位移也不同。因此可以通过 ^{13}C 固体核磁共振波谱判断处于不同化学环境中的碳原子,进一步判断焦炭的组成。图 2 为反应温度为 475 °C 下结焦催化剂的 ^{13}C 固体核磁共振分析结果。

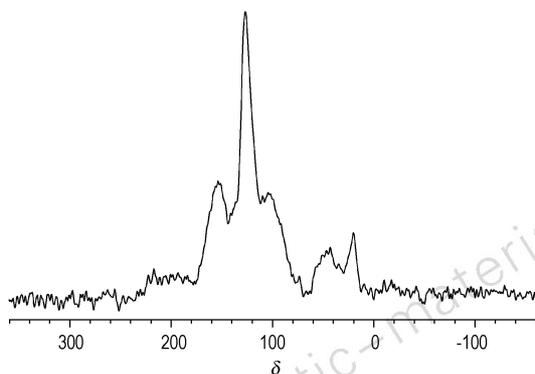


图 2 结焦催化剂的固体核磁共振分析结果

Fig.2 The solid-state ^{13}C NMR spectrum of coked catalyst

由图 2 中可以看出,焦炭中碳原子存在的化学环境可以归属为以下几类:化学位移在 100 以下表明碳原子是以脂肪碳的形式存在;化学位移在 100 ~ 175 之间表示碳原子以芳香碳的形式存在,其中在 100 ~ 130 之间的峰表示为与氢原子相连的碳,130 ~ 175 之间的峰表示为不与氢原子相连的碳。对峰面积进行粗略积分得出,沉积在催化剂上的焦炭 80% 以上以芳香碳的

形式存在,脂肪碳连在芳香环上或者以脂肪烃的形式存在。由此可得出催化剂上沉积的焦炭主要为芳香烃化合物。

3.1.3 元素分析焦炭的碳氢比

为了进一步验证不同温度下芳烃发生缩合反应的程 度,将结焦催化剂用玛瑙研钵研碎,置于聚四氟乙烯烧杯内,在 80 °C 时用 40% 的氢氟酸使其充分溶解,过滤,将滤饼用蒸馏水冲洗若干次,120 °C 烘干,将烘干后的滤渣用德国产 Elementar Vario EL 元素分析仪测定其碳氢比。将不同反应温度下催化剂上焦炭缩合物的碳氢比列于表 1。

表 1 不同温度下催化剂上焦炭碳氢比测定结果

Table 1 The atom ratio of carbon to hydrogen versus temperature on coked catalyst

temperature / °C	425	450	475	500	525
the atom ratio of C/H	1.26	1.41	1.57	1.68	1.97

由表 1 可以看出,焦炭的碳氢比在 1.25 ~ 2.0 之间分布,说明焦炭以缩合度较高的多环芳烃化合物为主,假设焦炭分子中没有取代基的存在,这一比例对应 2 ~ 8 个环的浓缩芳环。随着温度的升高,催化剂上的焦炭碳氢比增加,即焦炭的缩合度增大。这是因为焦炭的生成是芳烃发生缩合反应的结果,单环芳烃首先缩合成双环芳烃,进一步缩合成三环和四环芳烃,最后成稠环的焦炭。这是典型的连串反应,不论是哪个具体反应,都有一个共同的特点,随着温度的升高,不断释放出氢,残物的氢含量降低,碳氢比增加。因此随着温度的升高,焦炭的缩合度增大。

3.2 焦炭前驱体的分析

采用美国 Agilent 公司生产的色质联用分析仪(气相色谱仪型号为 HP6890N,质谱仪型号为 HP5975)对反应液相产物进行分析。结果表明,液相产物中主要含苯、二甲苯、三甲苯、萘以及未裂解的甲苯,此外,还发现有微量的多环芳烃存在。这些多环芳烃是焦炭生成的前驱体。随着反应温度的变化,它们的环数和含量也有所变化。图 3 ~ 图 8 列出了四类多环芳烃的含量随反应温度的变化趋势。它们的含量是以单位进料量为基准。

结果表明,温度较低时,液相产物中的四类多环芳烃的含量均最低,随着温度的升高,它们的含量均显著增加。值得提出的是,温度由 425 °C 升高到 475 °C 时,萘系列产物的含量增加幅度很大,而更大环的芳烃含量增加幅度较小,尤其温度为 425 °C 和 450 °C 时,液相产物中没有菲存在,这是因为低温时,甲苯发生缩合反应

的程度较低,因此生成更大环芳烃的含量很少,而温度高于 450 °C 时,较大环的芳烃的含量增加很快,而较小环的芳烃含量虽然也有所增加,但增加幅度明显减小。这是因为高温下,较小环的芳烃进一步缩合生成了较大环的芳烃,因此导致连串反应的中间产物即较小的多环芳烃的含量增加幅度有限。由图 5 ~ 图 8,还可以得出,这些较大环芳烃的含量随温度的增加近似呈指数关系增加。

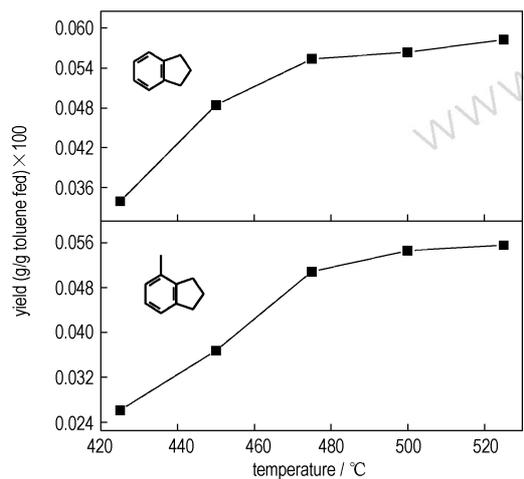


图 3 液相产物中茛系列芳烃含量随反应温度的变化
Fig. 3 Yields of series of indene in liquid phase versus cracking temperature

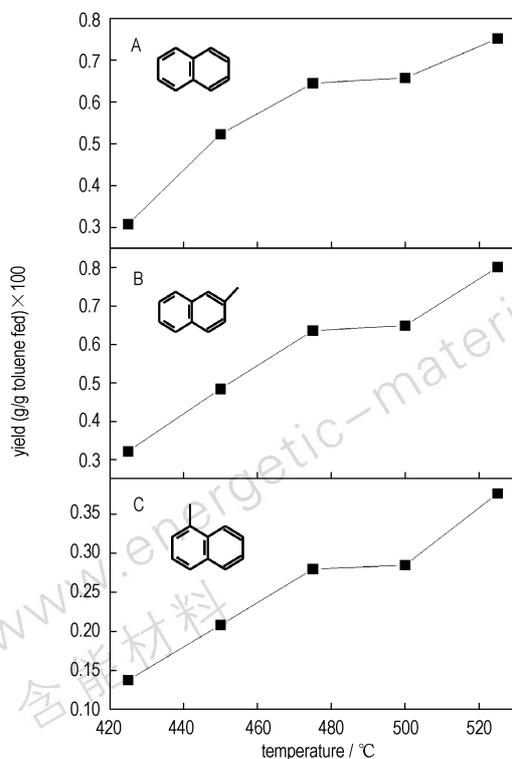


图 4 液相产物中萘系列化合物含量随反应温度的变化
Fig. 4 Yields of series of naphthalene in liquid phase versus cracking temperature

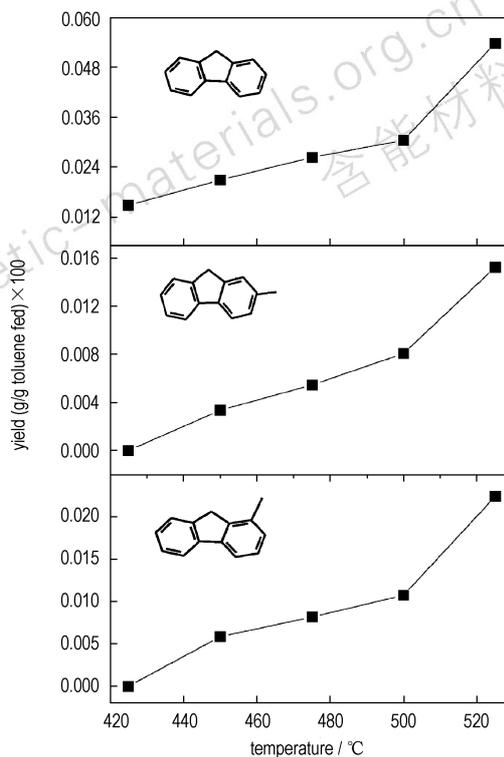


图 5 液相产物中芴系列化合物含量随反应温度的变化
Fig. 5 Yields of series of fluorine in liquid phase versus cracking temperature

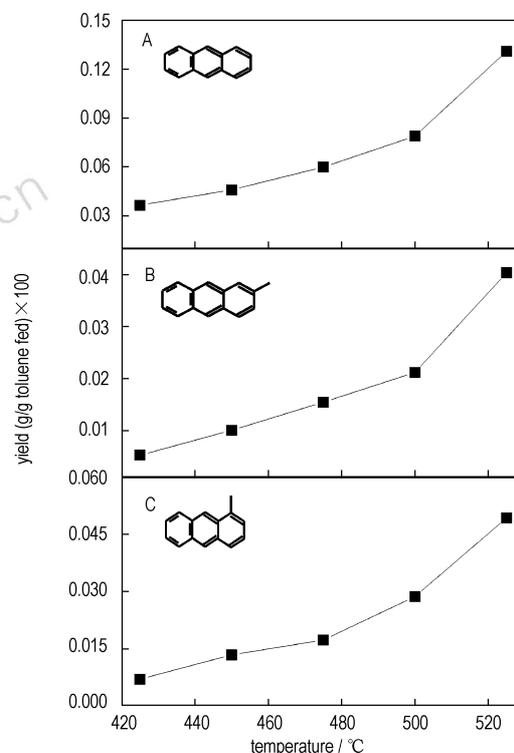


图 6 液相产物中蒽系列化合物含量随反应温度的变化
Fig. 6 Yields of series of anthracene in liquid phase versus cracking temperature

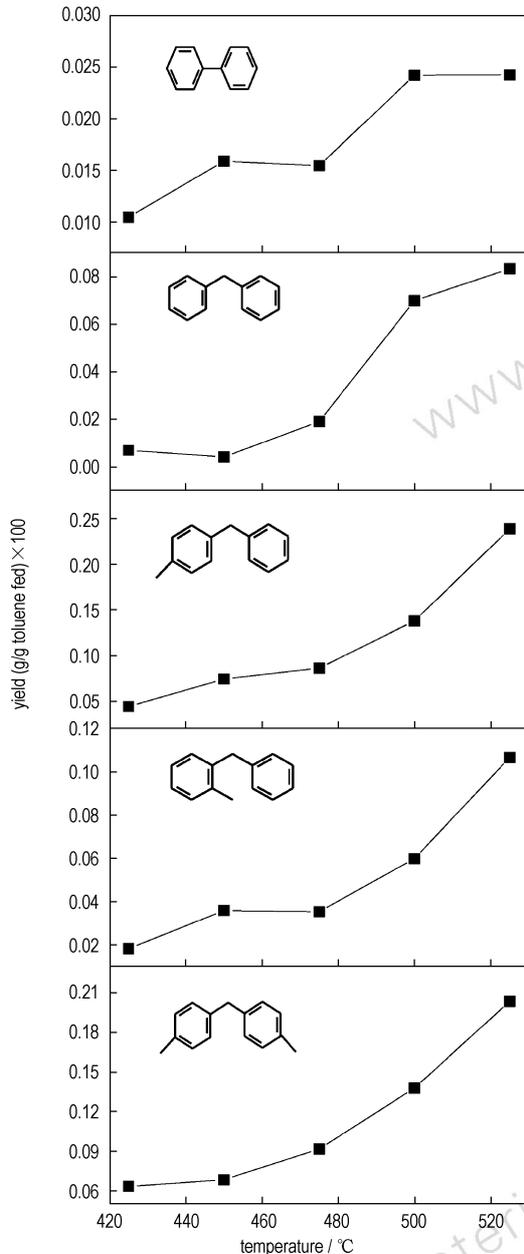


图7 液相产物中联苯系列芳烃含量随反应压力的变化

Fig. 7 Yields of series of biphenyl in liquid phase versus cracking pressure

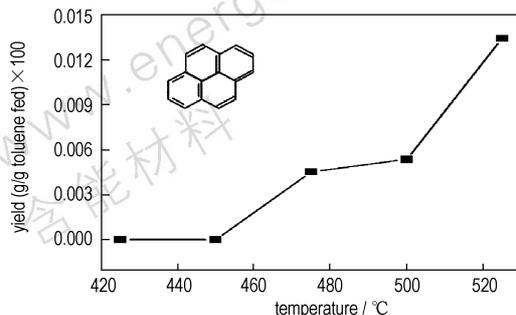


图8 液相产物中菲的含量随反应温度的变化

Fig. 8 The yield of phenanthrene versus cracking temperature

3.3 焦炭量的测定

质量差法确定反应前后催化剂上的焦炭量,程序升温法分析反应管内壁和瓷环上的焦炭量,结果如图9所示。焦炭量也是以单位进料量为基准。由于程序升温法只能确定焦炭中碳元素的质量,但焦炭主要以缩合度较高的多环芳烃为主,其中氢元素的含量极低,因此可以将碳元素的质量近似看作焦炭的总质量。

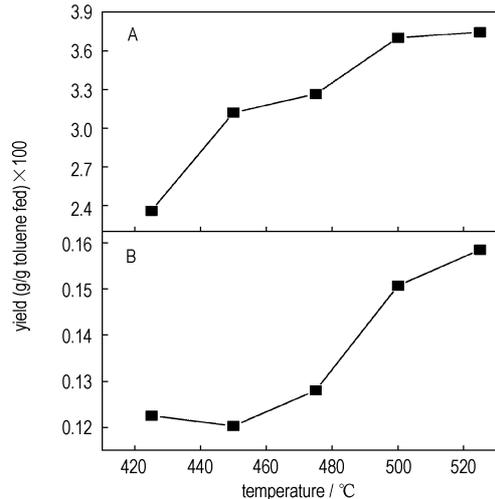


图9 焦炭量随反应温度的变化

Fig. 9 Yields of coke versus cracking temperature: (A) coke on catalyst; (B) coke on inner surface of the reactor and coke on ceramic ring

由图9看出,反应管内壁和惰性瓷环上的结焦量仅为催化剂上结焦量的4%左右。说明生成的焦炭主要沉积在催化剂上。随着反应温度的升高,沉积在催化剂和反应管内壁及瓷环上的焦炭量均呈增加趋势。这些进一步说明,温度升高易导致焦炭的生成。

4 结论

模型吸热燃料甲苯超临界催化裂解过程中沉积在催化剂上的焦炭主要以多环芳烃的形式存在。随着反应温度的升高,催化剂上焦炭的碳氢比增加,液相产物中的焦炭前驱体(多环芳烃)的含量增加,催化剂和反应管内壁及瓷环上的焦炭总量增加。这些充分说明温度升高,导致燃料生成的焦炭和焦炭前驱体的含量增加,不利于飞行器的飞行,必须提出相应的解决方法。

参考文献:

- [1] Huang H, Spadaccini L J, Sobel D R. Fuel-cooled thermal management for advanced [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2004, 126(2): 284 - 293.
- [2] Lander H, Nilson A C. Endothermic fuels for hypersonic vehicles

- [J]. *Journal of Aircraft*, 1971, 8(4): 200–207.
- [3] Edwards T. Cracking and deposition behavior of supercritical hydrocarbon aviation fuels[J]. *Combust Sci and Tech*, 2006, 178: 307–334.
- [4] 范启明, 米镇涛, 张香文, 等. 提高航空燃料热稳定性的研究进展[J]. 石化技术与应用, 2002, 20(4): 261–263, 272.
FAN Qi-ming, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen, et al. The process of improving stabilization of aviation fuels[J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2002, 20(4): 261–263, 272.
- [5] Spadaccini L J, Sobel D R, Huang H. Deposit formation and mitigation in aircraft Fuels[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2001, 123(4): 741–746.
- [6] Elmer B L, Mary J Wornat, Philip G Felton, et al. The effects of pressure on the yields of polycyclic aromatic hydrocarbons produced during the supercritical pyrolysis of toluene [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30: 1371–1379.
- [7] M Guisnet, P Magnoux. Organic chemistry of coke formation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 212: 83–96.
- [8] William R M, Murat G S, Zissis D, et al. Mechanism of the catalytic cracking of heptane under supercritical fluid conditions[J]. *Preprints-Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society*, 1998, 43(2): 450–453.
- [9] Ward T A, Ervin J M, Zabarnick S, et al. Pressure effects on flowing mildly-cracked n-decane[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2005, 21(2): 344–355.
- [10] Magnoux P, Canaff C, Machado F, et al. Coking, aging, and regeneration of zeolites XIII. composition of the carbonaceous compounds responsible for the deactivation of a USHY zeolite during toluene disproportionation[J]. *Journal of catalysis*, 1992, 134: 286–298.
- [11] Chin J S, Lefebvre A H. Influence of flow conditions on deposits from heated hydrocarbon fuels[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1993, 115(3): 433–438.
- [12] Eser S, Song C, Copenhaver R, et al. Kinetics of thermal degradation and solid formation during high-temperature stressing of jet fuels and related model compounds[J]. *Preprints-Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society*, 1992, 37(2): 493–504.
- [13] Patrick Magnoux, Andry Rabearisara, Henrique S Cerqueira. Influence of reaction temperature and crystallite size on HBEA zeolite deactivation by coke[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 304: 142–151.
- [14] C A Henriques, J L F Monteiro, P Magnoux, et al. Characterization of the coke formed during o-xylene isomerization over mordenites at various temperatures[J]. *Journal of catalysis*, 1997, 172: 436–445.
- [15] 陈桂梅, 张香文, 米镇涛. 压力对 USY 催化甲苯裂解结焦及其前驱体的影响[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(2): 211–216.
CHEN Gui-mei, ZHANG Xiang-wen, MI Zhen-tao. Effects of pressure on the coke and its precursors formation during catalytic cracking of toluene over USY catalyst[J]. *Journal of fuel chemistry and technology*, 2007, 35(2): 211–216.

Effects of Temperature on the Coke and its Precursors Formation During Catalytic Cracking of Toluene over USY

CHEN Gui-mei, LI Zi-mu, ZHANG Xiang-wen, MI Zhen-tao

(Key Laboratory of Green Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Effects of temperature on coke and its precursors formation were studied during catalytic cracking of toluene over USY catalyst. The coke and its precursors were analyzed by TGA, solid-state ^{13}C NMR, elemental analysis, GC-MS and temperature-programmed oxidation (TPO). The coke deposited on the catalyst is mainly composed of polyaromatic hydrocarbons (PAH). It reveals that the total amount of coke and the yield of PAH and its ring numbers in liquid phase increase with the increase of cracking temperature. It concludes that high temperature is bad for coke inhibition.

Key words: analysis chemistry; precursors of coke; catalytic cracking; toluene; USY catalyst