

吸热型碳氢燃料的结焦研究*

(iv) 测焦装置及结焦抑制剂

朱万良, 潘富敏, 高 涵, 何 龙, 林瑞森, 宗汉兴

(浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 建立了一套脉冲微型反应色谱系统, 用以研究吸热型碳氢燃料结焦性能和结焦抑制剂效果。以正庚烷为裂解原料, 在所研究的四种结焦抑制剂中, 首次发现噻吩效果最好, 加入质量分数为 1×10^{-3} 的噻吩可以抑制 92% 的结焦。该系统具有设备简单、停留时间短、操作方便、参数容易变更的特点, 所测定的数据合理, 重复性好, 适于快速评价结焦抑制剂。

关键词: 吸热燃料; 裂化; 脉冲微型反应测焦系统; 结焦抑制剂

中图分类号: V-434.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2001) 01-0085-04

Coking property of the endothermic fuel

(iv) Coke detector and coking-inhibitors

ZHU Wan-liang, PAN Fu-min, GAO Han, HE Long, LIN Rui-sen, ZONG Han-xing

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

Abstract: A set of impulse micro reactor chromatogram system was established in order to explore endothermic fuel's coking performance and coking inhibitor's effect. Coking quantity was measured by on-line chromatogram. By using *n*-Heptane as cracking feedstock, we studied four kinds of coking inhibitor in which the thiophene's effect was found for the first as the best one. With thiophene of mass fraction 1×10^{-3} added, the quantity of coking reduced reached 92%. This system is featured for its simple structure, short reaction period, flexibility in operation, ease in changing parameter as well as reasonable results and good repetition. It is fit to evaluate the characteristic of endothermic fuel, and make a solid basis for the further application.

Key words: Endothermic fuel; Cracking; Impulse micro reactor chromatogram system; Coking inhibitor

1 引 言

吸热型碳氢燃料的化学吸热是通过吸热裂解来实现的。裂解过程经常出现结焦问题^[1], 从而会引起油路堵塞, 发动机熄火, 降低金属材料的抗腐蚀性能等严重不良后果。向燃料中添加结焦抑制剂是简单易行的抑制结焦的方法。

国内外文献中所采用的测焦方法很多。插片法^[2]是通过测量结焦前后结焦片的质量差来测量结焦量。这种方法费时费力, 操作繁琐, 定量重复性差。物料衡算法^[3]是将大型裂解反应器与色谱仪连接, 流程由于连接阀件较多, 给操作带来一定困难, 实验周

期也较长。热重法^[4]虽然可以在线反映裂解过程中焦炭沉积速度的变化, 但实验精度受到称量的限制。本文在总结文献工作的基础上, 设计出脉冲微型反应色谱系统, 旨在测量吸热型碳氢燃料的结焦速率, 并筛选出理想的结焦抑制剂。

2 实 验

2.1 实验装置及流程

图 1 为为脉冲微型反应色谱装置及流程图, 主要包括以下三部分: 裂解反应系统, 温度控制及测试系统, 在线色谱分析系统。

反应器主要部件包括反应管和加热炉。反应管

* 收稿日期: 2000-02-05; 修订日期: 2000-04-28。基金项目: 国家“八六三”基金资助项目。

作者简介: 朱万良 (1975—), 男, 博士生, 研究领域为新型吸热碳氢燃料。

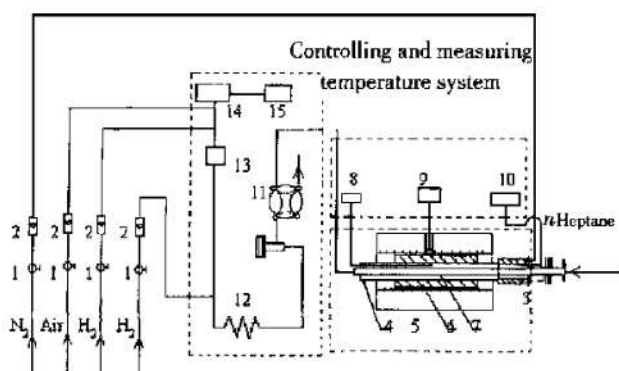


Fig. 1 Flow chart of impulse micro reactor chromatogram system

- 1) Surge damping valve 2) Rotor flowmeter 3) Preheater 4) Stainless steel thimble 5) Heater 6) Copper 7) Quartz reaction tube 8) Measuring temperature thermocouple and digital voltmeter 9) Controlling temperature thermocouple and accurate temperature controller 10) Preheat system and controlling temperature thermocouple and accurate temperature controller 11) 4 port valve 12) Chromatographic column 13) Methanator 14) Hydrogen flame detector 15) Chromatographic workstation

是一根内径 2.5 mm 的石英管, 嵌套在 $\phi 12 \times 9$ mm 的不锈钢管中, 石英管出口端与不锈钢管间的环隙密封, 入口端与预热部分相连, 载气(N_2)携带燃料蒸气经预热炉加热至 573 K, 再脉冲注入石英反应管。反应器置于外径 29 mm、长 250 mm 的铜芯体内, 芯体放在加热炉中, 在 200 mm 的反应区域内无温度梯度。反应炉功率 1 kW, 最高温度 1273 K。由镍铬-镍硅热电偶反馈炉温信号给 DWT-702 精密控温仪(± 0.1), 再与可控硅执行器的协同处理来实现温度控制; 一根可在不锈钢套管中自由移动的镍铬-镍硅热电偶和数字电压表可测量反应管不同位置的温度。在线色谱分析系统由 102G-D 气相色谱仪、色谱工作站组成。反应管和色谱仪均用高纯氮为载气。

2.2 实验方法

由微量注射器注入 1 微升裂解原料, 经反应管裂解后, 由四通阀切换裂解产物被排空; 再注入氧气烧焦, 烧焦产物经四通阀切换经甲烷转化炉被普氢还原为甲烷, 最后进入检测器。

因为燃料进样很少, 烧焦生成的一氧化碳、二氧化碳在热导检测器上的信号很小, 无法准确测定结焦量。于是使用甲烷转化炉使一氧化碳、二氧化碳在镍催化剂的作用下, 于 653 K 和氢气反应转化为甲烷(转化率可达 98% 以上), 再用高灵敏度的氢焰检测器进行分析, 就显著提高了测焦精度。

进行裂解反应时, 取反应管温度最高的一段作为反应温度, 该温度段内几乎无温度梯度, 可视为恒温区。经测量反应管轴向温度分布, 恒温区长度确定 L , 并且在 873 K 至 1173 K 范围内恒温区变化不大, L 可视为常数。由于脉冲反应物的量很少, 因此用反应载气流量代替总物料流量。停留时间 θ 可通过下式计算:

$$\theta = \frac{V}{v_{N_2}} = \frac{L \times S}{v_{N_2}}$$

上述符号都具有一般意义^[5]。

氢火焰离子检测器是质量型检测器, 即峰面积与样品的质量成正比。在设定的温度下, 进行碳氢燃料的热裂解。检测烧焦后产物峰面积, 根据峰面积与结焦量的方程可得出吸热型碳氢燃料热裂解反应的结焦量。

2.3 方法考核

装置性能的优劣主要由实验数据的重复性和合理性来衡量。由于反应器的表面特征对结焦速率影响很大, 所以为保证实验数据的重复性, 必须有一个能够再现的反应器表面。在重复性实验中, 除了裂解温度, 停留时间等条件固定外, 还采用氧化表面法使表面条件能够再现, 即用氧气烧掉上次裂解反应生成的焦后, 再注入一定量的氧气使表面达到完全的氧化状态时的反应器表面。在此表面上进行正庚烷裂解结焦实验结果列于表 1。从表中的数据可以看出: 数据的重复性好, 标准偏差 $\sigma = 0.91$, 变异系数 $U = 0.037$, 数据精度高。

Table 1 Experimental results of pyrolysis coke deposition of *n*-heptane

No.	1	2	3	4	5	Average
Yield of C1 (μg/pulse)	23.9	24.6	26.3	25.4	23.8	24.8

* Reaction condition: $T = 1053.2$ K, $\theta = 2.96$ s

另外, 还考察了不同温度和停留时间下的结焦规律。温度和停留时间决定了裂解深度, 结焦量应随着裂解深度的增加而增大, 图 2 与图 3 说明无论是调整反应温度还是停留时间, 结焦量都随裂解深度增加而增大, 而且呈线性增加。得到的结论与文献[6]相同。表明, 这套装置表征吸热型碳氢燃料的结焦特性有效。

3 结焦抑制剂的评价实验结果与讨论

3.1 四种结焦抑制剂的实验结果

结焦抑制剂抑制结焦的机理: (1) 使反应管表面

钝化,抑制管壁的催化效应。(2)改变自由基反应历程,抑制均相或非均相反应结焦。(3)改变结焦的物理形态,使之松散,易于清除。以上机理可能同时存在。结焦抑制剂的种类较多,主要有含硫化合物、含磷化合物、硫磷化合物、金属氧化物、硼化合物以及有

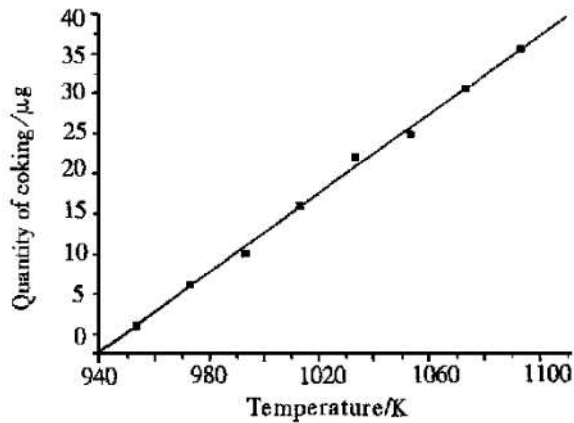


Fig. 2 Relation between quantity of coking and reaction temperature

机硅氧烷等。本文选一种含硫化合物,两种含磷化合物,一种稀土金属氧化物作为结焦抑制剂,既有纵向比较,又有横向比较。四种结焦抑制剂的试验结果见表 2。

从表 2 的结果看出,四种结焦抑制剂对结焦都有

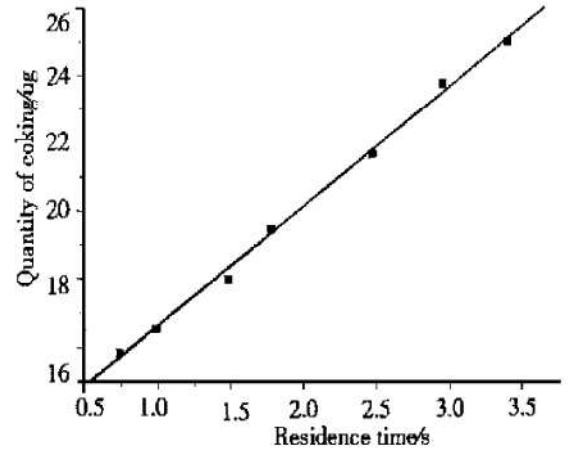


Fig. 3 Relation between quantity of coking and reaction time

Table 2 Experiment result of four kinds of coking inhibitor

Test No.	1			2			3			4
Coking inhibitor	Thiophene			Triphenyl phosphite			Triphenyl phosphite			Cerium oxide
Concentration of inhibitor	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-4}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-4}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-4}	Infinitesimal
Experiment time	4	5	5	6	4	5	8	5	4	3
Average coking velocity/ $(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	0.373	0.095	0.054	0.637	0.602	0.404	0.603	0.576	0.415	0.231
σ	0.84	1.75	1.23	1.24	0.57	1.28	0.75	1.46	0.94	1.65
Decreased percent of coking velocity(%)	47	87	92	11	15	43	15	19	42	67

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n}}, T = 1053.2 \text{ K}, \theta = 2.96 \text{ s}$$

一定的抑制作用,在 1053.2 K 下,亚磷酸三苯酯(Triphenyl phosphite)和磷酸三苯酯(Triphenyl phosphate)都有良好的抑制效果,其中在低浓度下,亚磷酸三苯酯的添加效果更好一些,质量分数达到 1% 时两者效果相差不大。曾有报导^[7]质量分数为 1×10^{-3} 亚磷酸三苯酯可抑制 90% 以上的结焦,本文的结果与之有较大差距,可能与裂解条件及反应物不同有关。

氧化铈(Cerium oxide)的抑制结焦的效果比亚磷酸三苯酯和磷酸三苯酯都要好一些,但其溶解度太小,只能测试一组饱和溶液的结焦速率。文献[7]中提到在生产小试中,添加质量分数为 $22 \times 10^{-6} \sim 63 \times$

10^{-6} 的氧化铈,使结焦量减少 46%。本实验要好于这一结果。

以上实验发现噻吩(Thiophene)在本装置上抑制结焦效果最理想,所以着重考察噻吩的抑制作用。

3.2 噻吩对结焦速率的影响

噻吩抑制结焦的作用机理是:在裂解条件下,噻吩分解生成 H_2S 过程中,能生成 $\text{HS}\cdot$ 自由基,或者 H_2S 进一步分解生成 $\text{HS}\cdot$ 。反应物系中存在一定浓度的 $\text{HS}\cdot$ 自由基,不仅可以作为 $\text{R}_B\cdot$ 自由基参加一次夺氢反应,改变自由基反应历程,而且能钝化反应管表面,抑制非均相催化成焦反应。噻吩浓度与结焦速

率的关系见图4

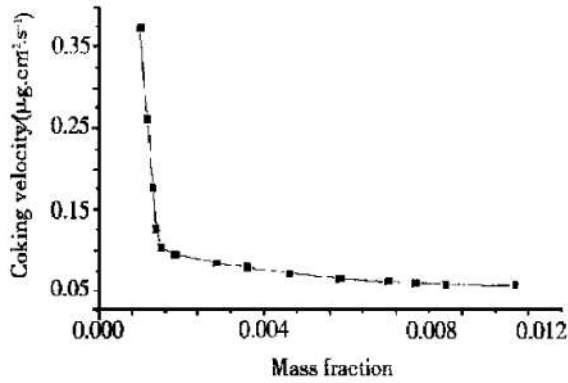


Fig. 4 Relation between concentration of thiophene and coking velocity

由图4可以看出,噻吩的浓度与抑制效果成正比关系,在噻吩的质量分数小于 8.9×10^{-4} 时,结焦速率随噻吩浓度增加而迅速减小。噻吩浓度大于 1×10^{-3} ,再增加噻吩浓度抑制效果增加渐趋缓和,直至某一极限值。所以最佳添加量的质量分数为 $8.9 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ 这个结果是首次发现,远远优于噻吩对石油工业裂解原料结焦抑制的效果^[8]。

4 结论

(1) 本文所建立的脉冲微型色谱测焦系统,为评价碳氢燃料结焦性能提供了一种有效的手段。该系统脉冲反应器尺寸较小,反应温度可调控;操作方便,参数变更容易;结构简单,反应用量少,实验周期仅需15 min,适合于批量评价结焦抑制剂。

(2) 在该系统上研究比较了四种结焦抑制剂,以噻吩为优,首次发现其最佳添加量的质量分数为 $8.9 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ 。

(3) 利用本系统考察结焦抑制剂是一种快捷、灵敏的方法,对结焦抑制剂的考察效果与石油化工生产及不同反应装置上的效果有差异。在本系统上所得结果需要在实际飞行器上,进一步检验。

参考文献:

- [1] 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)
- [2] Depyre D. Modeling of thermal steam cracking of an atmospheric gas oil[J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28: 967.
- [3] Kopinke F D. Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 2620.
- [4] 孙立明. 轻柴油裂解结焦动力学的研究[J]. 石油学报(石油加工), 1998, 14(1): 17.
- [5] 董鹏,吴惠真. 用微型脉冲热解色谱技术研究烃类热裂解[J]. 华东石油学院学报, 1983, 4: 499.
- [6] 董鹏,吴惠真. 微型裂解方法研究金属表面的结焦和结焦抑制[J]. 石油化工, 1997, 26(1): 17.
- [7] 郝红,熊国华. 乙烯蒸汽裂解炉结焦抑制剂的研究进展[J]. 石油化工, 1999, 28(52).
- [8] Martin B. Steam cracking of hydrocarbons[J]. Ind Eng Chem Prod Res Develop, 1981, 20(4): 741.

(编辑: 龚士杰)

(上接第68页)

本文解耦计算贴体坐标系下叶片流道内的辐射换热,未与流动耦合。发动机内辐射换热与流动的耦合求解,将在今后的工作中完成。

参考文献:

- [1] Vaillon R, Lallemand M, Lemonnier D. Radiative heat transfer in orthogonal curvilinear coordinates using the discrete ordinates method[J]. J Quant Spectrosc Radiat Transfer, 1996, 55(1): 7~17.
- [2] Sakami M, Charette A. Application of a modified discrete ordinates method to two dimensional enclosures of irregular geometry[J]. J Quant Spectrosc Radiat Transfer, 2000, 64(3): 275~298.

- [3] 王松涛,袁宁,王仲奇,等. 具有TVD性质的三阶精度GODUNOV格式在粘性流场计算中的应用[J]. 工程热物理学报, 1999, 20(3): 299~303.
- [4] Ferziger J H, Peric M. Computational methods for fluid dynamics[J]. Springer, 1996: 104~107.
- [5] 贺志宏,刘林华,谈和平,等. 炉内辐射换热过程的有限体积法[J]. 动力工程, 1999, 19(4): 265~268.
- [6] 董世奎. 气体辐射[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1997.

(编辑: 龚士杰)