乙苯与二甲苯在超临界压力下的热裂解研究

王丹丹^a 巩春明^a 朱权^{*a} 王健礼^b 李象远^{*a}

(^a 四川大学化工学院 成都 610065)

(^b 四川大学化学学院 成都 610065)

摘要 采用连续流动装置, 在压力为 4 MPa, 温度分别在 700, 750 和 780 °C 条件下, 开展了乙苯和二甲苯在超临界压力条件下热裂解反应的实验研究. 对乙苯和二甲苯裂解的气相产物, 采用在线气相色谱进行分析; 而裂解的液相产物则通过色质联用仪进行定量分析. 研究发现乙苯和二甲苯裂解的气相产物组成基本相同, 而液相产物组成相差较大, 但都是芳香烃类化合物. 乙苯和二甲苯的转化率都随温度升高而增加; 在相同温度下, 乙苯比二甲苯转化率高. 此外, 裂解过程并未发现明显的结焦现象, 说明纯芳香烃物质的热裂解并不会导致严重积炭. 同时, 本文还采用密度泛函方法在 BHandHLYP/6-31+G(d, p) 水平上, 对乙苯和二甲苯分别进行结构优化并计算相关的键能. 计算结果表明: 乙苯侧链乙基中的 C—C 键的键能最小, 从而说明乙苯侧链烷基更容易发生断键反应, 理论结果很好地解释了乙苯比二甲苯裂解转化率高的实验现象. 本文的工作对燃料裂解结焦机理的重新认识有重要的意义.

关键词 乙苯; 二甲苯; 热裂解; 超临界; 结焦; 键能

Study for Pyrolysis of Ethylbenzene and Xylene under Supercritical Pressure

Wang, Dandan^a Gong, Chunming^a Zhu, Quan^{*a} Wang, Jianli^b Li, Xiangyuan^{*a}

(^a College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(^b College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Under the supercritical pressure, the pyrolysis reactions of ethylbenzene and xylene were investigated by using the continuous flow device. At the pressure of 4 MPa and the different temperatures of 700, 750 and 780 °C, the pyrolysis gaseous products were analyzed by online gas chromatography for ethylbenzene and xylene, while their liquid products were quantitatively analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). It is found that the gaseous products of ethylbenzene decomposition are similar to those of xylene, while the liquid products of ethylbenzene and xylene decomposition are quite different, of which the major products are aromatic hydrocarbons. The experiment reveals that the higher the pyrolysis temperature is, the higher the conversion ratio will be for ethylbenzene and xylene. On the other hand, the conversion ratio of ethylbenzene is higher than that of xylene at the same temperature in experiment. From the experimental observation, we conclude that the pure aromatic hydrocarbon does not cause serious coking during the cracking process, owing to the low pyrolysis. Theoretical calculations are performed to obtain the bond energies for the different C—C or C—H bond types in side alkyl groups of ethylbenzene and xylene, by using density functional theory (DFT) method at the BHandHLYP/6-31+G(d, p) level. The bond energies calculated in this study agree well with those available from literature. It is found that the weakest bond is the C—C bond in the ethyl group of ethylbenzene, with a bond energy of 313.1 kJ/mol. This value is much smaller than the smallest bond energy of 393.2 kJ/mol of the C—H bond in the substituted methyl group in xylene. The weakness of the C—C bond in ethylbenzene thus leads to the fact that the pyrolysis of ethylbenzene is much easier than that of xylene. The theoretical results predict a higher conversion ratio of ethylbenzene than that of xylene. So the calculation gives a good explanation for the experimental phenomenon. Finally, the study in this work shows a new and important insight to the coking mechanism for the hydrocarbon fuels.

Keywords ethylbenzene; xylene; pyrolysis; supercritical; coke; bond energy

1 引言

为实现冲压发动机的有效冷却, 利用碳氢燃料的高热沉值进行再生冷却成为一条可行途径^[1]. 利用燃料在较高温度条件下的裂解反应, 生成燃烧性能优良的富能

小分子产物, 能为发动机的热管理提供一条有效途径^[2].

航空燃料组分非常复杂, 包括上百种脂肪烃和芳香烃化合物, 这些组分的配比对燃料裂解和最终产物产生重要影响, 因此需要研究各种烃类物质的裂解特性. 由于芳香烃具有高能量密度^[3-5], 是喷气燃料的主要成分.

* E-mail: qzhu@scu.edu.cn; Tel.: 0086-028-85402951; xyli@scu.edu.cn; Tel.: 0086-028-85405233

Received November 5, 2012; published December 18, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 91116001/A0204, 91216119).

项目受国家自然科学基金(Nos. 91116001/A0204, 91216119)资助.

芳香烃裂解后可生成小分子碳氢化合物,如甲烷、乙烯、丙烯等,但同时也会进一步聚合成为分子量更大的多环芳烃^[6],最终这些多环芳香烃进一步进行脱氢反应生成积炭.结焦积炭将损害发动机的安全性,所以对芳香烃结焦途径的研究变得非常重要.

苯等芳香烃一直被视为结焦前驱体^[7],因此传统的观念认为芳香烃类物质的存在将导致碳氢燃料在裂解过程中结焦更严重.我们选用乙苯和二甲苯作为对象,研究其在超临界压力和高温条件下的裂解过程和产物分布,对比探索芳香烃类物质的反应活性,具有重要的实用价值.我们通过计算乙苯和二甲苯的转化率和室温下气相产物的产率能够分析两者在超临界条件下裂解特性.

我们的实验结果表明,乙苯和二甲苯在高温条件下(700~780 °C)裂解反应并不容易结焦.芳香烃结焦反应途径主要有两个:一是芳香烃进行开环反应;二是芳香烃侧链烷基进行反应.芳香烃分子结构中芳环稳定,在本实验裂解温度下乙苯和二甲苯难以发生开环和环上脱氢反应,所以在本实验中主要对比研究芳香烃侧链烷基的断键反应,而侧链烷基主要发生下述两类反应,一类是烷基芳烃的侧链发生 C—C 键断裂和脱氢反应;一类是芳烃的缩合反应^[8].本实验以乙苯和二甲苯为模型燃料,主要研究乙苯和二甲苯的高温裂解反应.

2 结果与讨论

2.1 产物分析设备

对气体产物,采用 GC-2000III 型气相色谱(上海计算技术研究所)进行在线分析,配备 50 m HP-AL/S 毛细管分离柱(Agilent 公司)和氢火焰离子化检测器分析有机气体,采用自制的 2 m 填充柱(固定相为 TDX-101)和热导检测器分析氢气,载气为高纯氮气.对液相组分,采用 HP-6890/5973 GC/MS(气相色谱/质谱联用仪,美国惠普公司)对液相产物进行定量分析,选用 HP-5MS 毛细管分离柱(美国惠普公司),载气为高纯氮气.

两种单组分样品的对比裂解实验中,我们保持反应条件如进料速度,升温速度和裂解压力等均相同,以便比较两种反应物的裂解活性.

2.2 产物分析

2.2.1 气相产物分析

乙苯和二甲苯在超临界压力条件下裂解的气相产物通过色质联用仪先进行定性分析,再通过气相色谱采用外标法进行定量分析.在 4 MPa 压力下分别进行了乙苯和二甲苯的超临界压力裂解实验,因为在温度低于 700 °C 时,乙苯和二甲苯裂解产物冷却至室温常压下无气体产生,即不能观察到裂解小分子产物的生成,故选取 700, 750 和 780 °C 为实验温度点,收集其液相产物和气相产物并测定其气相产物的比率即产气率.乙苯和二

甲苯各温度下的产气率见下图 1.

图 1 气相裂解产物产率(质量百分数)与温度之间的关系

Figure 1 The relationship between yield Y (mass%) of gaseous product and temperature

产气率 Y 定义为裂解气相产物质量除以总进料质量,即:

$$Y = \frac{m_g}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 为总进料质量, m_g 为裂解气相产物质量.

由图 1 可知,二者的产气率都是随温度的升高而增加,在 700, 750 和 780 °C 下乙苯的产气率分别是二甲苯的 4.17 倍、3.61 倍和 2.75 倍.乙苯和二甲苯都是芳烃化合物,由于苯环比较稳定,开环反应较难.有侧链烷基的芳烃,主要是烷基发生碳碳键断裂和脱氢反应,而芳环保持不变^[8],所以二者的气相产物产率都较低.而键能比较结果说明:正如理论计算结果所示,乙苯侧链烷基 C(7)—C(8) 键键能最小,比二甲苯侧链烷基 C(1)—C(7), C(7)—H(7) 键更容易断裂,因此乙苯更容易发生裂解反应,导致气相产物产率比二甲苯高.

由图 2(a)和 2(b)可以看出,乙苯和二甲苯在各个温度点下的气相产物主要有甲烷、乙烷、乙烯和氢气(检测出丙烷和丙烯,但质量含量较少,未在图中给出);其中甲烷和氢气的含量最高,随着温度的升高甲烷相对含量减少,氢气相对含量随温度的升高而增加,而其它几种气体的相对含量基本不随温度变化.

2.2.2 液相产物分析

乙苯和二甲苯在超临界条件下裂解的液相产物通过色质联用仪进行定量分析,并用峰面积归一化计算各个裂解产物成分的质量含量,由于二者在各个温度点下裂解生成液相产物比较复杂,将质量含量低于 2% 舍去,其裂解主要产物见下表 1.

纯物质的裂解反应的转化率可用以衡量反应物的裂解情况.转化率 X 定义为

$$X = \left(1 - \frac{m_l w}{m}\right) \times 100\% \quad (2)$$

图 2 乙苯(a)和二甲苯(b)裂解主要气相产物(质量百分数)

Figure 2 The major gaseous product contents Y (mass%) of cracking of ethylbenzene (a) and xylene (b).

表 1 乙苯和二甲苯裂解残液中主要物质的质量含量

Table 1 Mass content of liquid residue for ethylbenzene and xylene

Primary pyrolysis products (mass%)	Ethylbenzene			Xylene		
	700 °C	750 °C	780 °C	700 °C	750 °C	780 °C
Benzene	3.14	8.76	8.31	—	—	2.19
Toluene	7.96	13.27	10.82	—	7.29	9.71
Ethylbenzene	69.68	39.79	27.78	14.57	7.13	—
Styrene	16.09	22.13	21.05	—	—	—
Xylene	—	—	—	80.10	70.96	62.27
Phenanthrene	—	—	2.84	—	—	—
2-Ethyltoluene	—	—	—	—	—	2.33
1-Methylstyrene	—	—	—	—	2.22	4.73
Benzene, 1,1'-(1,2-ethenediyl)-bis-	—	—	4.68	—	—	—
Benzene, 1,1'-(1,2-ethenediyl)bis[2-methyl-]	—	—	—	—	7.27	—
Benzene, 1,1'-(1,2-ethenediyl)bis[4-methyl-]	—	—	—	—	—	2.98
Conversion rate/%	31.07	61.78	74.06	20.11	29.82	39.23

式中, m_1 为液相产物质量, w 为冷却后液相产物中乙苯或二甲苯的质量分数;

温度低于 700 °C 时, 乙苯和二甲苯几乎不裂解. 随着温度的升高, 原料乙苯和二甲苯的含量减少, 转化率增加, 在 750~780 °C 时乙苯的转化率大约是二甲苯的 2 倍, 可见乙苯比二甲苯更易于裂解.

通过表 1 可以得到乙苯和二甲苯随着温度的升高裂解反应越来越复杂, 产物几乎全是芳烃化合物. 比较三个高温点可以看出, 乙苯和二甲苯在 750 和 780 °C 时的裂解产物比较复杂, 但裂解产物仍主要为低环芳烃, 产气较少, 裂解残液的颜色仍比较清澈, 说明乙苯和二甲苯在此温度下不会导致结焦积碳的恶化.

在高温时, 乙苯热裂解的主要产物为苯乙烯, 甲苯和苯, 其中苯乙烯含量随温度升高相应增加, 由于乙苯中 C(7)—H(7) 键能比 C(8)—H(8) 小, 更容易被夺氢, 生成自由基. 二甲苯热裂解产物中却没有苯乙烯, 其主要

产物为乙苯, 随着温度升高至 750 °C, 出现另外两种主要产物甲苯和 1,2-二邻甲基乙烷, 其中甲苯可视为主要由生成的乙苯裂解产生, 而 1,2-二邻甲基乙烷由两个二甲苯自由基聚合生成.

2.3 理论计算

2.3.1 键能的计算

有机分子热裂解的初始步骤是中性分子断键形成双自由基, 化合键断裂的难度取决于键能的大小, 键能越小, 键断裂越容易发生. 为比较乙苯和二甲苯中的各种键能, 本工作采用密度泛函 (DFT) 方法在 BHandHLYP/6-31+G(d, p)^[9-12] 水平上, 对模型分子的几何结构进行优化并计算键能. 由于甲苯和二甲苯相差一个甲基, 二者化学键类型相似, 所以本文用甲苯代替二甲苯进行侧链键能计算. 由于零点能校正对键能的计算影响较小, 所以并未考虑零点能校正. 本文所有计算

均由 Gaussian 03^[13]程序包完成. 其中键能计算方法为乙苯(或甲苯)裂解后生成自由基的能量总和减去乙苯(或甲苯)的能量, 即:

$$\Delta E = E_B + E_C - E \quad (3)$$

式中: E 为乙苯(或甲苯)的能量; E_B , E_C 分别为乙苯(或甲苯)裂解后自由基的能量; ΔE 为键能.

在计算键能过程中, 由于对象体系所使用基函数数目不匹配, (3)式还应包括基组重叠误差校正, 特别是计算分子间弱相互作用(如氢键等)时这种校正非常有必要. 对于本文的化学键能计算, 基组重叠误差影响很小, 我们通过计算甲苯支链上 C—H 键断裂的基组重叠误差发现其影响可以忽略不计(约 0.18 kJ/mol), 所以本文计算键能没有考虑基组重叠误差校正.

由于二甲苯和甲苯的结构相似性(图 3), 本文采用甲苯代替二甲苯计算相关键能. 相应的计算结果列于表 2:

图 3 乙苯和甲苯结构示意图

Figure 3 The molecular structure of ethylbenzene and toluene

表 2 乙苯和甲苯键能

Table 2 The C—C and C—H bond energies in ethylbenzene and toluene^a

Ethylbenzene	kJ/mol	Toluene	kJ/mol
C(3)—H(3)	494.8	C(3)—H(3)	495.0
C(1)—C(7)	409.9 (415.0)	C(1)—C(7)	422.1 (426.8)
C(7)—C(8)	313.1 (319.7)	C(7)—H(7)	393.2 (379.0)
C(7)—H(7)	383.7 (377.8)		
C(8)—H(8)	448.1		

^a The data in the parentheses are from Ref. [14].

通过与文献给出的实验值^[14]比较, DFT 方法计算得到的结果比较精确. 乙苯和甲苯中苯环上各个键的离解能均比较大, 相较于侧链基团不容易发生拆环和脱氢反应. 出于本文研究的目的, 未予计算. 乙苯侧链乙基中 C(7)—C(8)键的键能最小, 同等条件下 C(7)—C(8)键更易发生断键反应. 而在甲苯侧链甲基中侧链 C(7)—H(7)键最易发生脱氢反应, C(1)—C(7)键的键能由于苯环和侧链之间的 π 共轭效应, 因此键能比普通的 C—C 单键键能要大. 综合表中数据分析, 乙苯侧链 C(7)—C(8)键键能较甲苯 C(1)—C(7)键小 109.0 kJ/mol, 所以相较于甲苯, 乙苯中乙基的 C—C 键更容易活化而发生断键反应, 从而诱发进一步的链反应, 而甲苯和二甲苯的诱发步骤应该是 C(7)—H(7)键断裂的脱氢反应, 断键裂解难度比乙苯大. 因此, 从键能可得到定性预测, 乙苯比二甲苯在相同条件下有更高的转化率.

3 结论

采用超临界热裂解装置, 本文研究了在压力 4 MPa, 温度为 700, 750 和 780 °C 的条件下, 乙苯和二甲苯热裂解主要气相产物和液相产物的分布. 实验表明乙苯和二甲苯在热裂解过程中几乎不结焦. 对比两者的主要液相产物, 并分析其可能的反应路径发现, 乙苯比二甲苯更容易进行侧链烷基的 C—C 键断键反应, 其主要裂解产物为苯乙烯, 而二甲苯在各温度点的裂解率比乙苯要低, 其主要产物为乙苯、甲苯和 1,2-二邻甲苯基乙烷. 两者的气相产物组分基本相同, 随温度的变化趋势也一致.

在本实验温度下, 乙苯和二甲苯难以发生开环反应, 乙苯和二甲苯裂解反应活性的差别在于不同的取代基上的初始断键反应. 所以本文只计算了乙苯与甲苯侧链烷基 C—C 键和 C—H 键以及芳环上的 C—H 键能. 计算结果表明, 乙苯侧链乙基的 C(7)—C(8)的键能比二甲苯甲基的 C(1)—C(7)键能小, 更容易发生断键反应. 实验研究表明, 在相同温度下, 二甲苯的转化率明显低于乙苯, 在 750~780 °C 乙苯的转化率大约是二甲苯的 2 倍. 理论计算结果很好地解释了实验现象.

传统看法认为苯等芳香烃类物质为结焦的前驱体, 其存在会导致结焦的大量生成, 但本实验和理论结果表明: 稳定的乙苯和二甲苯在较高温度下(本文在 750 °C 左右)尚不能观察到明显的结焦积碳现象, 这种现象对于混合燃料裂解结焦机理的重新认识有重要的意义.

4 实验部分

4.1 原料及实验装置图

原料为分析纯乙苯和二甲苯(>99.99%), 其物性参数如表 3 所示.

表 3 乙苯和二甲苯的基本物性参数

Table 3 The basic physical properties of ethylbenzene and xylene

Physical parameters	Ethylbenzene	Xylene
Formula	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Molecular weight	106.16	106.16
Density (Relative water=1)	0.87	0.86
Critical temperature/°C	343.1	343.9
Critical pressure/MPa	3.70	3.54

本实验采用自制的超临界裂解装置, 具体实验装置如图 4 所示, 该装置包括进料系统、预热系统、反应系统和分析系统. 本实验系统压力设定为 4 MPa, 反应管为 $\Phi 3 \times 0.5$ mm, 700 mm 长的不锈钢管, 原料为分析纯乙苯和分析纯二甲苯, 由高压氮气推动原料, 并以质量流量为 1.0 g/s 进入加热系统进行热裂解反应, 系统压力由背压阀调节.

图4 超临界裂解反应装置图

Figure 4 The setting drawing of super-critical pyrolysis

1—feed stock, 2—pump, 3—check valve, 4—mass flowmeter, 5—manometer, 6—electrical heater, 7—condenser, 8—filter, 9—back pressure controller, 10—separator, 11—liquid collector, 12—GC, 13—gas flowmeter

原料裂解后的高温产物通过冷凝器到达气液分离器, 分别收集液相产物和气相产物. 反应前用 99.99% 的 N_2 气吹扫反应管 30 min. 根据表 3, 乙苯和二甲苯的临界压力分别为 3.70 和 3.54 MPa, 因此选取 4 MPa 作为实验的压力条件, 可保证乙苯和二甲苯都在超临界条件下进行热裂解. 实验在 700, 750 和 780 $^{\circ}C$ (产物出口温度) 进行, 收集乙苯和二甲苯热裂解冷却后的气相产物和液相产物.

References

- [1] Herbinet, O.; Paul-Marie, M.; Battin-Leclerc, F.; Fournet, R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, 78, 419.
- [2] Sobel, D. R.; Spadaccini, L. J. *J. Engin. Gas. Turb. Power* **1997**, 119, 345.
- [3] Pitz, W. J.; Cernansky, N. P.; Dryer, F. L.; Egolfopoulos, F. N.; Farrell, J. T.; Friend, D. G.; Pitsch, H. In *SAE 2007 Transactions Journal of Passenger Cars-Mechanical Systems*, SEA Paper 2007-01-0175, **2007**.
- [4] Farrell, J. T.; Cernansky, N. P.; Dryer, F. L.; Friend, D. G.; Hergart, C. A.; Law, C. K.; McDavid, R. M.; Mueller, C. J.; Patel, A. K.; Pitsch, H. In *2007 SAE International Congress*, SEA Paper 2007-01-0201, Detroit, MI, **2007**.
- [5] Colket, M.; Edwards, T.; Williams, S.; Cernansky, N. P.; Miller, D. L.; Egolfopoulos, F. N.; Lindstedt, P.; Seshadri, K.; Dryer, F. L.; Law, C. K.; Friend, D. G.; Lenhert, D. B.; Pitsch, H.; Sarofim, A.; Smooke, M.; Tsang, W. In *45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Reno, Nevada, paper no. AIAA-2007-0770, **2007**.
- [6] Richter, H.; Howard, J. B. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2000**, 26, 565.
- [7] Sivaramakrishnan, R.; Tranter Robert S.; Brezinsky, K. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 9388.
- [8] Guo, L. Z. *M.S. Dissertation*, Tianjin University, Tianjin, **2005**. (郭兰珍, 硕士论文, 天津大学, 天津, **2005**.)
- [9] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [10] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [11] Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 724.
- [12] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.
- [13] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Scuseria, G. E.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyey, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03/CP*, Pittsburgh PA, Gaussian Inc, **2003**.
- [14] Luo, Y. R. *Hand Book of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*, US, CRC Press, **2003**.

(Zhao, X.)