

# 不锈钢表面 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层化学气相沉积 制备及抑焦性能研究

胡生望, 刘 斌, 唐石云, 朱 权, 王健礼, 张其翼, 李象远

(四川大学, 四川 成都 610065)

**摘 要:** 为抑制不锈钢材料表面催化结焦, 采用常压化学气相沉积法, 实现了在 10 mm×10 mm×0.9 mm 的 310S 型不锈钢试样表面 TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层沉积, 沉积温度为 850 °C, 时间为 2.5 h。通过 SEM、EDS 和 XRD 分析了涂层的形貌特征和组织结构, 结果显示, TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层表面均匀完整, 粒子结合紧密; 氮化钛为立方晶相结构, Ti 和 N 原子比约为 1:1, 氧化钛的组成为 TiO<sub>1.7</sub>。分别以正己烷、环己烷、苯和 RP-3 为原料, 采用自制的常压裂解装置对 2 种涂层的抑焦效果进行了评价, 结果表明, TiN 涂层对 4 种原料的结焦抑制率分别为 99.91%, 86.19%, 72.36% 和 94.68%, 而 TiO<sub>2</sub> 涂层则为 83.39%, 85.77%, 57.78% 和 68.57%, TiN 涂层具有更优的抑焦性能; 310S 空白片表面以丝状焦为主, TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层表面以吸附气相结焦为主。

**关键词:** 化学气相沉积; TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层; 热裂解; 结焦; 结焦抑制

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3121-07

烃类裂解广泛应用于乙烯工程<sup>[1]</sup>、蒸汽重整<sup>[2]</sup>、新型燃料<sup>[3-4]</sup>和新型炭材料<sup>[5]</sup>等领域, 裂解过程中伴随的结焦是这些领域共同亟待解决的问题。裂解结焦可分为两类: 非催化结焦和催化结焦<sup>[6]</sup>, 催化结焦由于生长速度快, 常堵塞反应或流动管道, 带来严重安全隐患<sup>[7]</sup>。为解决催化结焦问题, 国内外进行了大量的研究工作, Albright 和 Marek 等<sup>[8]</sup>提出的催化结焦机理被广为认可, 他们认为避免金属基体与烃类及其产物直接接触可以抑制结焦, 因此, 可以采用表面涂层技术在基体表面形成钝化层以实现抑制结焦。

近几十年来, 国内外研究者就表面涂层技术进行了大量研究。Xu 等<sup>[9-11]</sup>以轻石脑油为裂解原料, 采用常压化学气相沉积法 (APCVD) 制备了 SiO<sub>2</sub>/S 涂层, 可有效地抑制金属催化结焦, 抑制率达到 60%。Liu 等<sup>[12]</sup>采用有机金属化学气相沉积法制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层, 对于在超临界条件下国产 RP-3 燃油的裂解, 其结焦抑制率可达到 69%。Li 等<sup>[13]</sup>选用丙烷为裂解原料气, 证明了涂覆在 FeCrNi 合金表面的玻璃涂层表面无催化结焦。

TiN 和 TiO<sub>2</sub> 具有高化学稳定性, 与基底(310S 不锈钢)线性膨胀系数相近等优点<sup>[14,15]</sup>, 本实验以 APCVD 法在 310S 试样表面沉积 TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层,

对比分析两种涂层对正己烷、环己烷、苯和国产 RP-3 燃油常压裂解的抑焦性能和对结焦形貌的影响。

## 1 实 验

### 1.1 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层制备

以 TiCl<sub>4</sub> (分析纯) 为 Ti 源, 采用自制的常压化学气相沉积反应装置, 在 10 mm×10 mm×0.9 mm 的 310S 试样表面制备了 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层。实验装置如图 1 所示, 主要包含气体供应系统、Ti 源系统、气相沉积系统和尾气处理系统。表面沉积反应式为:

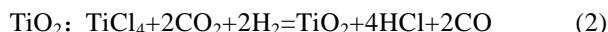


图 1 中, 载气带出 TiCl<sub>4</sub> 蒸气与反应气和稀释气混合均匀后进入预热段, 再进入沉积室进行沉积反应, 最后进入尾气处理系统。系统压力为  $1 \times 10^5$  Pa, TiN、TiO<sub>2</sub> 沉积温度均为 850 °C, 沉积时间为 2.5 h。

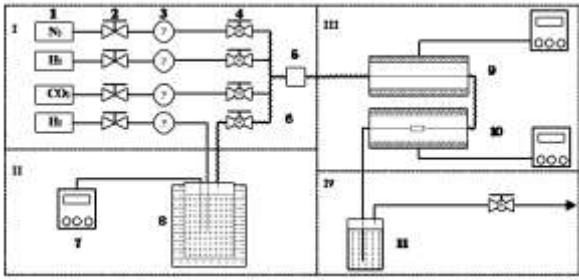
### 1.2 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层的表征

采用日本 Hitachi-S-4800 型扫描电镜 (SEM) 观察涂层表面的微观形貌, 同时采用英国 Oxford-IE-250 型能量弥散谱仪 (EDS) 分析涂层微观区域的元素分布。采用 DX-2500 旋转阳极 X 射线衍射仪 (XRD, 中国丹东方圆仪器有限公司) 分析 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层的晶相结构。

收稿日期: 2015-12-17

基金项目: 国家自然科学基金 (91016002, 20903067); 四川大学优秀青年学者科研基金 (2013SCU04A05); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-13-0398)

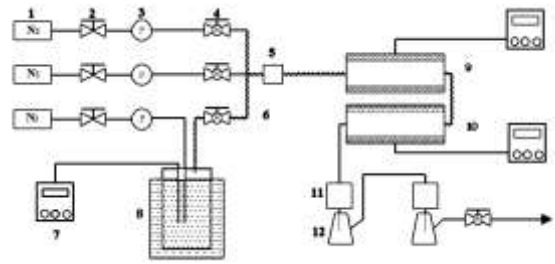
作者简介: 胡生望, 男, 1988 年生, 硕士生, 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065, 电话: 028-85402951, E-mail: hutenghsw@163.com



1-gas source; 2-steady flow valve; 3-mass-flow gas meter; 4-ball valve; 5-mixing tank; 6- heat tape; 7-temperature controller; 8-TiCl<sub>4</sub> evaporator; 9-pre-heater; 10-heater; 11- purification plant

图 1 CVD 装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of CVD apparatus I-gas supply system; II-Ti supply system; III-deposition system; IV-exhaust gas treatment system



1-nitrogen; 2-steady flow valve; 3-mass-flow gas meter; 4-ball valve; 5-mixing tank; 6-heat tape; 7-temperature controller; 8-cracking feed oil; 9-pre-heater; 10-heater; 11-condenser; 12-liquid collector

图 2 实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of apparatus

### 1.3 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层抑制结焦效果评价

分别以正己烷、环己烷、苯和国产航油 RP-3(质量分数为: 链烷烃 71.96%, 环烷烃 25.32%, 芳烃 2.71%) 为裂解原料, 采用自制的常压裂解装置(如图 2)对 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层的抑焦效果进行评价。

将 3 种试样置于水平放置的反应段石英管恒温区, 沿气流方向依次为 TiN 涂层片、TiO<sub>2</sub> 涂层片和 310S 空白片。实验前开启保护气以排尽系统中的氧气; 结

焦实验时开启载气和稀释气, 流速均为 100 mL/min, 载气通入到液态裂解原料中鼓泡, 带出裂解原料蒸气, 再与稀释气在混气罐中混合均匀后进入预热与反应系统; 预热与反应系统中反应管为内径 16 mm 的石英管, 预热段温度为 350 °C; 经过两级冷却后的尾气进行排空处理; 结焦 1.5 h 后开启保护气吹扫降温。裂解原料相关理化性质及结焦抑制评价实验参数见表 1。

表 1 原料物性参数及结焦实验参数

Table 1 Properties and coking test parameter of n-hexane, cyclohexane, benzene and RP-3

Properties	n-Hexane	Cyclohexane	Benzene	RP-3
Boiling point/°C	69.0	80.7	80.1	163.0~212.0
Purity(≥)	97.0	99.5	99.5	-
Pyrolysis temperature/°C	730	770	810	750
Molecular mass (mean)/g mol <sup>-1</sup>	86.2	84.2	78.1	136.2
Density (20 °C)/g cm <sup>-3</sup>	0.66	0.78	0.88	0.79
Vapor pressure (20 °C)/MPa	17.0	12.7	13.3	-

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层的 SEM、EDS、XRD 分析

图 3 给出了 310S 试样沉积 TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层前后的 SEM 照片。310S 试样表面存在因机械加工而产生的细小孔洞、划痕和微裂纹等表面缺陷, 如图 3a 所示, 这些孔洞、划痕和微裂纹的存在增加了基体的比表面积, 使更多的具有催化结焦活性的金属粒子暴露出来, 增强催化结焦<sup>[16,17]</sup>。

从图 3b 可以看出, TiN 涂层均匀致密, 呈现出五

角星型的微观形貌, 且基体表面的细小孔洞、划痕和微裂纹被涂层弥补, 基底表面被涂层完全覆盖。由图 3c 可见, TiO<sub>2</sub> 涂层微观形貌呈现出相互交织的片状结构, 且涂层均匀致密并完全覆盖了基底表面。

图 4a、4b 分别为 TiN 涂层和 TiO<sub>2</sub> 涂层的 XRD 图谱。由图 4a 可见, TiN 涂层的衍射谱峰峰形尖锐且强度较大, 表明其晶相结构完整, 且具有明显的晶型结构。在 2θ 为 36.7°、42.6°、61.7°、74.8° 等处有衍射峰出现, 它们分别对应于典型的 B1 型 NaCl 面心立方 TiN 的(111)、(200)、(220)、(311)晶面, 这表明 TiN 为立方晶相结构。由图 4b 可见, 在 2θ 为 23.8°、34.9°、40.2°

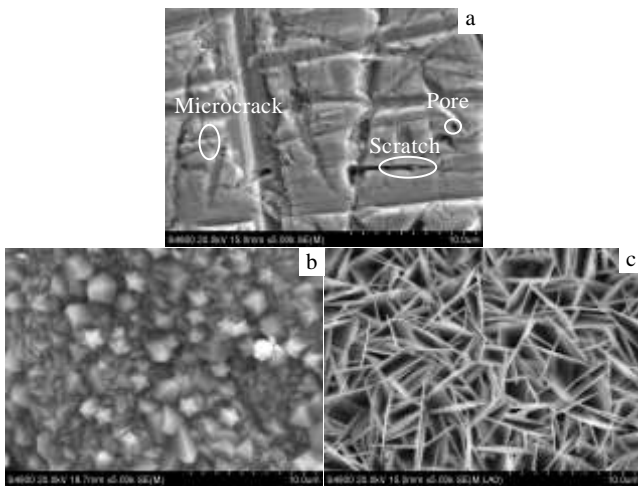


图 3 310S、TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层表面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of 310S (a), TiN coating (b), and TiO<sub>2</sub> coating (c)

和 42.6° 等处出现了 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰, 同时在 2θ 为 26.5°、32.9°、36.2° 和 37.1° 等处出现了 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 的特征衍射峰。结合表 2 可知氧化钛是非计量化合物, 它的组成为 TiO<sub>1.7</sub>。

### 2.2 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层抑焦效果

以游标卡尺 (精度 0.01 mm) 为标尺, 用数码相机对试样拍照, 再用 Image-Pro Plus 处理得出试样表面积 S(cm<sup>2</sup>); 试样结焦前后质量差为结焦量 m(mg)。结焦量与表面积之比即为单位面积结焦量 M (mg/cm<sup>2</sup>), 每组试验重复 3 次, 取平均值, 结果见表 3。

以 310S 空白试样单位面积结焦量与涂层试样单位面积结焦量作对比, 即可得到涂层的结焦抑制率。涂层试样的结焦抑制率(I)按下式计算:

$$I = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, M<sub>0</sub>、M<sub>1</sub> 分别表示 310S 空白试样和涂层试样 3 次平行结焦试验单位面积结焦量平均值(mg/cm<sup>2</sup>)。图 5 显示了 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层试样在不同碳氢燃料裂解气氛下其各自的结焦抑制率。

由图 5 可见, TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层均具有较好的抑制结焦效果, 其对正己烷、环己烷、苯和 RP-3, TiN 涂层的结焦抑制率分别为 99.91%、86.19%、72.36% 和 94.68%, 而 TiO<sub>2</sub> 涂层则为 83.39%、85.77%、57.78% 和 68.57%。除环己烷外, 在相同裂解气氛下 TiN 涂层抗结焦效果要明显优于 TiO<sub>2</sub> 涂层。

表 2 TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层的元素组成

Table 2 Elemental composition of TiN and TiO<sub>2</sub> coating

Element	TiN		TiO <sub>2</sub>		
	ω/%	at%	ω/%	at%	
N K	23.79	51.64	O K	36.34	63.09
Ti K	76.21	48.36	Ti K	63.66	36.91

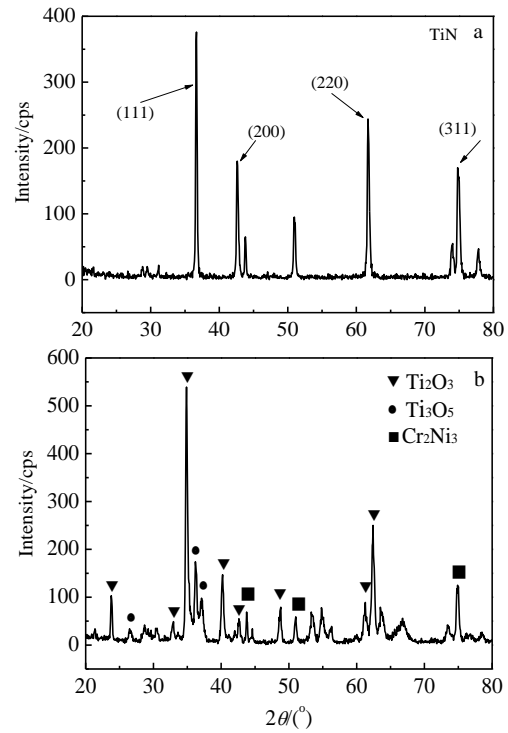


图 4 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of TiN (a) and TiO<sub>2</sub> (b) coating samples

表 3 试样单位面积结焦量

Table 3 Mass of cokes on samples surface per square centimeter, M (mg/cm<sup>2</sup>)

Sample	n-Hexane	Cyclohexane	Benzene	RP-3
310S	0.5997	1.924	0.8149	0.9876
TiN coating	0.00054	0.2657	0.2252	0.05254
TiO <sub>2</sub> coating	0.09963	0.2738	0.3441	0.3104

### 2.3 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层对结焦形貌的影响

为了直观地对比 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层的抑制结焦性能, 采用 SEM 考察了不同裂解气氛下 310S、TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层试样表面结焦的形貌, 如图 6~9 所示。

不同碳氢燃料在 310S 表面裂解结焦的形貌有显著差异。在正己烷裂解气氛下, 310S 表面结焦形貌以纳米碳纤维为主, 管径主要集中在 200~400 nm, 纳米碳纤维顶端有明显的白色亮点, 研究表明这些白色亮

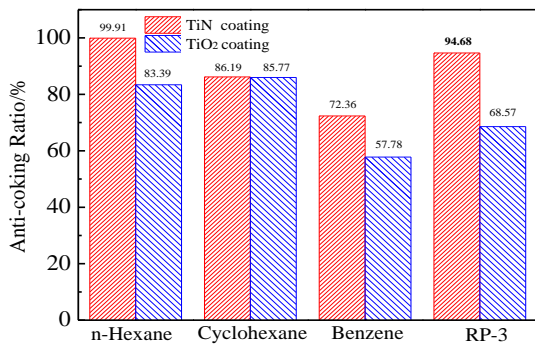


图 5 TiN、TiO<sub>2</sub> 涂层结焦抑制率

Fig.5 Anti-coking ratio of TiN and TiO<sub>2</sub> coating

点主要由 Fe-Cr-Ni 的碳化物组成<sup>[18]</sup>, 如图 6a。在环己烷裂解气氛下, 310S 表面结焦形貌以丝状碳为主, 直径较均匀, 在 600 nm 左右, 如图 6b。在苯裂解气氛下, 310S 表面结焦以纳米碳纤维和碳纳米棒为主, 直径分布广, 主要在 50~400 nm, 如图 6c。

如图 6d, 在混合组分 RP-3 裂解气氛下, 310S 表面结焦主要呈现出不规则的球状颗粒形貌, 粒径在 600~900 nm, 颗粒之间紧密结合, 并聚集形成了更大的颗粒。这些不规则的球状颗粒展现出明显的“核壳”结构: (1)“核”, 即颗粒中心的白色亮点, 尺寸约为 300 nm; (2)“壳”, 是除“核”以外较为阴暗的部分, 是由一层较厚的碳膜组成。

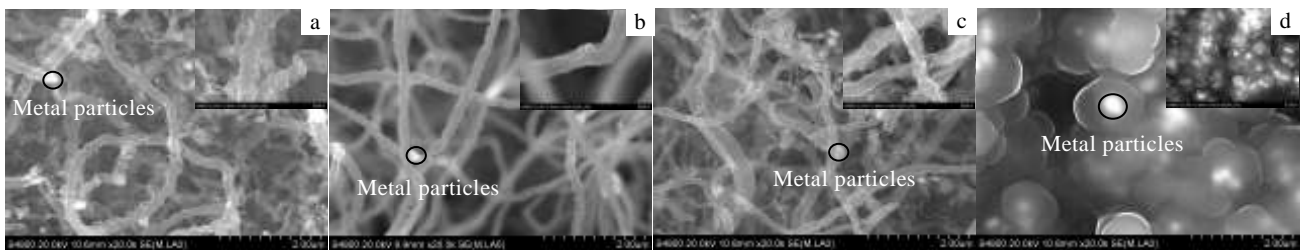


图 6 不同热解氛围中 310S 表面结焦 SEM 照片

Fig.6 SEM images of cokes on the surface of 310S substrate with n-hexane (a), cyclohexane (b), benzene (c), and RP-3 (d)

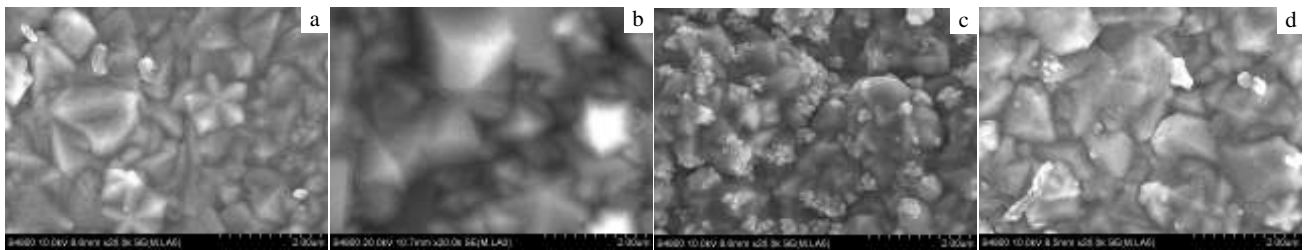


图 7 不同热解氛围中 TiN 涂层表面结焦 SEM 照片

Fig.7 SEM images of cokes on the surface of TiN coating with n-hexane (a), cyclohexane (b), benzene (c), and RP-3 (d)

图 7 为 TiN 涂层结焦后的 SEM 照片。由图 7 可见, 不同裂解气氛下 TiN 涂层表面结焦可分为两类: 碳膜和碳颗粒。在正己烷和环己烷 (如图 7a 和 7b) 裂解气氛下, 结焦为一层薄薄的碳膜, 碳膜均匀的覆盖在 TiN 涂层表面使其五角星型的微观形貌变得模糊。在苯 (如图 7c) 裂解气氛下, 结焦为颗粒状, 数十个颗粒聚集在一起且不均匀的分布在 TiN 涂层表面。而在 RP-3 (如图 7d) 裂解气氛下, 结焦则为碳膜和碳颗粒的结合。

图 8 为 TiO<sub>2</sub> 涂层结焦前后的 SEM 照片。由图 8a~8d 所示, 不同裂解气氛下 TiO<sub>2</sub> 涂层表面结焦的形貌, 比相同条件下 TiN 涂层更复杂, 既有不规则的颗粒状、絮状、块状和条状结焦, 也有聚集连成片的碳膜; 在正己烷和环己烷 (如图 8a 和 8b) 裂解气氛下结焦以颗粒状为主; 在苯 (如图 8c) 裂解气氛下结焦则为颗粒状、絮状和块状共存, 且结焦致密; 而在 RP-3 (如图 8d) 裂解气氛下, 结焦表现为条状和膜的结合, 且比在苯裂解气氛下更为致密并完全覆盖了 TiO<sub>2</sub> 涂层的骨架结构。

图 9 为 770 °C 下, 3 种试样在不同裂解原料裂解氛围中表面结焦 SEM 照片。相同反应温度不同裂解氛围下, 由图 6a、9a~9c 可知, 310S 表面均为丝状焦, 且丝状焦的直径存在差异; 由图 7a、9d~9f 可知, TiN 涂层表面结焦有碳膜和颗粒状焦, 且颗粒状焦的大小和碳膜厚度不同; 由图 8a、9g~9i 可知, TiO<sub>2</sub> 涂层表面有颗粒状、絮状、块状和条状的结焦, 裂解原料的不同, 表面结焦形貌各异。

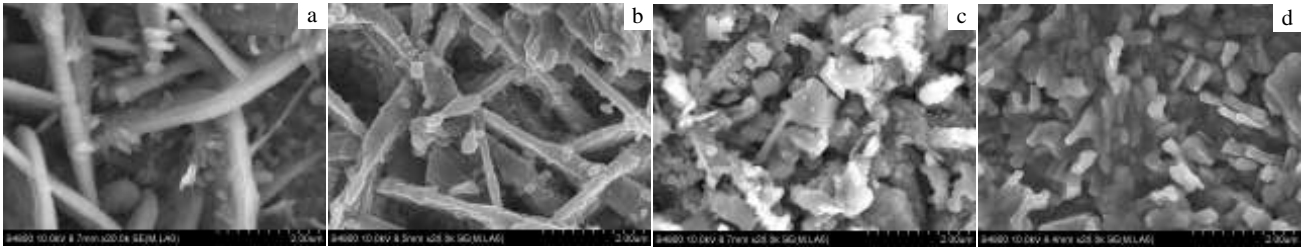


图 8 不同热解氛围中 TiO<sub>2</sub> 涂层表面结焦 SEM 照片

Fig.8 SEM images of cokes on the surface of TiO<sub>2</sub> coating with n-hexane (a), cyclohexane (b), benzene (c), and RP-3 (d)

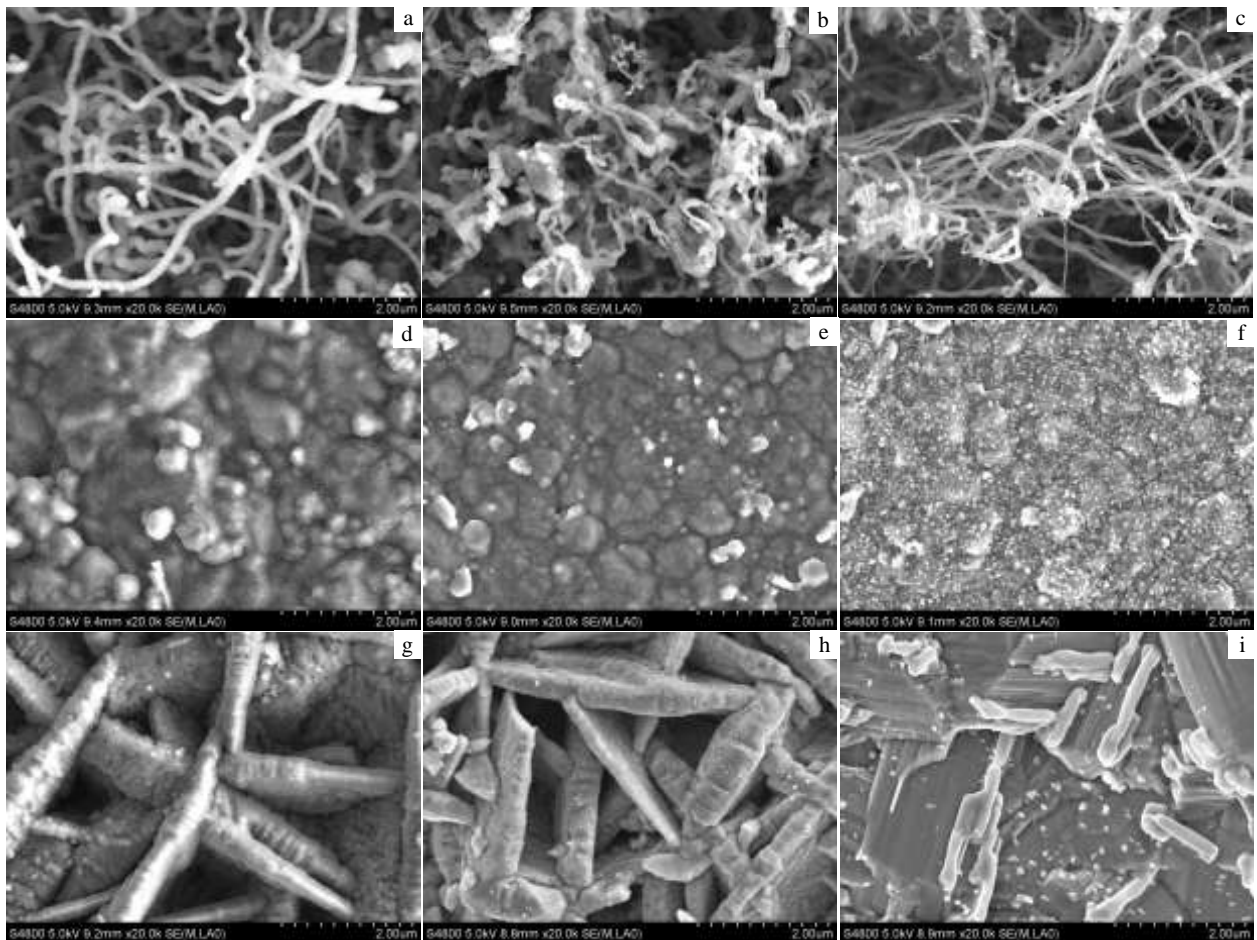


图 9 770 °C 下不同裂解原料表面结焦 SEM 照片

Fig.9 SEM images of cokes with different hydrocarbons at 770 °C n-hexane: 310S (a), TiN (d), TiO<sub>2</sub> (g); benzene: 310S (b), TiN (e), TiO<sub>2</sub> (h); RP-3: 310S (c), TiN (f), TiO<sub>2</sub> (i)

图 10 为 810 °C 下正己烷裂解氛围中 3 种试样表面结焦 SEM 照片。由图 6a、9a 和 10a 可见，310S 试样表面丝状结焦的直径随反应温度的升高先减小后增大；由图 7a、9d 和 10b 可见，TiN 涂层表面碳膜厚度随反应温度的升高而增厚；由图 8a、9g 和 10c 可见，TiO<sub>2</sub> 涂层表面结焦量随反应温度的升高而增大，且结

焦形貌复杂。

在裂解过程中，气相中形成的结焦前驱体发生稠环化和脱氢等一系列反应形成了细小的颗粒状焦核，在较低裂解温度和原料为非结焦前驱体下，在 TiN 涂层表面生长较为缓慢从而仅仅形成了一层碳膜；而在较高的裂解温度和原料为结焦前驱体下，焦核快速生

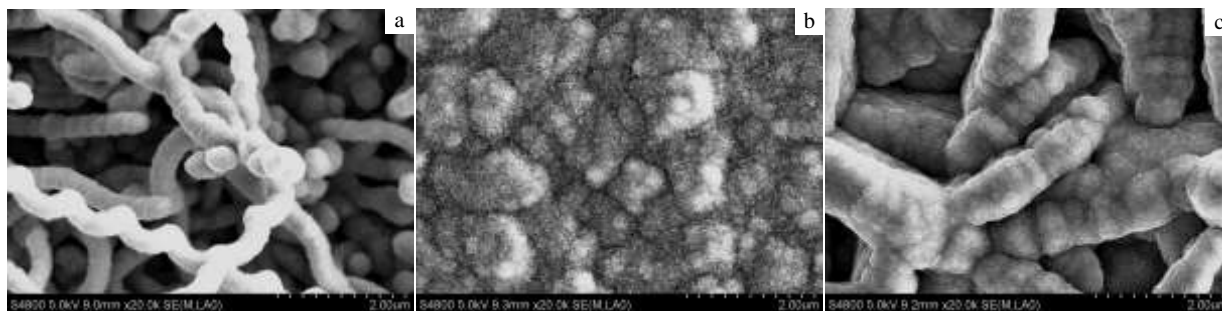


图 10 810 °C 下正己烷裂解结焦 SEM 照片

Fig.10 SEM images of cokes with n-hexane at 810 °C: (a) 310S, (b) TiN, and (c) TiO<sub>2</sub>

长形成了大颗粒的结焦。对于以烷烃为主，混有少量芳烃的 RP-3，在 TiN 涂层表面发生气相结焦时上述两种情况同时存在，既有碳膜又有碳颗粒的沉积。而 TiO<sub>2</sub> 涂层表面复杂的结焦形貌，可能有两方面原因：TiO<sub>2</sub> 交织的片状结构增大了表面的复杂性和比表面积；涂层中的 O 影响了表面结焦的形成。

### 3 结 论

1) APCVD 法制备了 TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层表面均匀完整，粒子结合紧密；氮化钛涂层的 Ti 和 N 原子比接近 1:1，氮化钛为立方晶相结构；氧化钛组成为 TiO<sub>1.7</sub>。

2) TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层均具有良好的抑焦性能，对正己烷、环己烷、苯和 RP-3，TiN 涂层结焦抑制率分别为 99.91%、86.19%、72.36% 和 94.68%，而 TiO<sub>2</sub> 涂层则为 83.39%、85.77%、57.78% 和 68.57%，对比表明：TiN 涂层抑制结焦性能更优。

3) 310S 空白片表面以丝状焦为主，TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层表面以吸附气相结焦为主，TiN 和 TiO<sub>2</sub> 涂层对不同碳氢燃料在金属基体表面裂解结焦的形貌有显著的影响。

#### 参考文献 References

[1] Cai H, Krzywicki A, Oballa M C. *Chem Eng Process*[J], 2002, 41(3): 199  
 [2] Shamsi A, Baltrus J P, Spivey J. *J Appl Catal, A*[J], 2005, 293: 145  
 [3] Tang Shiyun(唐石云), Wang Jia(王 佳), Zhu Quan(朱 权) et

*al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2014, 43(6): 1452  
 [4] Wang Jia(王 佳), Tang Shiyun(唐石云), Zhu Quan(朱 权) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2015, 44(7): 1740  
 [5] Yan Y P, Zheng K, Wang J J et al. *Vacuum*[J], 2014, 101: 283  
 [6] Lahaye J, Badie P, Ducret J. *Carbon*[J], 1997, 15(2): 87  
 [7] Edwards T. *Combust Sci Technol*[J], 2006, 178: 307  
 [8] Albright F, Marek J C. *Ind Eng Chem Res*[J], 1988, 27(5): 755  
 [9] Zhou J X, Wang Z Y, Luan X J et al. *J Anal Appl Pyrolysis*[J], 2011, 90(1): 7  
 [10] Zhou J X, Xu H, Luan X J et al. *Fuel Process Technol*[J], 2012, 104: 198  
 [11] Wang Z Y, Xu H, Zhou J X et al. *Chem Eng Res Des*[J], 2013, 91(1): 120  
 [12] Yang C H, Liu G Z, Wang X Q et al. *Ind Eng Chem Res*[J] 2012, 51(3): 1256  
 [13] Li C S, Yang Y S. *Surf Coat Technol*[J], 2004, 185(1): 68  
 [14] Tang S Y, Gao S, Hu S W et al. *Ind Eng Chem Res*[J], 2014, 53(13): 5432  
 [15] Tang S Y, Hu S W, Zhang Y et al. *J Anal Appl Pyrol*[J], 2014, 107: 197  
 [16] Zeng Z, Natesan K. *Chem Mater*[J], 2003, 15(4): 872  
 [17] Zeng Z, Natesan K. *Chem Mater*[J], 2005, 17(14): 3794  
 [18] Mohamadizadeh A, Towfighi J, Karimzadeh R. *J Anal Appl Pyrolysis*[J], 2008, 82(1): 134

## Preparation of TiN and TiO<sub>2</sub> Coatings on Stainless Steel Surface by Chemical Vapor Deposition and Their Anti-coking Property

Hu Shengwang, Liu Bin, Tang Shiyun, Zhu Quan, Wang Jianli, Zhang Qiyi, Li Xiangyuan

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** In order to avoid the catalytic cokes forming, the TiN and TiO<sub>2</sub> coatings were deposited on the surface of the 310S stainless steel flake with the diameter of 10×10×0.9 mm by atmospheric pressure chemical vapor deposition. The deposition temperature was 850 °C for TiN and TiO<sub>2</sub>, and the deposition time was 2.5 h. The morphologies and structures of the coatings were analyzed by SEM, EDS and XRD. An atmospheric pressure cracking system was set up for evaluating the anti-coking property of TiN and TiO<sub>2</sub> coating with n-hexane, cyclohexane, benzene and RP-3 as feedstock. The results show that the TiN and TiO<sub>2</sub> coatings are continuous, close-packed and homogeneous; the titanium nitride in the coating has cub phase, Ti and N atomic ratio in the titanium nitride coating is 1:1, and the titanium oxide in the coating is the Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> stoichiometrically. TiN and TiO<sub>2</sub> coatings exhibit an excellent anti-coking performance. The anti-coking ratio of TiN coating for n-hexane, cyclohexane, benzene and RP-3 is 99.91%, 86.19%, 72.36% and 94.68%, respectively; correspondingly, the anti-coking ratio of TiO<sub>2</sub> coating is 83.39%, 85.77%, 57.78% and 68.57%, respectively. Hence, the TiN coating has a better anti-coking performance than TiO<sub>2</sub> coating. The morphologies of the cokes on 310S surface are mainly filamentous cokes, and TiN and TiO<sub>2</sub> coatings inhibit the filamentous cokes formation.

**Key words:** chemical vapor deposition; TiN, TiO<sub>2</sub> coating; pyrolysis; coking; anti-coking

---

Corresponding author: Zhu Quan, Ph. D., Associate Professor; Zhang Qiyi, Ph. D., Professor, College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85402951, E-mail: qzhu@scu.edu.cn, qyzhang@scu.edu.cn