

# 乙烯裂解装置结焦抑制技术新进展

贺琦 (陕西延长石油延安能源化工有限责任公司, 陕西 延安 727500)

**摘要:** 乙烯是石油化工行业中重要的基础原料, 乙烯的生产在工业领域具有重要地位。当前, 乙烯的主要生产工艺是, 利用管式炉进行烃类热裂解来生产, 在乙烯生产装置中, 裂解炉是关键装置, 在实际生产过程中如果出现操作不当的情况, 会导致裂解炉出现结焦问题, 影响乙烯的生产。因此, 应加强乙烯裂解装置结焦抑制技术的研究, 加强对裂解炉结焦的抑制, 提高乙烯的产量, 延长裂解炉运行周期, 推动乙烯生产行业快速发展。

**关键词:** 乙烯裂解装置; 结焦抑制技术; 结焦抑制剂; 陶瓷材料

## 1 结焦机制

乙烯裂解装置裂解炉炉管结焦主要是由于芳香烃和原料二次裂解反应物组成的, 因此原料中的芳烃含量越高就越容易出现结焦, 结焦速率越快。在应用轻质裂解原料生产乙烯时, 结焦的母体是裂解过程中二次反应产生的, 而应用重质裂解原料生产乙烯时, 结焦母体主要是原料中的芳烃化合物。

在应用裂解炉裂解烃类生产乙烯的过程中, 在裂解炉炉管中会产生结焦, 结焦的机理包括催化结焦、自由基结焦和缩聚结焦等。

### 1.1 缩聚结焦

在乙烯裂解工艺中, 气相结焦是指, 在气流中形成的结焦。在乙烯裂解工艺中, 芳烃是重要的中间产物, 在烯烃聚合和环化工艺中会产生芳烃, 生成的芳烃在气相中经过脱氢和缩合等反应, 最终会形成稠环芳烃和焦炭微粒, 形成胶结。

研究人员通过电子显微镜和显微照相等技术对气相结焦过程进行研究, 发现气流中芳烃会逐渐聚合, 形成褐色膜状、球状、黑色片状等形状的焦。在乙烯裂解工艺中, 气相结焦主要发生在以重质化原料裂解生产乙烯的工艺中。

### 1.2 催化结焦

在乙烯装置裂解炉炉管结焦中, 催化结焦也非常常见, 在炉管表面存在镍、铁等金属元素, 在这些金属的催化作用下, 烃类气体会反应生成丝状胶。当前, 乙烯裂解炉炉管材料中包括铬、铁和镍等多种金属材料, 在碳存在的条件下, 这些金属材料能够和碳生成稳定性较差的过度碳化物, 在一定条件下导致催化结焦的问题。在实际生产中, 在镍和铁等金属的催化作用下, 不饱和烃会发生脱氢反应, 从而导致出现结焦问题。根据金属性质的不同, 催化的能力也有一定的区别, 乙烯装置裂解炉炉管结焦中常用的金属材料中, 催化能力由强到弱分别是铬、铜、锌、铁镍量; 此外, 金属表面的催化作用还和其结构有关, 其表面越粗糙, 接触面积大, 催化结焦的能力就越强, 表面光滑则能够起到一定防结焦的效果。

### 1.3 自由基结焦

随着焦的生成, 其表面温度会不断升高, 进而加快缩聚反应。相关研究发现, 在产生的焦中包含大量的自由基, 包括甲基、乙基、丙基和丁基等, 在金属催化和气相结焦等的共同作用下, 这些自由基成为结焦的母体, 其能够和分子量低于 100 的小分子聚合, 形成多环芳烃, 然后脱氢缩合结焦, 然后形成更多的自由基, 通过这样的反应结焦母体会快速增大, 并形成焦炭, 导致炉管结焦。

在实际生产过程中, 若应用乙烷、丙烷和丁烷等气体作为原料, 在裂解时 70%~90% 是催化结焦, 10%~30% 是自由基结焦和缩聚结焦; 若采用石脑油、加氢尾油及柴油等较重的原料, 则 10%~40% 是催化结焦, 40%~60% 是自由基结焦和缩聚结焦。

## 2 乙烯裂解装置结焦抑制技术

在当前工艺条件下, 抑制乙烯装置裂解炉炉管结焦的技术措施有以下几方面:

### 2.1 抑制剂的应用

抑制剂抑制结焦的原理如下: 通过加入抑制剂来钝化炉管金属的活性位点、催化水蒸气与焦层间的反应、抑制自由基产生以及改变焦垢物理性质等方式来减少结焦量或使焦垢松散, 从而起到抑制结焦的效果。当前, 常见的结焦抑制剂包括有机、无机硫化物、碱金属、碱金属盐、聚硅氧烷、含磷化合物和含硼化合物等。

含硫化合物是应用比较广泛的乙烯结焦抑制剂, 在乙烷、丙烷等轻烃作为原料的裂解炉中其抑制结焦的原理如下: 含硫化合物分解为硫化氢自由基, 其能够和金属反应生成硫化物, 炉管表面的铁、镍等金属和其反应后, 其活性点位被钝化, 进而达到抑制结焦的效果。常用的含硫化合物结焦抑制剂包括硫化氢、二硫化碳等, 通过加入这类结焦抑制剂, 不仅能够起到抑制结焦的效果, 同时能够在抑制乙烯生产工艺中一氧化碳的生成, 这有助于下游的甲烷化反应。

这种方法的缺点在于, 硫和炉管表面的金属反应之后, 会导致金属的流失, 这样炉管的抗腐蚀能力会下降, 炉管的使用寿命会缩短; 含磷化合物的乙烯裂解炉结焦

抑制剂主要包括磷酸酯、亚磷酸酯、磷酸钠盐和盐酸铵盐几类,该类结焦抑制剂的原理如下:

一方面,在高温条件下含磷化合物分解,产物会附着在炉管金属表面,从而形成致密的钝化膜,这层钝化膜可以对催化结焦起到抑制作用;另一方面,磷化合物能够使焦垢表面的物理性质和形态等发生改变,不仅可以有效地降低结焦的速率,同时还能够使焦垢处于松散状态,容易进行清理;碱金属、碱金属盐等是通过催化水蒸气和胶层间的反应的方式,减少焦垢在炉管表面的沉积,从而起到抑制结焦的作用;同时,其还能够有效地屏蔽炉管表面铁和镍等金属原子的活性点位。

起到抑制催化结焦的效果;含硼化合物适用于高温条件,其在 1000℃ 的高温条件下,可以起到良好的结焦抑制,在乙烯裂解炉结焦抑制方面,常用的含硼化合物包括三氧化二硼、硼酸酯、硼酸和有机硼化物等,应用这类结焦抑制剂,不仅可以起到良好的抑制结焦的效果,同时可以减少烯烃类裂解物对于炉管的腐蚀;聚硅氧烷具有抗粘附性强和疏水性好等方面的特点,通过加入这类结焦抑制剂,可以降低金属表面和碳粒之间的粘附性,从而使碳粒被气流冲走,降低结焦量。

当前,我国在乙烯装置裂解炉炉管结焦抑制剂研究方面也取得了不错的进展,如大庆石油学院和中国石油某厂一起研制了一种含磷和硫的 CRSI 急冷锅炉结焦抑制剂,能够使结焦速率下降 60%~75%;中国石化和华南理工大学研究的结焦抑制剂也具有良好的效果,可以有效地降低结焦量,延长裂解炉的运行周期,加入该结焦抑制剂后裂解炉运行的周期可以延长 2.5 倍左右。

## 2.2 涂层处理技术

通过对炉管表面进行涂层处理,使炉管表面产生具有良好热稳定性和光滑度的氧化层,可以使炉管表面的催化活性极大的降低,从而降低结焦粘附等情况;在涂层处理之后,自由基结焦的有效面积也会极大的降低,从而达到良好的抑制结焦的效果。当前,涂层处理技术在乙烯裂解装置裂解炉炉管结焦抑制工作中也有重要应用,能够起到良好的效果的涂层处理技术有以下几种: BX 公司开发的 PYCOAT、AlonSurface 公司研制的 Alcroplex、AONDEA vista 公司研制的 Al-Cr-Si 双扩散涂层技术、Nova 公司推出的 ANK400 和大同钢铁公司研发的 PPW 技术等。

近年来,中国科学院金属研究所开发了一种抗结焦复合炉管,该炉管的主体材料为耐热钢,而内壁材料则选择了具有良好抗结焦能力的陶瓷材料,烧制成阶层,该炉具有良好的热稳定性和抗热冲击性,能够起到良好的抑制结焦的效果。2019 年,中国石化北京化学研究院的研究人员,制备了一种  $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$  涂层,通过实验测试,在裂解炉炉管表面制备这种涂层,可以有效的降低

乙烷水蒸气裂解过程中产生的结焦量;通过对比实验发现,相较于空白炉管,制备了  $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$  涂层的炉管,在石脑油水蒸气裂解中,结焦量可以降低 96% 左右,显著地降低结焦量。

## 2.3 其他技术

在实际生产过程中,除了上述技术外,为了抑制裂解炉炉管结焦,还常采用以下几方面技术:

### 2.3.1 对乙烯生产工艺进行优化,包括优化生产原料、工艺条件等

在实际应用中,通常采取对乙烯生产原料进行加氢、芳烃抽提等处理,降低生产原料中芳烃的含量,同时提高双烯烃和烯烃的饱和度,提高原料中氢含量,从而达到降低裂解炉炉管结焦的效果。这种方式有明显的缺陷,即对原料进行上述处理,需要投入较多的资金;同时,要起到良好的抑制结焦的效果,需要根据原料的实际情况,确定具体的处理方案,整体工艺复杂。

### 2.3.2 应用新材质的炉管

在新炉管材料的研究方面, OakRidge 实验室研究了一种具有良好防渗碳、抑制结焦效果的新型炉管材料; S&W 公司开发了一种“陶瓷裂解炉管”,可以达到不结焦的效果; IFP、GazdeFrance 公司推出的一种陶瓷辐射裂解炉,具有良好的抑制结焦的效果,提高乙烯的生产量,利用该炉进行乙烯生产,可以使产量提高到 75% 以上。

## 3 结论

在乙烯生产过程中,裂解炉炉管结焦会影响乙烯的生产效率,降低乙烯生产装置的生产周期,从而影响乙烯装置的生经济效益。通过加强乙烯裂解装置裂解炉炉管结焦的机理分析,采取加入抑制剂、涂层技术以及研制新型材料炉管等措施,降低结焦量,能够有效的提高乙烯的生产效率,延长乙烯裂解装置的使用周期,降低生产成本,提高企业的经济效益,推动石油化工企业的持续发展。

### 参考文献:

- [1] 张力. 乙烯裂解装置结焦抑制技术新进展 [J]. 中国化工贸易, 2019, 11(15).
- [2] 郭仕莲. 乙烯裂解炉结焦抑制技术的进展 [J]. 炼油与化工, 2006(02): 10-13.
- [3] 张永军, 苑慧敏, 贺德福. 乙烯蒸汽裂解炉结焦抑制技术进展 [J]. 化工中间体, 2009, 5(012): 19-24.
- [4] 万书宝, 张忠涛, 孟锐, 等. 乙烯裂解炉抑制结焦技术进展 [C]// 中国化工学会. 中国化工学会, 2010.
- [5] 孙永航, 褚长涛. 探析乙烯装置裂解炉的节能思路 [J]. 石化技术, 2016(07): 96.
- [6] 万书宝, 张永军, 汲永钢, 刘剑. 抑制乙烯装置裂解炉炉管结焦的措施 [J]. 石油炼制与化工, 2012(02): 93.