

文章编号: 1005—8893 (2000) 02—0036—04

乙烯裂解结焦机理及结焦抑制技术进展^{*}

黄志荣

(江苏石油化工学院 机械工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 综述了近几年在乙烯裂解过程中结焦机理研究及结焦抑制技术的进展。

关键词: 乙烯裂解; 结焦; 结焦抑制

中图分类号: TE 624. 3

文献标识码: A

石油裂解生产乙烯过程中存在着一个突出问题是结焦, 结焦可起到热绝热体的作用, 这就需要炉管外壁温度连续不断地升高, 以保持乙烯收率。当结焦严重到炉管外温度不能上升时, 就必须进行清焦作业。在清焦期间, 无产品生产, 造成严重的经济损失。另外, 清焦过程加速炉管材料腐蚀, 导致其使用寿命缩短。除了低效率的作业之外, 结焦的形成也导致了材料碳化的加速、其它的腐蚀形式以及炉管内壁的冲刷磨蚀。炉管的碳化是由于碳扩散到钢中形成脆的碳化物相。这个过程引起体积膨胀和脆性的产生, 造成强度降低并可能引发裂纹。因此, 裂解炉的结焦严重影响生产, 增加了操作成本和有可能降低炉管的使用寿命, 据报道, 裂解炉的结焦使乙烯装置的操作成本每年增加数百万美元。为了抑制结焦, 人们对于裂解结焦的机理进行了大量的研究, 开发了多种结焦抑制技术。其中有改变裂解反应条件、加氢热裂解、裂解原料预处理、炉管表面处理、添加结焦抑制剂等方法。

1 乙烯裂解结焦机理

由于结焦过程及其影响因素非常复杂, 许多研究结果有时存在着不一致甚至有矛盾的地方, 但仍然可以找到许多有关结焦的共同点。

1.1 催化结焦

烃类裂解反应是在气相中进行的, 但是结焦主要是在反应器表面发生的。不锈钢反应器主要含第一类过渡族元素, 其化学成份主要由铁、镍、铬等组成。这些金属元素, 尤其是铁、镍对于结焦具有很强的催化作用。当一些结焦母体烯烃吸附在金属表面上后, 形成 $\sigma-\pi$ 键合, 削弱了乙烯分子的 C—C 键, 使乙烯分子活化脱氢缩合成焦。试验表明, 结焦初期的结焦速率较高, 随着时间的延长, 结焦速率逐渐降低并趋于稳定。这种现象被许多研究人员^[1-4] 观察到。对于这种现象的解释是: 在结焦初期, 裸露的金属表面对结焦具有催化作用, 致使结焦速率较高。随着时间的延长, 金属表面结焦量增加, 金属表面逐渐被焦覆盖, 致使催化作用减弱, 结焦速率趋于稳定。Holmen 和 Lindvaag^[5] 研究了炉管表面对丙烷蒸汽裂解结焦速率的影响后得出结论, 预先氧化的合金表面 (镍和铁在其表面) > 预先还原的合金表面 (铬和锰在其表面) > 石英。姜强昆等^[6] 研究了金属表面状态对催化结焦速率的影响, 得出如下结论: 氧化的镍 > 镍 > 氧化的不锈钢 > 不锈钢 > 氢还原的不锈钢 > 稀盐酸处理的不锈钢 > H₂S 处理的不锈钢 > 稀硫酸处理的不锈钢 > 石英。从结焦的形态看, 催化结焦大多呈丝

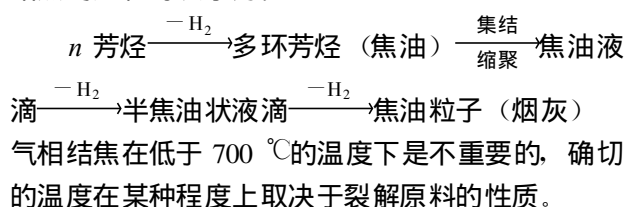
* 收稿日期: 2000—04—14

作者简介: 黄志荣 (1953—), 男, 上海市人, 副教授, 硕士, 主要从事材料表面改性技术方面的研究。

状^[7-10], 其中的金属含量约为 (1—2)%, 金属主要位于丝的顶端^[11], 属非均相反应成焦。Albright^[12] 通过对工业炉管中焦的分析认为, 在新鲜或经过清焦的金属表面上生成的焦与以后生成的焦相比在很大程度上是金属催化结焦。

1.2 气相结焦

气相结焦是指在气流主体中生成的焦。Albright 和 Manek 利用电子显微镜及显微照像等先进手段对气相结焦过程进行了详细的研究。他们认为芳烃是气相结焦非常重要的中间物质, 这些芳烃有的来自原料本身, 有的是通过三聚化反应生成的, 结焦的过程可表示为:



1.3 自由基结焦

随着焦的生成焦表面温度升高, 焦表面缩聚反应加剧, 在焦表面生成大量自由基。气体主体中的微核 (乙炔、烯烃、甲基、乙基、苯基等) 与焦表面的自由基反应, 进一步促进焦的生长。

2 结焦抑制技术

2.1 结焦抑制剂

向裂解原料中加入结焦抑制剂, 其抑制结焦的机理主要有: 使炉管表面钝化, 抑制管壁的催化作用; 改变自由基反应历程, 抑制均相反应结焦; 催化水蒸汽与焦层间进行气化反应, 减少结焦量; 改变结焦的物理形态, 使之松散, 易于清除。

结焦抑制剂种类较多, 从文献报道来看, 用作乙烯裂解结焦抑制剂的物质主要有含硫化合物、含磷化合物、硫磷化合物、金属盐及氧化物、硼化合物以及有机聚硅氧烷等。

2.1.1 硫化物

含硫化合物可以抑制炉管材料中镍对结焦的促进作用。硫化物是目前唯一一类广泛使用的乙烯裂解结焦抑制剂。加入的硫化物有^[13]: $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KHSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、噻吩、硫醇、 Na_2S 水溶液等。工业上多采用 CS_2 和 H_2S 。

加入硫以后可以抑制结焦以及 CO_2 和 CO 的生成。

2.1.2 含磷化合物及含硫磷化合物

磷及硫磷化合物主要为有机磷及有机硫磷化合物。这类物质可以在炉管表面形成一层膜, 钝化管壁金属, 从而抑制管壁的催化作用, 同时还能改变结焦形态, 使结焦变松散、易碎、易剥落、使之较易除去。

用作乙烯裂解结焦抑制剂的含磷化合物是亚磷酸三乙酯^[14] 和亚磷酸三苯酯^[15]。据报道, Nalco Chemical Company 开发的含磷结焦抑制剂 5210^[16], 硫磷化合物 5211^[17] 可以使裂解炉的运转周期增加 (50—233) %。Ghosh 等^[14] 使用亚磷酸三乙酯和亚磷酸三苯酯^[15] 作为结焦抑制剂, 在石脑油中添加质量分数为 100×10^{-6} 的亚磷酸三乙酯, 裂解时结焦量减少 56 %。

80 年代末, Nalco Chemical Company 开发了新的结焦抑制剂三苯基膦^[18] 和氧化三苯基膦^[19]。三苯基膦在高温下能更有效地抑制结焦的生成。近年来, 该公司又公布了多项结焦抑制剂专利。用结焦抑制剂三硫代磷酸酯^[20] 和氧化三氨基膦^[21] 处理炉管表面或将其加入到裂解原料中, 都可以减少金属表面结焦。

王宗祥等^[22] 以含硫、磷的有机金属化合物 CRS 为结焦抑制剂, 对大庆轻柴油、辽河石脑油进行结焦试验。在正常裂解反应条件下, 装有大庆轻柴油的反应器在高温下的结焦速率降低约 30 %。用辽河石脑油做结焦抑制试验, 在相当于急冷锅炉出口低温条件下, CRS 对结焦无明显抑制作用。这说明结焦抑制剂的结焦抑制作用与裂解原料性质有关。

2.1.3 金属盐及金属氧化物

金属盐类可以促使碳和水蒸汽反应生成 CO 和 CO_2 , 从而抑制结焦。由前苏联开发的 K_2CO_3 结焦抑制剂, 它的作用是使结焦在水蒸汽存在下汽化。

Mandal 和 Kunzru 研究了正己烷裂解时 K_2CO_3 对碳和水蒸汽的催化作用。他们发现当结焦载片上 K_2CO_3 的涂覆量达到一定数值以后几乎观察不到结焦, 而且 K_2CO_3 的结焦抑制作用与水蒸汽的存在密切相关。如果没有 K_2CO_3 的存在, 结焦量不会减少。这说明 K_2CO_3 对碳与水蒸汽的反应起着催化作用。

美国的 Tetra 公司开发了一种新型抑制剂, 它是由 4 至 6 种无机盐组成, 以水溶液的形式使用。加入量的质量分数为 $(5—20) \times 10^{-6}$, 加入这种

抑制剂以后,以石脑油为裂解原料的裂解炉运转周期由 45 天延长至 150 天;乙烷为裂解原料的裂解炉运转周期由 40 天延长至 180 天;柴油为裂解原料的裂解炉的运转周期由 40 天延长至 90 天。这种抑制剂的一个重要作用就是催化碳与水蒸汽的反应。

最近 Nalco Chemical Company 的一项新专利报道^[23],使用由 Sn、Si、P 的化合物组成的抑制剂,在还原性气体中处理炉管表面,可以抑制结焦。

2.1.4 硼化合物

另一类作为乙烯裂解结焦抑制剂的物质是含硼的化合物^[24-25]。硼的化合物包括硼酸、硼的氧化物、硼酸盐、硼酸酯等。通常它的使用温度在 1 000 ℃左右,主要偏重于高温烃加工反应器的结焦抑制剂。

2.2 炉管表面处理

2.2.1 金属表面的硼化

文献 [26] 报道了在金属表面进行硼化处理以减轻甚至消除结焦的抑制技术。硼化过程所需的硼化物有硼元素本身、硼的氧化物、硼的金属盐、金属硼化物、非金属硼化物和三元金属硼化物。其中硼化铝和硼化硅稳定性强应予以优先考虑。

硼化过程所需载体包括有机溶剂和添加剂。有机溶剂为非极性和极性较低的有机物,如轻油、重芳烃、石脑油、煤油等。硼化物在载体中的浓度一般为 (1—50)% (重量百分数)。添加剂可以是有机粘土类且有流变性和触变性的物质;也可以是非粘土添加剂,如高粘滞度的硅油。添加剂的作用是使混合物在不同温度下保持稳定。

为使硼化后的金属表面具有抑制结焦能力,硼化时应注意:硼化物应均匀一致地分散在载体中;载体中应含有具有活化或增加硼化过程的活化剂。活化剂一般是有机酸、无机酸、IIA 或 IIIA 族金属的卤化物、卤化铵等。有机酸中可优先考虑乙醇酸、醋酸和苯甲酸;无机酸可优先考虑硫酸、硝酸和盐酸。

2.2.2 金属表面合金化处理

加拿大威斯泰姆技术公司^[27]提出了一种在金属表面合金化的技术,该技术是一种对含铁、镍和铬的基体合金提供保护膜的方法,该方法包括铝和铬中的至少一种沉积到基体合金上,然后对基体合金热处理,使其产生一层表面合金,此表面合金由沉积到基体合金上的元素的富集层构成,以形成含

有 $w(\text{硅}) = (4-30)\%$, $w(\text{钛}) = (0-10)$, $w(\text{铬}) = (2-45)\%$ 和任选 $w(\text{铝}) = (4-15)\%$,余量为铁、镍的基体合金化的富集层。

表面合金或涂层可以根据用户的要求进行设计,将恰如其分的合金材料组合以适当的比率提供到合金构件表面,可利用多种涂层工艺来完成,以适应特定性能要求。经表面合金化处理的炉管具有明显的抗结焦性能,20Cr—30Ni—Fe 是制造烯烃的常用材料,结焦率最高达 (8—9) 毫克/分钟,经表面合金化处理后的金属管抗结焦性能与石英一样好,一般只为 (0.23—0.34) 毫克/分钟。

3 结 语

乙烯裂解过程的结焦严重影响乙烯装置的长期稳定运行,如何减少结焦延长装置的运行周期是乙烯生产厂家十分关心的一个重要问题。对此,国外已开发了多种抑制结焦技术,包括结焦抑制剂和对炉管表面进行改性处理等技术,但各种结焦抑制技术都有一定的局限性,对裂解原料具有选择性。因此,我国应对种类繁多的结焦抑制剂和其它结焦抑制技术进行全面的评定和筛选,双管齐下研究开发出适应我国乙烯装置的最为有效的结焦抑制技术,并使之尽快转化为生产力,改善乙烯生产厂的生产状况,为发挥已有的乙烯生产能力提供必要的条件。

参考文献:

- [1] Sundaram K M, Froment G F. Kinetics of Coke Deposition in the Thermal Cracking of Propane [J]. Chem Eng Sci, 1979, 34: 635—644.
- [2] Pramanik M, Kunzru D. Coke Formation in the Pyrolysis of N-hexane [J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1985, 24 (4): 1 275—1 281.
- [3] Shah Y T, Stuart E B, Sheth K D. Coke Formation During Thermal Cracking of N-octane [J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1976, 15 (4): 518—524.
- [4] Kumar P, Kunzru D. Kinetics of Coke Deposition in Naphtha Pyrolysis [J]. Can J Chem Eng, 1985, 63 (8): 598—604.
- [5] Holmen A, Lindvaag O A, Trimm D L. Surface Effects on the Steam Cracking of Propane [A]. Albright L F. Coke Formation on Metal Surface [C]. New York: American Chemical Society, 1982. 45—58.
- [6] 姜强昆, 刘惠才, 牛风会, 等. 丙烷裂解反应中的表面效应 [J]. 石油学报 (石油加工) 1987, 3 (1): 34—41.
- [7] Bennett M J, Price J B. A Physical and Chemical Examination of

- an Ethylene Steam Cracker Coke and the Underlying Pyrolysis Tube [J]. Journal of Materials Science, 1981, 16: 170—188.
- [8] Figueiredo J L. Carbon Deposition Leading to Filament Growth on Metals [J]. Material and Corrosion, 1998, 49: 373—377.
- [9] Albright L F, Marek J C. Analysis of Coke Produce in Ethylene Furnaces: Insights on Process Improvements [J]. Ind Eng Chem Res, 1988, 27 (5): 751—755.
- [10] Albright L F, Marek J C. Mechanistic Model for Formation of Coke in Pyrolysis Units Producing Ethylene [J]. Ind Eng Chem Res, 1988, 27 (5): 755—759.
- [11] Baker R T K, Yates D J C. Filamentous Carbon Formation over Iron Surfaces [A]. Albright L F. Coke Formation on Metal Surface [C]. New York: American Chemical Society, 1982 1—21.
- [12] Albright L F, Marek J C. Coke Formation During Pyrolysis: Role of Residence Time, Reactor Geometry, and Time of Operation [J]. Ind Eng Chem Res, 1988, 27 (5): 743—751.
- [13] Bajus M, Baxa J, Leclercq P A, et al. Steam Cracking of Hydrocarbons. 6. Effect of Dibenzyl Sulfide and Dibenzyl Disulfide on Reaction Kinetics and Cracking [J]. Ind Eng Chem Prod Res Develop, 1983, (22): 335—343.
- [14] Ghosh K K, Kunzru D. Reduction of Coke Formation During Naphtha Pyrolysis Using Triethyl Phosphite [J]. Ind Eng Chem Res, 1988, 27 (4): 559—565.
- [15] Vaish S, Kunzru D. Triphenyl Phosphite as a Coke Inhibitor During Naphtha Pyrolysis [J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28 (9): 1 293—1 299.
- [16] Kaplan, Morris, Lindley, et al. Use of Phosphate and Thiophosphate Esters Neutralized with Water Soluble Amines as Ethylene Furnace Anti—coking Antifoulants [P]. USP: 4542253, 1985—09—17.
- [17] Kaplan, Morris, Kisalus, et al. Ethylene Furnace Antifoulants [P]. USP: 4842716, 1989—06—27.
- [18] Kisalus, John C. Use of Triphenylphosphine as an Ethylene Furnace Antifoulant [P]. USP: 4835332, 1989—05—30.
- [19] Kisalus, John C. Triphenylphosphine Oxide as an Ethylene Furnace Antifoulant [P]. USP: 4900426, 1990—02—13.
- [20] Tong Youdong, Poindexter Michael. Phosphorothioate Coking Inhibitors [P]. EP: 619361, 1994—10—12.
- [21] Tong Youdong, Poindexter Michael. Phosphoric Triamide Coking Inhibitors [P]. EP: 601609, 1994—06—15.
- [22] 王宗祥, 侯凯湖, 刘广舜, 等. 蒸汽裂解装置急冷锅炉结焦抑制剂的研究 [J]. 乙烯工业, 1995, 7 (2): 62—65.
- [23] Brown Ronald E, Harper Timothy P, Reed Larry E, et al. Method for Providing a Tube Having Coke Formation and Carbon Monoxide Inhibiting Properties When Used for the Thermal Cracking of Hydrocarbon [P]. EP: 733693, 1996—09—25.
- [24] Forester, David R, Reid, et al. Composition and Method for Coke Retardant During Pyrolytic Hydrocarbon Processing [P]. USP: 4680421, 1987—07—14.
- [25] Reid, Dwight K, Forester, et al. Method for Retarding Corrosion and Coke Formation and Deposition During Pyrolytic Hydrocarbon Processing [P]. USP: 4756820, 1988—07—12.
- [26] Reid, Dwight K. Methods and Compositions for Bonnizing Metallic Surfaces [P]. USP: 4555326, 1985—11—26.
- [27] 萨比诺·史蒂文·安东尼·彼得罗内, 拉达克里希那·查克拉瓦蒂·曼德亚姆, 安德鲁·乔治·怀思基尔斯斯基. 表面合金化的高温合金 [P]. 中国专利: 1217031A, 1999—05—19.

Progresses in the Mechanism and Inhibition of Coke Formation in Ethylene Steam Cracking

HUANG Zhi—rong

(Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Progresses in the mechanism and inhibition technique of coke formation in ethylene steam cracking in recent years are summarized. New technology of inhibition of coke formation and its application in the ethylene steam cracking are also introduced.

Key words: ethylene pyrolysis; coke formation; inhibition of coke formation