

乙烯裂解炉结焦抑制剂 FSA-55 的工业应用

孙振峰^{1*}, 王晨¹, 卢国福², 杨超¹, 张杨², 白飞³

(1. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁大连 116045;

2. 中国石化化工股份有限公司北京燕山分公司, 北京 102500;

3. 中国石化工程建设有限公司, 北京 100101)

摘要:为解决乙烯裂解炉运行周期短、结焦速率快的问题,对二丁基混合硫醚结焦抑制剂 FSA-55 的热分解行为及机理开展了研究,并对比了添加该结焦抑制剂与二甲基二硫在工业裂解炉中的试验数据,重点分析了裂解炉出口温度、炉管表面温度、横跨段出口压力、废热锅炉出口温度以及甲烷化反应器床层温度等参数的变化趋势。研究表明,FSA-55 在 H_2 和 N_2 氛围中分解温度较宽,属于自由基链式分解,均递次分解为 H_2S 。试验过程中,装置各项参数均保持稳定,验证了 FSA-55 具有良好的抑焦性能。

关键词: 乙烯裂解炉; 热分解; 结焦抑制剂; FSA-55; 炉管表面温度

中图分类号: TQ221.211

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0359-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.059

The industrial application of the coking inhibitor FSA-55 in ethylene cracking furnaces

SUN Zhen-feng^{1*}, WANG Chen¹, LU Guo-fu², YANG Chao¹, ZHANG Yang², BAI Fei³

(1. SINOPEC (Dalian) Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China;

2. Beijing Yanshan Branch, SINOPEC, Beijing 102500, China; 3. SINOPEC Engineering Incorporation,

Beijing 100101, China)

Abstract: To address the problems of short operation period and rapid coking in ethylene cracking furnaces, the thermal decomposition behavior and mechanism of the dibutyl mixed sulfide-based coking inhibitor FSA-55 were investigated. Experimental data obtained from industrial cracking furnaces using FSA-55 were compared with those using dimethyl disulfide. Key parameters, including the cracking outlet temperature, tube metal temperature, crossover Pressure, waste heat boiler outlet temperature, and methanation reactor bed temperature, were analyzed to evaluate performance trends. The results indicate that FSA-55 undergoes a wide-range decomposition temperature under both H_2 and N_2 atmospheres via a free-radical chain mechanism, sequentially decomposing into H_2S . Throughout the tests, all operational parameters remained stable, demonstrating the effective coking inhibition capability of FSA-55.

Key words: ethylene cracking furnaces; thermal decomposition; coking inhibitor; FSA-55; tube metal temperature

乙烯裂解炉是生产乙烯的核心装置,其长周期稳定运行是决定装置产能的关键。在高温、短停留、低烃分压的蒸气裂解条件下,复杂的烃类裂解原料易发生金属催化反应、自由基加成、脱氢缩合,导致在裂解炉管内部快速形成致密的焦层,影响管壁传热效率,严重时甚至导致炉管堵塞。因此,如何有效抑制管壁结焦是延长裂解炉运行周期的关键^[1-3]。

通过在裂解原料或稀释蒸气中持续注入结焦抑制剂是工业上最常用的抑焦方式,目前以含硫化合物为主,其作用机理是在高温下分解为硫化氢,与裂解炉管表面的 Fe、Ni 等金属发生催化反应,生成稳定的金属硫化物钝化膜,从而抑制金属催化结焦。同时,HS 自由基还能够通过改变自由基反应历程来改善产物分布^[4-6]。DMDS 因含硫量高,分解温度

适中,流动性好等优点,应用最为广泛。然而,其安全性差,气味和毒性大,面临严峻的安全环保问题。因此,安全环保型的结焦抑制剂成为研究热点。

近年来,FSA-55 被广泛用作加氢催化剂预硫化剂,大规模替代了传统硫化剂 DMDS。虽然硫化剂与结焦抑制剂的应用场景及注入条件不同,但本质的作用机理相似,都是分解为 H_2S ,从而达到钝化炉管的目的。FSA-55 的优势在于分解温度宽, H_2S 利用效率高,且安全性好,味道小,不属于危化品,是传统结焦抑制剂的理想替代品。因此,本文中旨在分析 FSA-55 的热分解机理及评价其在工业乙烯裂解装置中的实际应用效果,并基于试验数据及现象,提出相应优化方案,为安全环保型结焦抑制剂的进一步研发及应用提供理论及数据支撑。

收稿日期:2026-03-18;修回日期:2026-06-08

作者简介:孙振峰(1990-),男,博士,副研究员,研究方向为精细化学品及高分子材料研发,通讯联系人,0411-39699677, sunzhenfeng.fshy@ sinopec.com。

1 产品物性

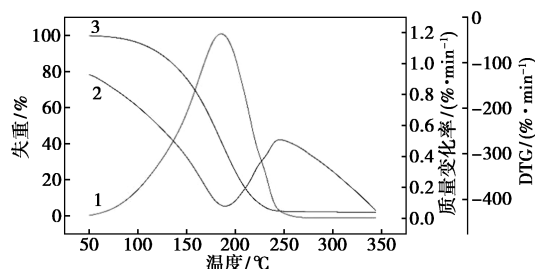
FSA-55 与 DMDS 的物性对比见表 1。由于 FSA-55 是混合硫化物,主要组分为 $C_8H_{16}S_2$ 、 $C_8H_{18}S_2$ 、 $C_8H_{18}S_3$ 、 $C_8H_{18}S_4$ 以及少量环状硫醚。因此,其密度和黏度比 DMDS 略大。因其碳链长,因此闪点要显著高于 DMDS,这也是其安全性的体现。

表 1 FSA-55 与 DMDS 的技术参数对比

指标	FSA-55	DMDS
密度(20℃)/(g·m ⁻³)	0.93~1.13	1.063
粘度(20℃)/(mPa·s)	10	0.62
硫质量分数/%	53~55	68
开口闪点/℃	>100	24

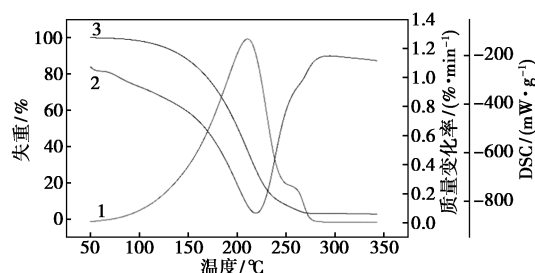
2 FSA-55 的热分解机理

在前期的工作中,利用同步热分析仪对 FSA-55 进行了热性质分析,结果如图 1 所示^[7]。由图可以看出,FSA-55 在 N_2 氛围和 H_2 氛围中的热分解具有基本相似的规律:开始时缓慢失重,到达一定温度时快速失重,然后失重速率放缓,随后再次快速失重至基本分解完全,期间在 N_2 氛围出现 2 个较为明显的失重峰,在 H_2 氛围只出现 1 个较为明显的失重峰。2 种气氛的不同之处在于,产物通 H_2 时热分解温度更低一些,且失重峰稍弱一些,这是因为 FSA-55 中的有效组分会与 H_2 发生化学反应。 H_2 氛围



1—失重;2—质量变化率;3—DTG

(a) H_2 气氛



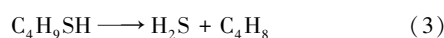
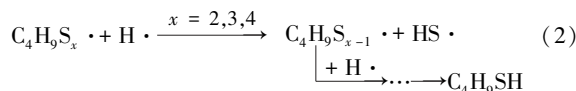
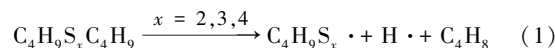
1—失重;2—质量变化率;3—DSC

(b) N_2 气氛

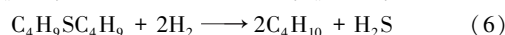
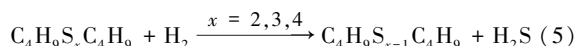
图 1 FSA-55 的热分解曲线

中在不到 100℃ 时就开始快速失重,而在 N_2 氛围中产物从 130℃ 才开始快速分解失重。

研究表明,有机多硫醚的热分解通常为气体硫化物和烯烃,分解过程为自由基链式反应。化学键断裂时,优先形成相对稳定的含硫自由基,而 S 原子间的键合强度降低^[8-10]。因此,结合热分解曲线可初步推断,FSA-55 在 N_2 氛围中的热分解机理如式(1)~(4)所示。



FSA-55 在 H_2 氛围中的热分解过程更简单,由于有 H 源,所以直接发生化学反应生成 H_2S ,但反应也是分步进行的,反应机理应为:



3 工业应用及结果分析

3.1 装置介绍

燕山石化通过持续改造裂解炉和分离系统,2023 年投运中石化首台单程管裂解炉,强化了乙烷/石脑油原料的适应性,总体年产能约 80 万 t。裂解单元采用 SRT 型和 SL 型+单程裂解炉组合。对流段排布自上而下分为 8 段,过热至横跨温度的烃类和稀释蒸气混合物经文氏管分配器均匀分配到每组单程辐射炉管中,裂解炉出口温度为 870~890℃。132 组单程炉管的高温裂解气分别进入 3 台倒 U 急冷换热器。急冷换热器出口的裂解气分别进入 1 台油急冷器,在急冷器中裂解气与急冷油混合后汇总进入装置的裂解气总管。

在 FSA-55 试用前,该装置使用 DMDS 作为结焦抑制剂,因此,本文中选取了上一周期的运行数据作为对比。

3.2 裂解原料情况

试用期间,选用 BA-1103 裂解炉为试用炉,裂解原料为乙烷,组成见表 2。

表 2 裂解原料组成

组分	乙烷	丙烷	丙烯	丁烯-1	反丁烯	顺丁烯	合计
质量分数/%	98.59	0.03	0.58	0.50	0.20	0.10	100.00

3.3 试用方案

试用分为 2 个阶段,第一阶段是预硫化过程,目

的是钝化裂解炉管内表面的 Fe、Ni 等活性组分,减少初期催化结焦,添加量为蒸气进料总量的 250×10^{-6} ,此阶段持续 2 h。第二阶段是试验炉正常投料后的进料阶段,添加量为烃进料总流量的 $100 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$,并视裂解气中的 CO 含量进行适当调整,试用流程详见图 2。

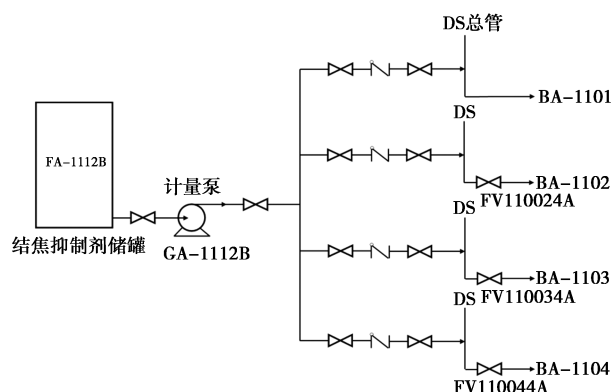


图 2 结焦抑制剂加注流程示意图

3.4 试用效果及分析

2024 年 12 月 19 日,结焦抑制剂 FSA-55 开始在 BA-1103 气体炉中试用。气体进料量为 13 t/h, DS 比值控制在 0.8, 辐射段出口温度 (COT) 为 850°C , 注入泵最大流量为 9.8 L/h。结焦抑制剂注入量根据 CO 及 CO_2 浓度实时调节。2025 年 2 月 4 日停止试验,总计应用 48 d。在结焦抑制剂注入期间,装置运行整体平稳,未对下游产品造成影响。

3.4.1 裂解炉 COT 变化

COT 是控制乙烯裂解深度的关键工艺参数,如果炉管内壁结焦严重时,会导致传热效率下降,为维持设定的 COT,需要增加燃气消耗量。因此,COT 的平稳度和燃气消耗量的变化能够反映结焦抑制剂的性能。由图 3 可以看出,在 FSA-55 试用期间,装置 COT 整体保持平稳,波动范围为 $822 \sim 859^{\circ}\text{C}$,平均为 844°C ,对比试验的 COT 波动范围为 $809 \sim 860^{\circ}\text{C}$,平均为 837°C ,两者波动情况相似。

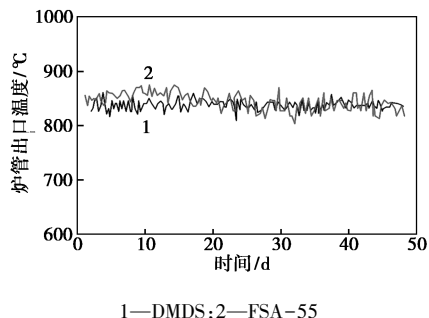


图 3 COT 随时间变化情况

3.4.2 炉管表面温度 (TMT) 变化

TMT 是反映炉管传热效率和结焦程度的核心指标之一,从图 4 中可以看出,随着试验的进行,2 组 TMT 数据均呈现缓慢升高的趋势,注入 FSA-55 运行初期的 TMT 为 846°C ,停炉时 TMT 升至 858°C ,均值为 853°C ,注入 DMDS 运行初期的 TMT 为 851°C ,相同运行天数时 TMT 为 860°C ,均值为 858°C 。2 组试验 TMT 的涨幅差距不大,证明 FSA-55 的抑焦效果与 DMDS 相当。

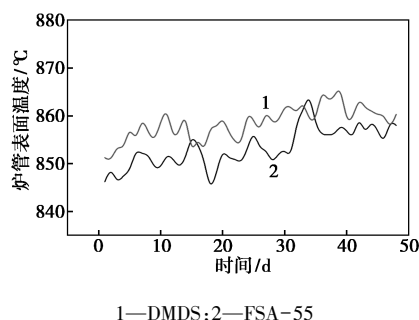


图 4 TMT 随时间变化情况

3.4.3 废锅出口温度变化

废锅出口温度是评价结焦抑制剂性能的辅助指标,炉管的结焦速率及传热稳定性在一定程度上影响着废锅出口温度的稳定性。图 5 为试验过程中废锅出口温度随时间的变化趋势,可以看出,在整个试验过程中,数据整体比较稳定,在 $320 \sim 360^{\circ}\text{C}$ 的范围内波动,没有出现明显的异常情况。

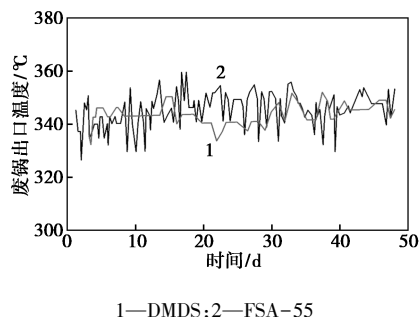


图 5 废锅出口温度随时间变化情况

3.4.4 横跨段压力变化

图 6 为装置运行时横跨段压力随时间的变化情况,从图中可以看出,注入 DMDS 时,横跨段压力比较平稳,平均值为 0.35 MPa。而注入 FSA-55 时,横跨段压力初期维持在较低水平,并缓慢增长,装置运行至中后期时,数值趋于平稳,平均值为 0.31 MPa。由于 DMDS 为单一组分物质,所以达到分解温度后瞬间产生 H_2S ,从而形成钝化膜。而 FSA-55 是具有不同硫原子数量的混合硫醚,分解温度存在差异,

是逐步分解的过程,所以钝化膜的形成速率略低于DMDS。通过曲线变化趋势来看,两者在装置运行后期所产生的抑焦效果是相当的。

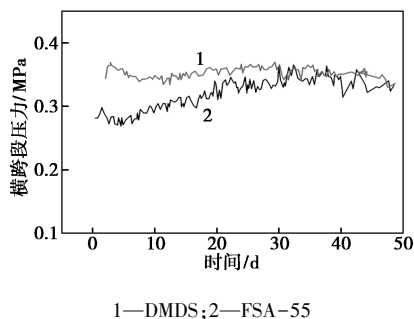


图6 横跨段压力随时间变化情况

3.4.5 甲烷化反应器床层温度变化

为了验证结焦抑制剂对下游甲烷化反应器的影响,试验期间监测了甲烷化床层温度变化情况,结果见图7。从图7中可以看出,注入FSA-55时,甲烷化反应器床层温度运行平稳,最大波动温差在5℃左右,而注入DMDS时最大波动温差为4℃,2组试验数据波动幅度差距较小,均在指标控制范围内。

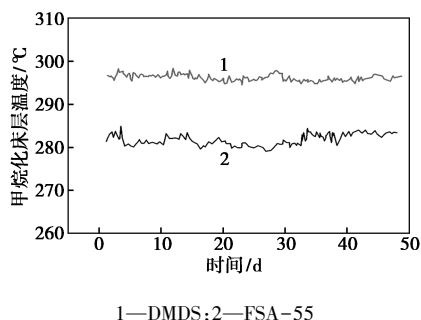


图7 甲烷化反应器床层温度随时间变化情况

4 产品存在问题与优化方案

工业应用数据表明,安全环保型FSA-55具有良好的抑制结焦性能,有利于乙烯裂解炉的长周期运行。但在应用过程中,依然存在一些问题。首先,由于工业试验是在冬季进行,现场温度基本处于零下,因此产品黏度随着温度降低而有所增加,现场的注入泵负荷偏大,有时需要对注入管路增加伴热,这在一定程度上会影响计量泵的准确度。另一方面,FSA-55是混合硫醚,各组分汽化温度存在差异,因此进入到各炉管时可能存在分布不均的情况,这样会使每根炉管的结焦程度不一样,最终导致裂解深度不同。

针对以上问题,本文中提出相应的优化方案。一是开发新型催化体系,优化FSA-55的合成工艺,

增加有效组分含量,降低混合物中重组分含量,从而增加产品的抗低温性能。二是通过精馏,进一步缩窄产物的产品组成分布,提高产品注入过程的分布均匀性。三是从注入工艺的角度考虑,可以设置注入喷嘴,并根据注入管管径及注剂流量优化设计,确保助剂能快速与物料混合。

5 结语

(1)通过测定FSA-55的热分解数据,推测了其在 N_2 和 H_2 氛围下的热分解机理。FSA-55的分解属于自由基链式反应,在高温下递次分解为 H_2S 。

(2)FSA-55试用周期总计48 d,试验期间各项数据均保持稳定,COT平均值为844.5℃,TMT均值为853℃,较使用DMDS降低5℃,横跨段压力均值为0.31 MPa,较使用DMDS降低0.4 MPa。甲烷化反应器温度最大波动温差为5℃,与DMDS相当,整体抑焦性能良好。

(3)针对FSA-55低温流动性降低及注入后分布不均的问题,提出了通过缩窄产品组成及调整注入工艺的优化方案。

参考文献

- [1] 赵晓军.影响乙烯装置长周期运行的因素及对策[J].石油化工,2006,(6):575-578.
- [2] 王红霞.乙烯裂解炉及急冷锅炉结焦抑制技术研究进展[J].石油化工,2012,41(7):844-852.
- [3] 刘健,张锋.乙烯装置裂解炉炉管结焦原因分析及对策[J].中外能源,2025,30(11):89-94.
- [4] Towfighi J, Mojtaba S, Aligholi N. Coke formation mechanisms and coke inhibiting methods in pyrolysis furnaces[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2002, 35(10): 923-937.
- [5] 邓威,冯秀娟,时维振.烃类裂解结焦机理的研究[J].沈阳化工,2000,(1):23-26.
- [6] Albright, Lyle F, James C. Coke formation during pyrolysis: Roles of residence time, reactor geometry, and time of operation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1988, 27(5): 743-751.
- [7] Sun Z, Zhao K, Wang C, et al. Polysulfides for presulfiding of hydrogenation catalysts: Synthesis, mechanism and applications[J]. Fuel, 2024, 372: 132270.
- [8] 徐海升,许世业,周安宁.多硫醚混合硫化剂的组成分析及热分解行为[J].石油学报:石油加工,2015,31(3):740-744.
- [9] Bloomfield G F. The reaction of sulfur and sulfur compounds with olefinic substances IV The thermal decomposition of organic polysulfides and its contribution to the sulfur olefin reaction[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1949, 22(2): 348-355.
- [10] Yi H L, Zeng X Q, Cao Y, et al. Xanes analysis of tribo-chemical and thermal films generating from some organic polysulfides[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(22): 2710-2716. ■