

工艺与设备

工艺参数对轻石脑油裂解结焦的影响

栾小建¹, 徐宏¹, 王志远¹, 周建新^{1,2}, 朱巍¹

(1. 华东理工大学机械与动力工程学院化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237;

2. 中国石化扬子石化有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要: 为了研究工艺参数对结焦的影响, 以轻石脑油为裂解原料, 在设定工艺条件下进行了 HP40 合金试样氧化表面的结焦试验。利用扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散谱仪 (EDS) 对 HP40 合金试样表面的氧化层和焦层进行了表征。考察了裂解时间、裂解温度和稀释比对其结焦的影响。结果表明, HP40 合金试样表面氧化层多孔, 为尖晶石结构, 尖晶石的粒径最大约为 0.5 μm 。在裂解温度为 850 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随着时间增加, 结焦量、催化焦丝直径增加, 焦丝直径生长速率约为 0.027 $\mu\text{m}/\text{min}$; 在裂解时间为 20 min 时, 随着温度增加, 催化焦丝直径增加, 焦丝直径生长速率约为 0.0051 $\mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$, 当焦丝直径增加至 0.8 μm 左右时, 催化结焦过程结束, 热裂解结焦开始。稀释比增大, 结焦速率降低。

关键词: 结焦; HP40 合金; 轻石脑油; 工艺参数; 影响

中图分类号: TQ031.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)03-0058-05

Influence of process parameters on coke formation during cracking of light naphtha

LUAN Xiao-jian¹, XU Hong¹, WANG Zhi-yuan¹, ZHOU Jian-xin^{1,2}, ZHU Wei¹

(1. State-Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Mechanical and Power Engineering, East China

University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Yangzi Petrochemical Company Ltd.,

SINOPEC, Nanjing 210048, China)

Abstract: To study the influence of process parameters on coke formation, a test for the coking is carried out on the oxidized surface of HP40 alloy specimen under setting conditions with naphtha as steam cracking material. The oxidized surface of HP40 alloy specimen and the cokes formed in the coking test are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The influence of cracking time, cracking temperature and diluted ratio on coke formation are investigated. The results show that the oxidized surface of HP40 alloy specimen is a porous layer and composed of spinel, and its particle sizes are less than 0.5 μm . At cracking temperature of 850 $^{\circ}\text{C}$, the mass of coke and the diameter of filamentous coke increase with the increase of coking test time, and the diameter increasing rate of filamentous coke is about 0.027 $\mu\text{m}/\text{min}$. At cracking time of 20 min, the diameter of filamentous coke increases with the increase of coking test temperature, and its increasing rate is about 0.0051 $\mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$. When the diameter of filamentous coke increases to about 0.8 μm , thermal cracking coking is begin and catalytic cracking coking process is over. Coking rate decreases with diluted ratio increasing.

Key words: coking; HP40 alloy; light naphtha; process parameters; influence

焦是烃类原料裂解过程中不可避免的副产物, 结焦可导致管内径变小, 管壁热阻增加, 从而增加物耗和能耗, 当炉管管壁温度或入口压降达到允许极限时, 必须停炉清焦^[1]。尽管目前乙烯生产技术已有很大进展, 但结焦问题仍没有解决。

为了抑制炉管结焦, 国内外进行了大量研究工作。目前采用的方法主要包括改变裂解反应的工艺参数^[2-3]、裂解原料预处理^[4]、添加结焦抑制剂^[5], 以及炉管表面处理技术^[6-9]。工艺参数主要有裂解时间、裂解温度、烃分压等。降低烃分压有 2 种方法, 一是降低炉管出口总压; 二是提高稀释蒸汽比以

降低分压。当裂解原料一定时, 工艺参数是影响裂解炉运行周期的主要因素。

结焦机理分为 2 类: 催化结焦和热裂解结焦^[10-11]。文献[12]报道, 石脑油、柴油等液体原料, 在正常操作条件下, 催化结焦占 30%~40%, 热裂解结焦占 60%~70%, 除二次反应的生成物之外, 原料中的芳烃化合物是主要结焦母体。

为了研究工艺参数对结焦的影响, 本文中以轻石脑油为裂解原料, 在设定工艺条件下进行了 HP40 合金试样氧化表面的结焦试验。利用 SEM、EDS 对 HP40 合金试样的氧化层和焦层进行了表征, 并详细

收稿日期: 2010-10-13; 修回日期: 2010-11-30

基金项目: 上海市重点学科建设项目 (B503); 扬子石化有限公司资助

作者简介: 栾小建 (1983-), 男, 硕士生, 双学士, 从事抑制裂解结焦技术研究, xjluan@163.com; 徐宏 (1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事过程装备表面强化及节能技术研究, 通讯联系人, 021-64253810, hxu@ecust.edu.cn。

分析了工艺参数对轻石脑油结焦的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验采用的原料为轻石脑油(上海闪炼化工有限公司生产)和稀释剂去离子水(学校自制)。轻石脑油组分如表1所示。

表1 轻石脑油主要成分 质量分数/%

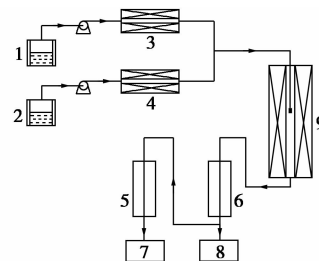
C数	正构烷烃	异构烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃
5	2.84	1.74	0.16	0.67	
6	9.08	22.98	0.79	5.22	0.02
7	3.77	17.23	0.35	10.51	0.35
8	1.06	9.96		11.08	
9	0.32	1.56		0.29	
合计	17.07	53.47	1.30	27.78	0.37

轻石脑油的馏程从初馏点到130℃,主要以链烷烃和环烷烃为主,而烯烃和芳烃含量相对较少。

1.2 结焦试验

结焦试验在自制的模拟乙烯工业裂解装置中进行,结焦试验装置示意图如图1所示。采用40 mm × 10 mm × 2 mm的HP40合金试样。将试样从180目水磨至1200目后,酒精清洗烘干后放入马弗炉中,

在900℃下保温2h,关闭加热炉,冷却至室温后取出,再在超声波中用丙酮清洗、烘干。试验前,采用精度为0.1的微量天平对试样进行称质量,然后将试样垂直悬挂在石英反应管(400 mm × Φ25 mm)的中间部位。当反应炉温度达到300℃时,开始用计量泵输入去离子水。去离子水经气化炉气化后进入反应器,使反应器在水蒸气条件下升温到裂解温度。当反应炉温度达到750℃时,用另一台计量泵将石脑油输入,裂解过程开始。



1—蒸馏水槽;2—石脑油槽;3,4—蒸汽炉;5,6—水冷却器;
7,8—冷凝水槽;9—裂解炉

图1 结焦试验装置示意图

结焦试验的工艺参数见表2。在考察裂解时间和裂解温度对结焦的影响时,为了加速结焦,稀释比为0.1。结焦试验完毕后,停止加热和进料,使试样在反应器中缓慢冷却至室温,然后取出称量。

(上接第57页)

Na⁺REC复合膜的失重量最小,热稳定性最好,这是因为该阶段失去的主要是吸附水,而复合材料中PVA与SA互溶性好且形成互穿网络结构,使吸附水较难丧失。PVA20-SA/Na⁺REC复合膜的失重量小于SA/Na⁺REC2的原因在于PVA20-SA/Na⁺REC中PVA含量过大,使PVA和SA发生相分离,导致材料出现缺陷,吸附水较易丧失。当温度在230~280℃时,所有材料失重较快,这是由材料热分解造成的,其中SA/Na⁺REC2的失重量最小,PVA-SA/Na⁺REC2三元体系的失重量有所增大,这可能是因为SA/Na⁺REC2中添加PVA导致Na⁺REC的含量减少,Na⁺REC良好的耐高温性凸显不明显。

3 结语

PVA-SA/Na⁺REC2复合膜的插层效果优于SA/Na⁺REC且具有良好的力学性能及热性能,PVA10-SA/Na⁺REC2的力学性能及热性能最好,其拉伸强度相对SA/Na⁺REC2提高42.2%,断裂伸长

率提高35.4%,在36~230℃失重率降低3.48%。

参考文献

- [1] 乌艳,刘全勇,石锐,等. 纳米二氧化硅补强可生物降解聚酯弹性体的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(5): 1584-1595.
- [2] 冯新星,张建春,陈建勇. 纳米TiO₂诱导复合丝素蛋白膜二级结构转变的研究[J]. 功能材料,2008,39(3):479-481.
- [3] Dean K, Yu L, Wu D Y. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites [J]. Composites Science and Technology,2007,67(3/4):413-421.
- [4] Wang Xiaoying, Du Yumin, Luo Jiwen, et al. Chitosan/organic rectorite nanocomposite films: Structure, characteristic and drug delivery behaviour[J]. Carbohydrate Polymers,2007,69(1):41-49.
- [5] Pongjanyakul T, Puttipatkhachorn S. Alginate-magnesium aluminum silicate films: Effect of plasticizers on film properties, drug permeation and drug release from coated tablets[J]. International Journal of Pharmaceutics,2007,333(1/2):34-44.
- [6] Ma Xiaoyan, Lu Haijun, Liang Guozheng, et al. Rectorite/thermoplastic polyurethane nanocomposites: II. Improvement of thermal and oil-resistant properties journal of applied polymer science[J]. 2005, 96(4):1165-1169. ■

表 2 结焦试验的工艺参数

裂解时间/min	裂解温度/℃	轻石脑油流 量/mL·h ⁻¹	稀释比
2.5、5.0、10.0、 20.0、30.0	850	120	0.1
20	750、800、 850、900	120	
20	850	120	0、0.2、0.4、0.6、0.8

注:裂解压力为大气压。

采用 SEM、EDS 和 X 射线衍射(XRD)分别表征 HP40 合金试样氧化层的表面形貌、成分和结构。采用扫描电子显微镜表征焦层的形貌。

2 结果与讨论

2.1 HP40 合金试样氧化层的表征结果

在 900℃ 下预氧化 2 h 的 HP40 试样表面 SEM 形貌如图 2 所示。

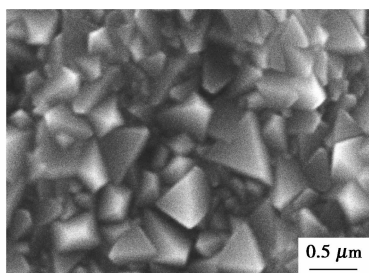


图 2 HP40 试样在 900℃ 预氧化 2 h 的表面 SEM 形貌

从图 2 中可以看出,氧化后的试样表面为尖晶石结构,多孔,尖晶石的粒径最大约为 0.5 μm,其中夹杂一些小粒径的粒子。

预氧化的 HP40 试样 EDS 能谱分析如图 3 所示。

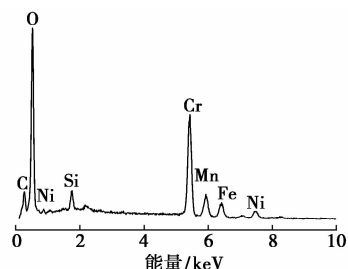
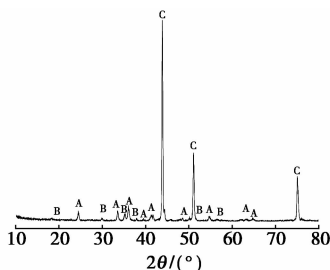


图 3 HP40 试样在 900℃ 预氧化 2 h 的 EDS 能谱分析

从图 3 中可以看出,氧化层主要含有 Cr、O、Fe 和 Mn 元素,同时还含有少量的 Ni、Si 和 C 元素。氧化层的 XRD 结构分析如图 4 所示,氧化层中主要含有 Cr₂O₃,同时还有少量的 FeCr₂O₄ 尖晶石结构,而

XRD 图中 3 个最高峰 Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36} 为纯金属元素组成相,可能是由于氧化层较薄,X 射线穿透氧化层,显示出基体金属元素相。而 Mn、Ni 和 Si 元素作为 HP40 合金的组成元素,在形成氧化物和尖晶石后,富集在氧化物下层。根据文献[13],铬的氧化活性比镍高,在氧化过程中易发生选择性氧化。在氧化初期,试样表面形成 Cr₂O₃、FeO 和 NiO 氧化物,然而形成的 NiO 会被铬通过置换反应还原出来,即 3NiO + 2Cr(合金中) = 3Ni(合金中) + Cr₂O₃,生成的 FeO 和 Cr₂O₃ 形成尖晶石结构 FeCr₂O₄。



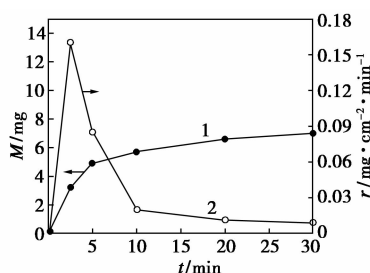
A—Cr₂O₃; B—FeO + Cr₂O₃; C—Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36}

图 4 HP40 试样在 900℃ 预氧化 2 h 的 XRD 谱图

2.2 工艺参数对轻石脑油结焦的影响

2.2.1 裂解时间对结焦的影响

图 5 为裂解时间对 HP40 合金试样氧化表面结焦量和结焦速率的影响。



1—结焦量;2—结焦速率

图 5 结焦试验时间(*t*)对 HP40 试样氧化表面结焦量(*M*)和结焦速率(*r*)的影响

由图 5 可见,随着时间的不断增加,结焦量增加。在结焦初始阶段,试样表面结焦量增加较快,结焦速率较大;随着裂解时间的继续增加,结焦量增加逐渐变缓,结焦速率逐渐降低,20 min 后,结焦速率基本稳定在 0.01 mg/(cm²·min)。前 20 min,试样表面逐渐被焦层覆盖,其表面金属粒子不断减少,试样表面的催化活性降低,导致结焦速率不断下降;20~30 min 时,近似常数的结焦速率说明结焦机理由催化结焦被热裂解结焦取代^[14]。

图 6 为不同裂解时间结焦试验后 HP40 合金试样氧化表面结焦 SEM 图。

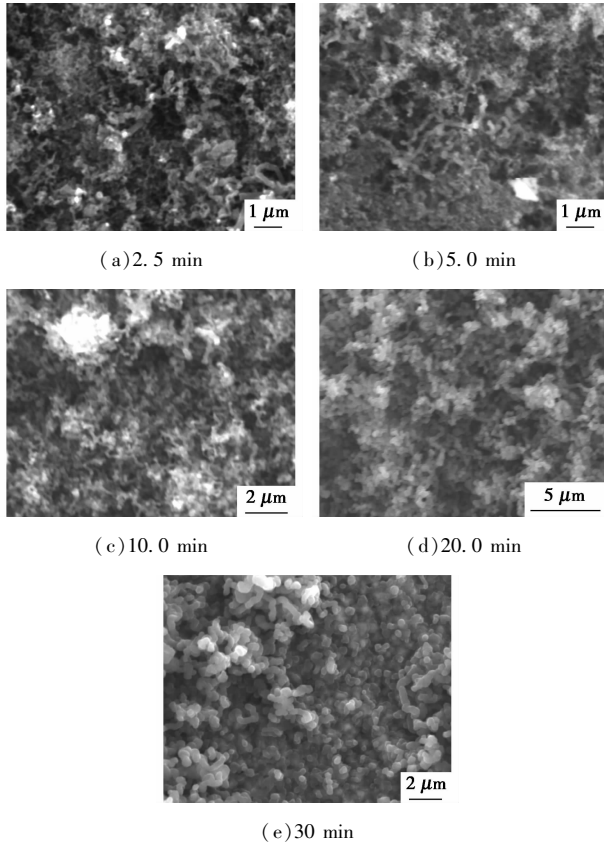


图 6 不同时间(t)结焦试验后 HP40 合金试样氧化表面结焦的 SEM 图

由图 6 可知,在结焦初期,炭颗粒迅速占据基体表面并完成成核,开始生长。经过 2.5 min,表面焦层已呈现明显的丝状形貌,但焦丝直径较小,最粗达到 $0.25\ \mu\text{m}$,焦丝纠结形成絮状物。由于氧化表面具有催化性质的粒子分布不均,试样表面结焦并不均匀。经过 5 min,基体表面絮状物增加,基本将基体金属覆盖,焦丝直径没有明显变化。这主要是焦丝数量增加的过程。经过 10 min,焦丝完全将金属表面覆盖,焦丝直径变大,达到 $0.25\ \mu\text{m}$ 左右,焦丝长度也有所增加,丝状形貌更为明显。经过 20 min,焦丝直径进一步增加,达到 $0.5\ \mu\text{m}$,而焦丝长度变短,并聚集缠绕在一起。经过 30 min,焦已呈现粒状形貌,焦粒直径达到 $0.7\sim 0.8\ \mu\text{m}$,金属表面已完全被焦层覆盖。

综上分析,随着裂解时间($0\sim 20\ \text{min}$)的增加,焦丝直径也在增加,增长规律如图 3 至图 7 所示,其基本上成线性关系。结合图 5 的分析可知,经过 20 min,丝状焦尖端金属粒子已被焦层完全覆盖,催化结焦过程结束,结焦将进入热裂解结焦阶段。因

此可利用焦丝直径变化曲线来描述催化结焦过程。由图 7 可知,催化焦直径生长速率约为 $0.027\ \mu\text{m}/\text{min}$ 。

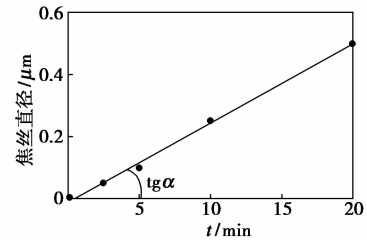


图 7 催化阶段焦丝直径随时间增长规律

2.2.2 裂解温度对结焦的影响

图 8 为裂解温度对 HP40 合金试样氧化表面结焦量和结焦速率的影响。由图 8 可见,随着裂解温度的提高,结焦量、结焦速率均增加。这是因为提高裂解温度,裂解深度增加,二次反应加快,因此结焦速率增加。

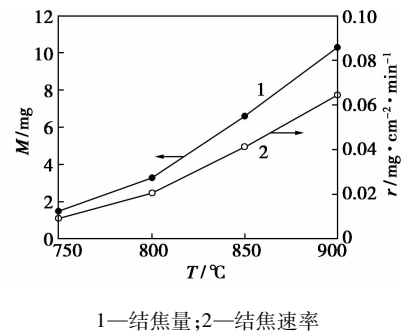


图 8 裂解温度对 HP40 合金试样氧化表面结焦量和结焦速率的影响

图 9、图 6(d) 为不同裂解温度下结焦试验后 HP40 合金试样氧化表面结焦 SEM 图。

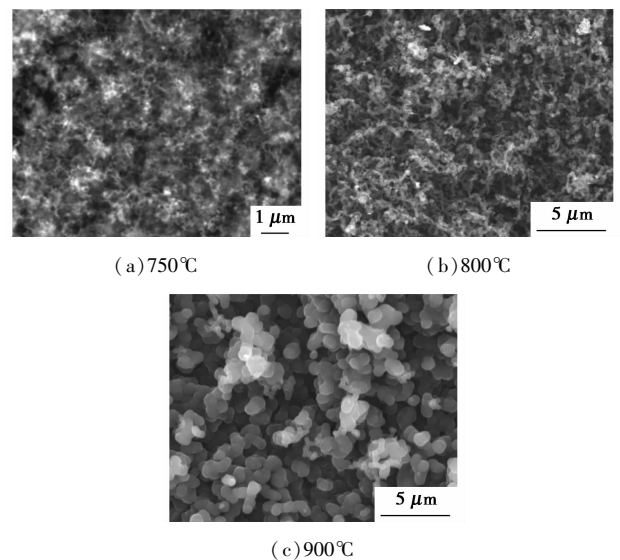


图 9 不同裂解温度结焦试验后 HP40 合金试样氧化表面结焦的 SEM 照片

750℃时,金属基体表面被细焦丝形成的絮状物覆盖,该形貌与上述 850℃、2.5 min 的形貌相类似。800℃时,焦丝直径变大,大约为 0.4 μm。850℃时,焦丝直径进一步增加,达到 0.5 μm,而焦丝长度变短,变粗的焦丝聚集缠绕在一起。900℃时,可以发现明显的粒状焦颗粒,直径约为 0.8 μm。

由此可见,裂解温度的提高加速了由催化焦向热裂解焦转化的过程。温度小于 850℃时,结焦以催化结焦为主,焦主要呈丝状;而裂解温度在 850℃以上时,结焦以热裂解结焦为主,焦主要呈颗粒状。

随着裂解温度的增加,焦丝的直径也在增加,增长规律如图 10,其基本为线性关系。焦丝直径生长速率约为 0.0051 μm/℃。

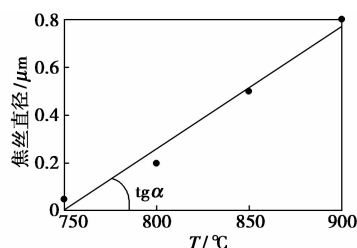
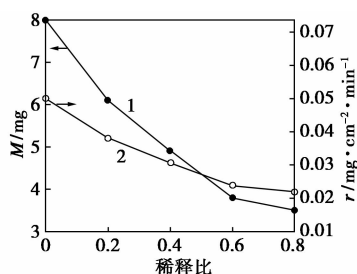


图 10 焦丝直径随温度增长曲线

2.2.3 稀释比对结焦的影响

图 11 为稀释比对 HP40 合金试样氧化表面结焦量和结焦速率的影响。稀释比增大,烃分压降低,结焦量减少,结焦速率降低。这是由于提高稀释蒸汽比降低了烃分压,稀释蒸汽量增大,管内流体流速提高,管壁膜厚减小,结焦率降低;而且水蒸气对已生成的炭有一定的脱除作用^[3]。



1—结焦量;2—结焦速率

图 11 不同稀释比对 HP40 合金试样氧化表面结焦量和结焦速率的影响

3 结论

(1) 在 900℃氧化 2 h 后 HP40 合金表面为尖晶

石结构,尖晶石的粒径最大约为 0.5 μm,而且尖晶石粒子之间结合比较疏松、多孔隙,主要由 Cr₂O₃ 和少量的 FeCr₂O₄ 组成。

(2) 在裂解温度为 850℃条件下,随着时间的增加,催化焦丝直径成线性增加,增长速率约为 0.027 μm/min;结焦逐步由催化结焦过渡到热裂解结焦。

随温度的增加,催化焦丝直径成线性增加,速率约为 0.0051 μm/℃,温度加速了结焦由催化结焦向热裂解结焦的过渡。稀释比增大,烃分压降低,结焦量减少,结焦速率降低。

参考文献

- [1] 罗庆金,王宗祥. 管式裂解炉结焦抑制剂的研究[J]. 石油学报:石油加工,1991,7(4):12-19.
- [2] 宋芙蓉. 乙烯裂解装置结焦抑制技术新进展[J]. 石油化工,2001,30(6):475-478.
- [3] 王志远,徐宏,栾小建,等. 气体流速对 SiO₂/S 涂层中试制备的影响[J]. 真空科学与技术学报,2010,30(3):255.
- [4] 王松汉. 乙烯装置技术[M]. 北京:中国石化出版社,1994:178-187.
- [5] Dhuyvetter I,Reyniers M,Froment G,et al. The influence of dimethyl disulfide on naphtha steam cracking[J]. Ind Eng Chem Res,2001,40:4353-4362.
- [6] Zychlinski W,Wynns K A,Ganser B. Characterization of material samples for coking behavior of HP40 material both coated and uncoated using naphtha and ethane feedstock[J]. Material Corrosion,2002,53(1):30-36.
- [7] Surface Engineered Products Corp. Surface Alloyed High Temperature Alloys;US,6093260[P]. 2000-07-25.
- [8] Ganser B,Wynns K A,Kurlekar A. Operational experience with diffusion coatings on steam cracker tubes[J]. Material Corrosion,1999,50(12):700-705.
- [9] 黄志荣. 抑制裂解炉管高温腐蚀的三明治式渗铝层的技术与工艺[D]. 上海:华东理工大学,2002.
- [10] Young D J. Kinetic and morphological development of coke formation on heat-resistant alloys[J]. Materials and Corrosion,1999,50:676.
- [11] Figueiredo J L. Reactivity of coke deposited on metal surfaces[J]. Materials and Corrosion,1999,50:696-699.
- [12] 周建新. APCVD 制备抑制裂解结焦 SiO₂/S 复合涂层的技术研究[D]. 上海:华东理工大学,2007.
- [13] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京:冶金工业出版社,2001.
- [14] Wang Jidong,Reyniers M-F,Marin G B. Influence of dimethyl disulfide on coke formation during steam cracking of hydrocarbons[J]. Ind Eng Chem Res,2007,46:4137-4140. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。