

## 工艺与设备

# 退役炉管内表面二氧化硅涂层的制备及抗结焦性能研究

栾小建<sup>1</sup>, 徐宏<sup>1</sup>, 王志远<sup>1</sup>, 周建新<sup>1,2</sup>, 朱巍<sup>1</sup>

(1. 化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237;  
2. 中国石化扬子石化有限公司, 江苏南京 210048)

**摘要:**采用常压化学气相沉积法在退役 Fe-Cr-Ni 炉管内表面制备了 SiO<sub>2</sub> 涂层, 对其抗结焦性能进行了研究。运用扫描电子显微镜和能量色散谱仪分析了原始退役炉管及 SiO<sub>2</sub> 涂层的表面形貌和组织结构; 考察了在乙烯裂解的工艺条件下 SiO<sub>2</sub> 涂层的抗结焦能力, 并对其抗热冲击性能进行了研究。结果表明, 所制备的涂层表面完整、粒子结合致密, 结焦试验 2 h 的结焦抑制率为 70.6%; 涂层可以经受 7 次 900℃ 高温水冷热冲击试验。采用常压化学气相沉积法在炉管内表面制备 SiO<sub>2</sub> 涂层是行之有效的抑制结焦的方法。

**关键词:** 退役炉管; SiO<sub>2</sub> 涂层; 常压化学气相沉积法; 结焦; 热冲击  
**中图分类号:** TK227.2; TF124.85 **文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2010)11-0067-05

## Preparation of SiO<sub>2</sub> coating for inner surface of cracking tube after service and its anti-coking properties

LUAN Xiao-jian<sup>1</sup>, XU Hong<sup>1</sup>, WANG Zhi-yuan<sup>1</sup>, ZHOU Jian-xin<sup>1,2</sup>, ZHU Wei<sup>1</sup>

(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:** SiO<sub>2</sub> coating is prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition for the inner surface of Fe-Cr-Ni cracking tube after service, and its anti-coking performance is investigated. The morphologies of the inner surface and the distribution of elements composition along the cross section of the used cracking tube are inspected by means of scanning electron microscopy and energy dispersion spectrometry, so are the morphologies and elements composition of the SiO<sub>2</sub> coating. The anti-coking performance of the prepared SiO<sub>2</sub> coating is investigated under the conditions of naphtha steam cracking for producing ethylene, and its performance of thermal shock is also tested. The results show that the SiO<sub>2</sub> coating is integral and compact. The coating reduces the coke deposition by 70.6% for 2 h's coking experiments, and the thermal shock could stand 7 times in water quenching at 900℃. Preparation of SiO<sub>2</sub> coating for the inner surface of cracking tube by atmospheric pressure chemical vapor deposition is an effective method for inhibiting coke deposition.

**Key words:** cracking tube after service; SiO<sub>2</sub> coating; atmospheric pressure chemical vapor deposition; coking; thermal shock

管式炉裂解法在当前乙烯生产工艺中占统治地位<sup>[1]</sup>, Fe-Cr-Ni 耐热钢是裂解装置广泛采用的材料, 由于该材料抗结焦性能差, 易引起催化结焦。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<sup>[2]</sup>; 然而周期性清焦又会引起热疲劳现象, 且炉管渗炭现象更加严重<sup>[3]</sup>, 缩短了炉管的使用寿命。

研究表明, 在炉管表面由 Fe 或 Ni 粒子引起的催化结焦是裂解过程中主要结焦原因之一<sup>[4]</sup>。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条件、裂解原料预处理、添加结焦抑制剂, 以及炉管表面处理技术<sup>[1]</sup>。对炉管表面进行处理是在炉管内表面涂一层对结焦催化效应少的材质, 以减缓乙烯裂解炉管的结焦<sup>[5]</sup>。SiO<sub>2</sub> 是目前发现的对催化结焦影响最小的材质<sup>[6]</sup>。

服役的 Fe-Cr-Ni 炉管经过结焦-清焦反复循环后, 内表面有一层 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 抗氧渗透保护膜, 且分布着细小的孔洞及裂纹。研究结果表明, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面

收稿日期: 2010-07-09

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; 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: 栾小建, 021-64253810, bush.lxj88@163.com。

保护膜的致密性还不能阻止高温裂解反应产生的碳氢化合物中间体或碳的渗透<sup>[7]</sup>。与未使用炉管相比较,服役的炉管在组织结构、形态、尺寸、数量及分布上有明显不同。

本文在此基础上,以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源物质、以氮气为载气和稀释气,采用常压化学气相沉积 (APCVD) 法在退役 Fe-Cr-Ni 炉管试样内表面制备了 SiO<sub>2</sub> 涂层,分析了涂层的组成和结构形态,并考察了涂层的抗热冲击性能和抗结焦性能。

## 1 试验部分

### 1.1 涂层的制备

试验采用退役的 Fe-Cr-Ni 裂解炉管试样,其成分见表 1。与未使用的 Fe-Cr-Ni 炉管材料相比,长期服役的裂解炉管,其中的 Ni、Cr 元素的含量发生了明显地下降。将退役裂解炉管切成 20 mm × 10 mm × 2 mm 的形状(炉管内表面保留),并于丙酮中进行超声波清洗,烘干。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察其表面形貌,用能量色散谱仪 (EDS) 分析表面成分,然后采用 APCVD 法在其表面制备 SiO<sub>2</sub> 涂层,由于该方法涂层沉积过程中源物质容易注入、且气态物质可以进入到炉管的任何部位,因此可以在炉管内表面实现抗结焦涂层制备。

表 1 退役 Fe-Cr-Ni 炉管材料化学成分组成(质量分数) %

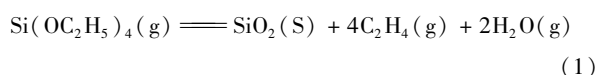
| Ni   | Cr   | C    | Si   | Mn  | Nb  | S     | P     | Fe  |
|------|------|------|------|-----|-----|-------|-------|-----|
| 33.9 | 21.8 | 0.41 | 1.36 | 0.8 | 0.5 | <0.03 | <0.03 | bal |

APCVD 试验采用的硅源物质 TEOS,为平面四边形的元素有机化合物,化学结构式中主要含 Si—O 键,C—O 键,在室温下以稳定的液态形式存在,无色稍有气味,不同温度下的饱和蒸汽压见表 2<sup>[8]</sup>。

表 2 正硅酸乙酯的饱和蒸汽压

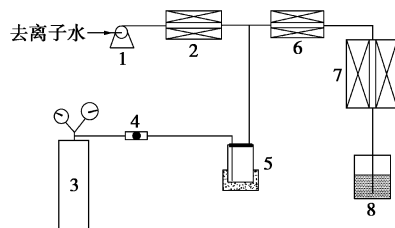
| 温度/℃  | 16.0 | 40.3 | 52.6 | 65.8 | 81.1 | 90.7 | 103.6 | 123.5 |
|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| 压力/Pa | 133  | 666  | 1333 | 2666 | 5332 | 7998 | 13330 | 26660 |

在高温条件下,TEOS 主要发生反应



由式(1)可见,TEOS 满足常压化学气相沉积先驱体的条件<sup>[9]</sup>:在沉积温度下,反应物 TEOS 有足够的蒸汽压,挥发气体极易进入反应系统,并且反应生成物中除了所需的沉积物 SiO<sub>2</sub> 为固态外,其余都是气态。

涂层沉积试验在自制的常压气相沉积装置中进行,如图 1 所示。



1—计量泵;2—气化炉;3—N<sub>2</sub> 瓶;4—流量计;5—鼓泡瓶;  
6—预热炉;7—反应炉;8—NaOH 溶液罐

图 1 涂层沉积试验装置示意图

该装置中气化炉、预热炉和反应炉为自制的电加热炉,均采用热电偶测温,用 KHD 系列温控仪显示温度,并且通过对输入信号的自整定,输出控制信号,由双向可控硅控制电流的输出,炉子的温差控制在 ±1℃ 以内。计量泵流量为 0.1 ~ 1000.0 mL/h,流量精度可以控制到 ≤ ±1%,从而可以实现连续而平稳地运输液体。对载气 N<sub>2</sub> 进行计量的 LZB-3 型转子流量计的流量范围为 0 ~ 1 L/min。鼓泡瓶的恒温加热器选用恒温数显电热套,可以设定加热温度,控温准确。主体反应器选用自制的石英管,长度为 300 mm,内径为 20 mm。

试样用石英丝悬挂于反应炉的中央部位。气化炉的温度设定为 200 ~ 250℃,预热炉的温度为 450 ~ 550℃,反应炉的温度为 750 ~ 850℃。当反应炉温度达到 300℃ 时,计量泵开始向系统内输入去离子水,并经过气化炉气化、预热炉预热后进入反应炉。当反应炉升温到 750 ~ 850℃ 后,氮气瓶开启,开始向鼓泡瓶内通入氮气。源物质 TEOS 经过恒温电热套加热后,具有一定的饱和蒸汽压,在氮气的携带作用下,TEOS 气体进入到气化后的水蒸气中。混合气体经过预热炉后,在反应器反应后进入尾气处理装置,整个试验时间为 2 ~ 3 h。沉积完毕后,将反应炉内充氮气并冷却到室温,取出试样。

### 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,为了尽量与乙烯裂解炉生产工艺接近,笔者对涂层制备试验装置进行了改建,结焦试验系统示意图如图 2 所示。

主要是把图 1 中的预热炉改为裂解试验中的气化炉,使裂解原料和稀释剂分别用 2 台气化炉气化,同时增加了尾气处理装置。裂解后的尾气经过二级水冷后,冷却液进入储液罐,而尾气点燃处理。每次

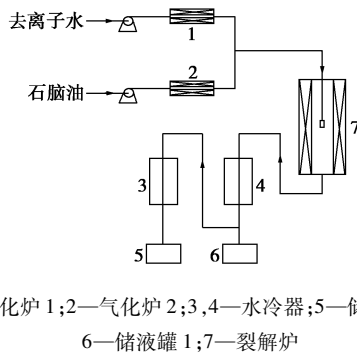


图2 结焦试验装置示意图

试验时,在裂解炉同一高度位置同时悬挂有涂层的试样和无涂层的试样进行对比试验,以提高试验精度。

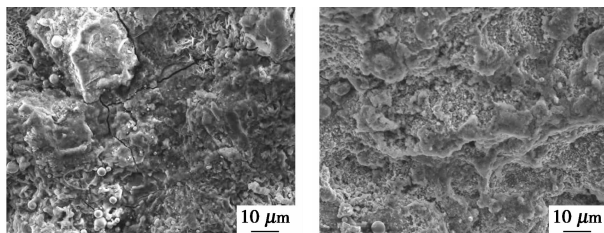
试验前,采用精度为0.1的微量天平对试样进行称重,然后将试样悬挂于反应炉的中央位置。当反应器温度达到300℃时,开始用计量泵输入去离子水。去离子水经气化炉气化后进入反应器,使反应器在水蒸气条件下升温到裂解温度830℃。此时用另一台计量泵将石脑油输入,裂解过程开始。

裂解原料采用轻石脑油。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,两者之和约占90%,而烯烃和芳烃含量相对较少。石脑油流量150 g/h,稀释比0.5,裂解结焦时间2 h。试验结束后,对试样进行再次称重,前后两次质量之差即为试样结焦量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 炉管表面形貌及特有组织的形成原因

运用SEM、EDS技术对退役炉管内表面及截面进行形貌和成分的分析。图3为退役Fe-Cr-Ni炉管内表面形貌扫描结果,观察到其内表面凹凸不平,十分粗糙,局部区域已经开裂[图3(a)],有明显的剥落倾向[图3(b)]。



(a) 15 kV, ×1000

(b) 15 kV, ×1000

图3 退役Fe-Cr-Ni炉管内表面形貌

Fe-Cr-Ni裂解炉管材料Cr含量较高,通常达到24%~28%(质量分数)<sup>[10-11]</sup>,长期在高温裂解

气氛(碳氢气和稀释气)下运行。运行中炉管外壁承受火焰加热,内壁与裂解气氛相接触,因此在裂解初期还未发生全面结焦前,很容易在炉管表面形成Cr的氧化层。在炉管服役过程中,由于热振动或热疲劳的作用,以及结焦-清焦周期性的操作,炉管内表面氧化层极易剥落,随后又在氧化介质的作用下重建,反复的剥落和重建使炉管内表面形成了图3所示的凹凸不平的腐蚀形貌和裂缝表面。

图4是用EDS对内表面组成进行分析的结果。在正常裂解条件下,由于炉管反复清焦的原因,经过长期服役的炉管内表面会形成以Cr、Fe、Mn为主的氧化层<sup>[12-14]</sup>。氧化层的最外层一般为(Fe, Mn)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石结构,次外层为Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主要部分和少量SiO<sub>2</sub>的氧化层结构<sup>[13]</sup>。

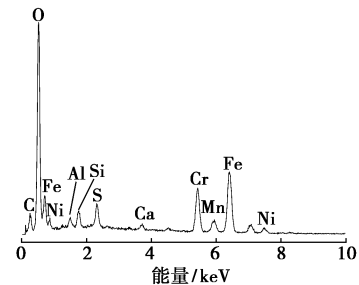


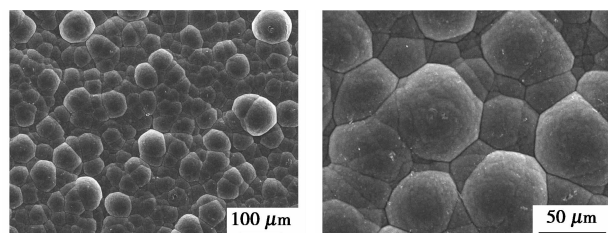
图4 退役Fe-Cr-Ni炉管内表面能谱分析

文献[15-16]报道,构成金属材料的Fe、Ni这2种主要过渡元素能够与碳形成不稳定的过渡态碳化物,能引起催化结焦,造成大量积炭;而Al、Cr、Ca等金属元素及Si元素或不与碳发生反应,或生成稳定的碳化物,不会引起催化结焦。根据相关文献[17],完整的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可以抑制碳原子对炉管基底的侵蚀与渗入,因此具有一定的抗结焦与抗渗炭性能。

对退役Fe-Cr-Ni炉管断面线扫描能谱分析。由扫描结果可知,试验所用退役Fe-Cr-Ni炉管内表面主要为一层厚度约为7μm的氧化层,主要组成为Cr的氧化物+次外层SiO<sub>2</sub>,该氧化层中呈现着明显的“富Cr贫Ni”的现象;而氧化层下面Cr、Si成分含量很少,主要以Fe、Ni成分为主,这是由于Ni不能生成稳定的碳化物,Cr比Fe更易于生成稳定致密的Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>碳化物<sup>[7]</sup>,因此Cr向外扩散速度比Fe、Ni快。

### 2.2 SiO<sub>2</sub>涂层的表征结果及分析

在1.1小节所述条件下,所制备的SiO<sub>2</sub>涂层形貌如图5所示。涂层表面完整,粒子结合较为致密均匀,粒子尺寸为30~45 μm。

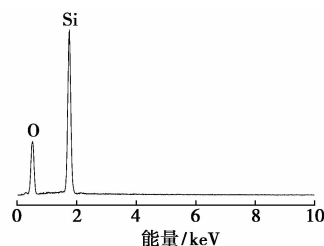


(a) 15 kV, ×150

(b) 15 kV, ×500

图 5 SiO<sub>2</sub> 涂层表面形貌

图 6 是 SiO<sub>2</sub> 涂层的 EDS 谱图,可见涂层的成分为 SiO<sub>2</sub>,经过多点的扫描,涂层中并未出现金属试样中的金属粒子,这说明涂层的厚度较厚,且试样中的金属元素没有向涂层内部扩散,有效地隔离了试样的基体组分,与文献[18]报道的 SiO<sub>2</sub> 涂层极大地限制了金属元素的外扩散及氧与碳原子的内扩散一致。

图 6 SiO<sub>2</sub> 涂层能谱分析

涂层粒子较大,与制备涂层时较高的 TEOS 分压及气体流速有关。由于退役炉管内表面特有的组织结构,作者在较低 TEOS 分压和气体流速下制备涂层,发现试样局部表面没有被涂层覆盖。在 1.1 小节所述条件下,即适当提高制备涂层的 TEOS 分压、气体流速增加了涂层的沉积速率,从而使得试样表面被涂层完全覆盖。但 TEOS 分压较高会导致涂层粒子增长速度较快,一些吸附的粒子来不及发生表面迁移就开始沉积,从而导致粒子的不均匀。当流速增大时,试样表面边界层变薄,导致气态活性中间体通过边界层的扩散阻力减小<sup>[19]</sup>,从而使得 TEOS 组分可以更加迅速地沉积在基底表面,加速了涂层组成分子 SiO<sub>2</sub> 在炉管表面的形核。

### 2.3 SiO<sub>2</sub> 涂层的热冲击试验

裂解炉在运行过程中,裂解温度的波动以及紧急情况停车所导致裂解炉管温度的急剧变化会使得涂层与炉管内表面之间产生严重的热应力。因此,涂层的抗热冲击性能是决定其能否被应用到乙烯裂解生产使用的关键之一。

涂层的热冲击试验步骤如下:首先在马弗炉中加热涂层试样,当温度升到 900℃ 后,保温 10 min,

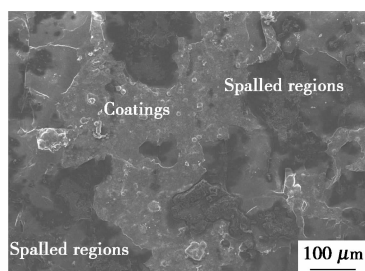
随后迅速投入室温水中进行急冷,评价其抗热冲击性能。目测和显微镜下观察涂层剥落情况,当剥落区域大于涂层表面的 10% 时,定义涂层失效<sup>[20]</sup>。

涂层热冲击结果如表 3 所示。涂层经过 8 次热冲击试验后,表面涂层发生轻微剥落;经过 11 次热冲击试验后,试样表面有块状的涂层发生剥落,11 次热冲击后表面 SEM 形貌如图 7 所示。

表 3 涂层热冲击试验结果

| 试样   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|
| 剥落程度 | a | a | a | a | a | a | a | b | b | b  | c  |

注:a 代表无裂纹,无剥落;b 代表轻微剥落;c 代表大块剥落。

图 7 SiO<sub>2</sub> 涂层热冲击 11 次后表面形貌

显然,涂层具有一定的抗热冲击性能,但由于 SiO<sub>2</sub> 与炉管材料的热膨胀系数相差较大,经过一定次数的热冲击后涂层发生了剥落,这与实际复杂的工业状况要求有一定的差距,所以 SiO<sub>2</sub> 涂层与炉管内表面的结合是否牢固成为影响涂层抑制结焦效果的关键。然而,作者在较低 TEOS 分压和气体流速,增加涂覆时间的情况下制备的涂层,在经过 15 次热冲击后,仍未发现涂层失效。

### 2.4 SiO<sub>2</sub> 涂层的抗结焦性能及抗结焦机理分析

有 SiO<sub>2</sub> 涂层的试样与无涂层的试样结焦对比试样结果如表 4 所示。结焦抑制率一般用下式表达:

$$\text{结焦抑制率} = \frac{\text{无涂层的试样结焦量} - \text{有涂层的试样结焦量}}{\text{无涂层的试样结焦量}} \times 100\%$$

表 4 抗结焦对比试验结果

| 类别      | 试验 1 |      | 试验 2 |      | 试验 3 |      |
|---------|------|------|------|------|------|------|
|         | 有涂层  | 无涂层  | 有涂层  | 无涂层  | 有涂层  | 无涂层  |
| 试样增重/mg | 3.9  | 13.0 | 3.7  | 12.0 | 4.1  | 15.0 |
| 结焦抑制率/% | 70.0 |      | 69.2 |      | 72.7 |      |

3 次试验的平均结焦抑制率为 70.6%,涂层的结焦抑制作用显著。

无涂层的退役 Fe-Cr-Ni 炉管结焦速率远高于

有  $\text{SiO}_2$  涂层的退役 Fe-Cr-Ni 炉管的结焦速率,这主要是因为无  $\text{SiO}_2$  涂层的 Fe-Cr-Ni 炉管基片材料中的 Fe 和 Ni 等元素作为催化粒子能引起催化结焦。而沉积  $\text{SiO}_2$  涂层的 Fe-Cr-Ni 炉管基片材料,因有  $\text{SiO}_2$  涂层的阻碍作用,使得碳氢化合物中间体相接触的 Fe 和 Ni 催化粒子明显减少,从而抑制焦的生成,达到抑制结焦的目的。

为能更好地分析退役 Fe-Cr-Ni 炉管上结焦机理及  $\text{SiO}_2$  涂层的抗结焦能力,可以对比未制备涂层试样和制备了  $\text{SiO}_2$  涂层的试样结焦后的 SEM 形貌,如图 8、图 9 所示。

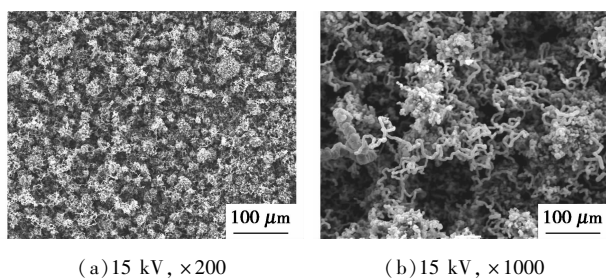


图 8 未制备涂层的试样焦层形貌

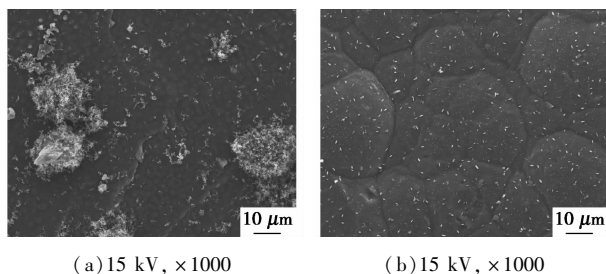


图 9  $\text{SiO}_2$  涂层试样表面焦层形貌

由图 8 可见,无涂层的退役 Fe-Cr-Ni 试样表面有大面积的积炭及丝状焦炭产生,丝状焦炭的直径约为 0.5 μm。结合图 4 的分析,退役 Fe-Cr-Ni 炉管材料表面能形成不引起催化结焦的以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为主要部分 + 少量  $\text{SiO}_2$  的保护膜,具有抗结焦能力;然而,从图 8(b) 观察到仍有丝状焦炭从氧化物保护膜中生长,证明氧化物保护膜不能有效阻止碳氢化合物中间体的扩散<sup>[7]</sup>。保护膜的阻碍作用,使得与碳氢化合物中间体相接触的 Fe、Ni 催化粒子相对较少,不能形成棒状焦炭,但不能有效阻止裂解中产生的碳氢化合物中间体同保护膜下 Fe、Ni 催化粒子的接触,因此不能阻止 Fe、Ni 粒子引起催化结焦;催化结焦产生丝状焦炭从保护膜中长出,氧化物保护膜遭到严重破坏,这样氧化膜下层暴露出来的 Fe、Ni 粒子可引起更为严重的结焦,并造成材料表面大量积炭。图 8 中焦丝的结果在区域上有所差异,这是

因为催化结焦中焦炭的生长方式与碳氢化合物中间体的结构、催化粒子的形状、大小及表面分布密度等因素有关。

由图 9 可见, $\text{SiO}_2$  涂层试样的表面只有少量的球状炭沉积,说明涂层不会引起催化结焦,也不会造成试样表面大量积炭; $\text{SiO}_2$  涂层对碳氢化合物中间体、炭和基体组分有有效隔离作用。图 9(a) 有局部积炭,这可能是涂层覆盖不均匀区域的边角或是不平整区域,说明涂层抗结焦性能与涂层的涂覆率及完整性有关,提高炉管内表面涂层的涂覆率与保持涂层的完整性可以进一步抑制结焦过程。

### 3 结论

(1) 退役的 Fe-Cr-Ni 裂解炉管与未使用 Fe-Cr-Ni 裂解炉管相比,组织发生较大变化,长期的高温裂解气氛使炉管出现组织弱化现象。

(2) 退役 Fe-Cr-Ni 炉管材料表面形成以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为主要部分和少量  $\text{SiO}_2$  的保护膜对结焦初期的催化结焦有一定抑制作用,但不能有效阻止碳氢化合物中间体或炭的渗透,膜下 Fe、Ni 元素粒子引起催化结焦,仍形成丝状催化焦炭并破坏保护膜,造成严重的催化结焦。

(3) 采用 APCVD 法以正硅酸乙酯为硅源物质、氮气为载气和稀释气,在退役 Fe-Cr-Ni 炉管试样内表面制备出较为理想的  $\text{SiO}_2$  涂层,涂层表面完整、致密且较为均匀,具有一定的抗热冲击性能。

(4) 退役 Fe-Cr-Ni 炉管试样内表面制备的  $\text{SiO}_2$  涂层的结焦抑制率为 70.6%,有涂层的试样表面焦层为球状焦,而无涂层的试样表面焦层为丝状焦。 $\text{SiO}_2$  涂层能延长炉管清焦周期,采用 APCVD 法在炉管内表面制备  $\text{SiO}_2$  涂层是行之有效的抑制结焦的方法。

### 参考文献

- [1] 王松汉. 乙烯装置技术[M]. 北京:中国石化出版社,1994:65.
- [2] 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.
- [3] 黄立钧,曾清泉,译. 裂解理论和工业实践[M]. 北京:烃加工出版社,1990:480.
- [4] Beuther H, Larson O A, Perrotta A J. Mechanism of coke formation on catalysts[J]. Stud Surf Sci Catal, 1980, 14(6): 271-282.
- [5] 周建新,徐宏,马秋林,等.  $\text{SiO}_2/\text{S}$  涂层抑制结焦性能的中试对比研究[J]. 石油学报:石油加工,2009,25(5):697.
- [6] McCarty J G, Wise H. Hydrodesulfurization catalysis by chevrel phase compounds[J]. J Catal, 1985, 93(2): 375-387.

(下转第 73 页)

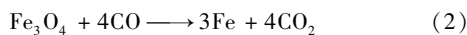
## 1.2 中温变换工艺

中温变换系统简称“中变”系统,该系统全部使用 Fe-Cr 系催化剂,主要组成为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,该催化剂使用前须经  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  还原将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  还原成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后才有活性,起活温度  $> 280^\circ\text{C}$ ,操作温区为  $300 \sim 500^\circ\text{C}$ ,入口温度一般  $\geq 300^\circ\text{C}$ 。由单醇变换系统来看,当入口温度为  $300^\circ\text{C}$  时,CO 转化放热温升约为  $108^\circ\text{C}$ ,加之约 0.2%  $\text{O}_2$  (摩尔分数)的放热,总的热效应产生的温升约  $135^\circ\text{C}$ ,其热点在  $430 \sim 440^\circ\text{C}$ ,在此工况条件下达到单醇生产所要求的氢/碳比,其  $R$  约为 0.16 (平衡温矩取为  $30^\circ\text{C}$ ,见图 1)。由此可见,其反应的  $R$  较低,正是由于  $R$  较低,可能出现以下副反应:

结炭反应:



过度还原反应(催化剂还原及生产过程中):



该反应与  $\text{CO}_2/\text{CO}$  摩尔比有关<sup>[1]</sup>,见图 2。

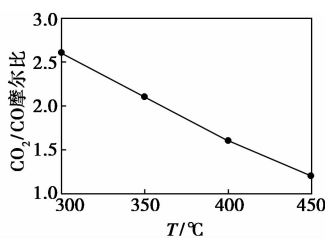


图 2 过度还原临界值

图 2 说明  $\text{CO}_2/\text{CO}$  摩尔比与温度的对应关系, $T$  升高, $\text{CO}_2/\text{CO}$  摩尔比下降时,过度还原的可能性愈

大,单醇变换的气体组成中, $\text{CO}_2/\text{CO}$  摩尔比 =  $6/37 = 0.162$ ,故 Fe 生成不可避免。若  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  摩尔比较低时,也易产生过度还原反应<sup>[2]</sup>,如图 3。

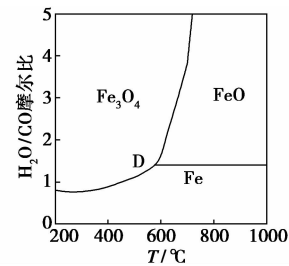


图 3 Fe-C-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 系统平衡图

单醇入变换系统的气体组成中, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  摩尔比 =  $16/37 < 0.43$ ,温度  $300 \sim 450^\circ\text{C}$ ,故也易产生 Fe。

(1)引发 F-T 反应<sup>[1]</sup>,由于有反应  $5\text{Fe}_3\text{O}_4 + 32\text{CO} \longrightarrow 3\text{Fe}_5\text{C}_2 + 26\text{CO}_2$  的存在,而  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  是 F-T 反应的催化剂,从而促使烃类化合物的生成,影响甲醇的产率。

(2)FeS 的形成。Fe 极易与气体中的  $\text{H}_2\text{S}$  反应生成 FeS,FeS 可与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,FeS 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相互间反复的转化即相变,中变催化剂的强度受到很大的影响,粉化现象时有发生,往往使用时间不超过半年。

虽然 Fe-Cr 系催化剂价格低,有较长的使用历史,使用经验丰富,但是,由于上述问题的存在,加之热点高、热损大、能耗高等,现在单醇变换系统不再选择此类催化剂,而采用了起活温度较低、活性较高

(上接第 71 页)

- [7] 李处森,杨院生,吴欣强. HP 耐热钢结焦、渗碳的原因分析[J]. 中国腐蚀与防护学报,2002,22(5):287.
- [8] 朱振东,刘小平,陈丽,等,译. 化学工程手册:物理和化学数据[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [9] 王力衡,黄运添,郑海涛. 薄膜技术[M]. 北京:清华大学出版社,1991.
- [10] 吴欣强,杨院生,詹倩,等. 25Cr35Ni 耐热合金表面结焦机制[J]. 腐蚀科学与防护技术,1999,11(5):277.
- [11] 车俊铁,于静. HK40 和 HP40 裂解炉管材料性能对比[J]. 石油化工设备,2007,36(1):30-31.
- [12] Wu X Q, Yang Y S, Zhan Q, et al. Structure degradation of 25Cr35Ni heat-resistant tube associated with surface coking and internal carburization[J]. Journal of Materials Engineering and Performance,1998(7):667-672.
- [13] Grabke H J, Jakobi D. High temperature corrosion of cracking tubes[J]. Materials and Corrosion,2002,53:494-499.
- [14] Rahmei A, Grabke H J, Steinkusch W. Carburization-introductory

survey[J]. Materials and Corrosion,1998,49:221-225.

- [15] Jackson P R S, Trimm D L, Young D J. The coking kinetics of heat resistant austenitic steel in hydrogen-propylene atmospheres[J]. J Mater Sci,1986,21:3125-3134.
- [16] Alstrup I. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron and Ni-Cu alloy catalysts[J]. J Catalysis,1988,109:247-251.
- [17] Wang Jidong, Reyniers Marie-Francoise, Marin Guy B. Influence of dimethyl disulfide on coke formation during steam cracking of hydrocarbons[J]. Ind Eng Chem Res,2007,46:4137.
- [18] Hempenmacher J, Grabke H J, Onel K. Corrosion and Mechanical Stress at High Temperatures[M]. London: Applied Science Publishers Ltd,1981. 56-84.
- [19] 周建新. APCVD 制备抑制裂解结焦  $\text{SiO}_2/\text{S}$  复合涂层的技术研究[D]. 上海:华东理工大学,2007.
- [20] Khan A N, Lu J. Thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates[J]. Surface and Coatings Technology,2007,201(8):4653-4658. ■