

乙烯裂解炉结焦抑制剂的研究进展

单石灵,徐志达

(中国石化广州分公司技术开发中心,广东 广州 510726)

摘要:在乙烯装置中,裂解炉结焦是制约装置运行的重要因素。在裂解原料或稀释蒸汽中添加结焦抑制剂是目前延长装置运转周期较为有效的方法之一。综述了国内外乙烯裂解炉结焦抑制剂的技术进展和发展方向,结合我国乙烯裂解装置的情况,提出应加强结焦抑制剂的研究开发,降低抑制剂的成本,优化工业化加剂方案,提高抑制剂的应用技术水平等建议。

关键词:乙烯装置;裂解炉;结焦;抑制剂

中图分类号:TQ052.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)08-0027-04

Development of coking inhibitor for furnace of ethylene pyrolysis

SHAN Shi-ling, XU Zhi-da

(Research and Development Center of Guangzhou Branch, SINOPEC, Guangzhou 510726, China)

Abstract: Coke formation is an important factor that affects the operation of ethylene furnace. Adding coking inhibitor to the dilute steam or cracked raw materials is one of the effective methods to lengthen unit-operating cycle at present. The progress of coking inhibitors for ethylene pyrolysis furnace domestic and abroad is introduced. It is suggested to strengthen the research and development of coking inhibitors, reduce the cost of inhibitors, optimize adding scheme, and enhance the technical application level of the inhibitor, according to the situation of the domestic ethylene pyrolysis units.

Key words: ethylene unit; pyrolysis furnace; coking; inhibitors

乙烯装置大多数采用管式裂解炉热裂解各种烃类来生产乙烯。烃类在裂解过程中不可避免地会在裂解炉管内壁和急冷锅炉管内壁上生成焦垢。结焦会增加管壁热阻、降低管壁传热系数、导致壁温升高并出现局部过热现象,严重时堵塞炉管。因此,乙烯生产厂家不得不周期性地停炉清焦,但频繁的停炉清焦会使生产能力下降,炉管寿命缩短并增加能耗。

为了减轻炉管结焦,可采用的方法有^[1-2]:改变炉管合金成分,提高炉管合金性能;裂解原料预处理;向裂解原料或稀释蒸汽中添加结焦抑制剂;将焦催化气化生成CO和H₂,减小焦垢厚度;加氢热裂解;炉管内表面的预处理。添加结焦抑制剂因其操作简单、成本低廉、易于在装置上实施,被认为是具有发展前景的方法。

1 结焦和抑制结焦机理

烃类裂解结焦机理主要有以下3种^[3]:①金属催化生焦,裂解炉管是由金属合金制造的,铁、铬、镍是构成炉管的主要金属成分,烃类气体(尤其是不饱和和烃)在炉管表面的铁、镍等金属的催化作用下极易

发生脱氢反应而生焦;②气相结焦,即在气流主体中生成焦,气相结焦最重要的中间体是芳烃,从芳烃开始,经过一系列的缩聚和脱氢反应生成焦油液滴和烟灰颗粒,再经脱氢成焦;③自由基结焦,物料中微量的氧或其他因素引发物料中烯烃、芳烃、醛、酮等化合物发生聚合反应形成大分子聚合物,并析出、沉积在炉管表面,进而脱氢成焦。

结焦抑制剂抑制结焦的机理主要是:使炉管表面钝化,抑制管壁金属的催化效应;改变自由基反应历程,抑制均相反应结焦;催化水蒸气与焦层间进行气化反应,减少结焦量;改变焦垢的物理形态,使之松散,易于清除。

2 结焦抑制剂的种类

结焦抑制剂按化合物分类,主要有含硫化合物、含磷化合物、含硼化合物、稀土化合物、碱金属及碱土金属盐类、有机聚硅氧烷类化合物等^[4]。

2.1 硫及含硫化合物

这类物质包括H₂S、SO₂、CS₂、单质硫、二甲基硫、二甲基二硫、二苯硫化物、二苯二硫化物、噻吩、硫醇等。由于一些裂解原料中本身就含有硫,所以

收稿日期:2005-02-18;修回日期:2005-06-17

作者简介:单石灵(1964-),男,硕士,高级工程师,现任中国石化股份有限公司广州分公司技术开发中心主任,研究方向为石油化工工艺及产品开发,020-82120028,shansl@gpc.sinopec.com.cn。

通常不再加硫,而以轻烃(如乙烷、丙烷)为裂解原料时则需加硫。

含硫化合物可以使炉管表面钝化,抑制管壁金属的催化效应。研究表明,部分有机硫化合物既抑制均相又抑制非均相结焦过程,而且还影响裂解产物的分布和提高乙烯选择性。裂解原料越轻,结焦抑制组分对裂解反应的促进作用越强。但这类抑制剂存在着一个问题:金属氧化物为炉管内表面的抗腐蚀保护层,与含硫化合物反应转化成金属硫化物而使得抗腐蚀能力下降,高温下某些硫化物(如硫化镍)的溶解又会使管壁金属流失,造成炉管的腐蚀。国内外用得较多的是二甲基二硫,但它的抑焦性能一般,有刺激性臭味和毒性,生产和使用时对环境有污染。

2.2 磷及硫磷化合物

磷及硫磷化合物主要为有机磷和有机硫磷化合物。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效应,同时还能改变结焦形态,使焦垢变得松散、易碎、易剥落、较易除去。该类化合物主要有磷酸或亚磷酸的单酯、双酯或三酯、硫代磷酸或亚磷酸单酯或双酯、三苯基磷、氧化三苯基磷、磷酸三酰胺、硫代磷酸盐、三硫代磷酸酯、氧化三氨基磷等。

据报道^[5-6],在石脑油中添加质量分数为 0.01% 的亚磷酸三乙酯,裂解时结焦量减少 56%,且亚磷酸三苯酯的添加效果更好一些。在抑制结焦的同时,它们还使裂解时形成的焦松软,易清除。

2.3 金属盐及金属氧化物

该类抑制剂的抑制结焦原理是其金属元素催化焦与水蒸气间的气化反应,减少了焦炭在炉管壁上的表观沉积量。此外,这些盐类化合物对炉管表面的覆盖,屏蔽了表面上铁、镍等金属原子的催化结焦作用。

该类抑制剂主要有钾、钠的醋酸盐、碳酸盐、氯化物,碱土金属的硝酸盐、氯化物、醋酸盐、硫酸盐、硫化物、硫代硫酸盐及其他含硫的盐类。适于在 760℃ 以上的高温下使用,通常用于 816 ~ 1 121℃,对抑焦均有一定的效果。有机碱金属盐类抑焦效果优于无机碱金属盐类。然而,分析表明这类抑制剂在使用过程中对炉管具有一定的腐蚀性。也有报道一些稀土金属化合物也可作为结焦抑制剂,比如硝酸铈、氧化铈、草酸铈、硝酸镧等。

为克服使用单一碱金属或碱土金属化合物对炉管金属具有腐蚀性的不足,美国 Tetra 公司开发出一

种结焦抑制剂组合物^[7]。它由碱金属盐、碱土金属盐、硼酸盐和硅化合物组成,该抑制剂不但能抑制炉管及急冷锅炉的结焦及腐蚀,而且能提高烯烃收率。

2.4 有机聚硅氧烷类化合物

有机聚硅氧烷具有疏水性和抗黏附性,可以减少炉管表面与炭粒、炭粒与炭粒之间的黏附,炭粒在气流冲刷之下,会随裂解气离开炉管,从而降低炉管管壁的积炭量。常用的聚硅氧烷有二甲基聚硅氧烷、二乙基聚硅氧烷、苯甲基聚硅氧烷等,加入量为 10 ~ 100 μg/g。

聚硅氧烷在 780 ~ 820℃ 下能明显降低结焦量,而在 820 ~ 850℃ 的较高温度下效果则降低,其中耐热性较差的二乙基聚硅氧烷尤为明显。

2.5 含硼化合物

这类物质包括硼酸、硼的氧化物、硼酸铵、硼酸盐、有机硼化合物、硼酸酯等。含硼抑制剂可减少烃类裂解炉管的结垢和腐蚀。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内的抑制结焦,最佳添加量为 0.5 ~ 1.0 μg/g。

3 国外结焦抑制剂的开发情况

早在 20 世纪 50 年代,国外就开始了结焦机理及结焦抑制剂的研究工作,开发了多种结焦抑制剂,具有代表性的公司主要有美国纳尔科-埃克森能源化学品(Nalco/Exxon Energy Chemicals)公司、美国贝茨研究(Betz Laboratories)公司、美国菲利浦斯石油(Phillips Petroleum)公司等。

3.1 纳尔科-埃克森能源化学品公司

该公司自 20 世纪 70 年代开始进行结焦抑制剂的研究开发,以有机硫、磷化合物为主,最早开发的抑制剂是磷酸或亚磷酸的单酯或双酯,后来研制了硫代磷酸或亚磷酸单酯或双酯。例如:使用磷酸酯类或亚磷酸酯类抑制剂在以乙烷、丙烷为原料的裂解炉中进行试验,加入量为 70 μg/g,结果表明,炉子的运行周期由原来的 50 ~ 60 天增加到现在的 121 天。使用该公司的硫代亚磷酸二乙酯作结焦抑制剂,结焦量可降低 92%,而用亚磷酸三酯时,结焦量仅降低 66%。

该公司还开发了 2 种有机硫磷抑制剂(5210 和 5211),使用结果表明,这 2 种抑制剂在保持抑制结焦性能的同时基本无腐蚀现象,已在美国的 8 个工业装置和其他国家的 2 个工业装置上使用。

该公司又开发出性能更为优异的结焦抑制剂——三苯基磷^[8]和氧化三苯基磷^[9],该类抑制剂

还可以对炉管表面进行预处理。从所公开专利提供的数据看,与工业化 5210 抑制剂相比,低于 800℃ 时二者的抑制效果基本相同,高于 800℃ 时三苯基磷的抑焦效果明显好于 5210,而氧化三苯基磷的抑焦效果又好于三苯基磷。该类抑制剂加入量为 25 ~ 100 μg/g。

此后该公司公布了三硫代磷酸酯、氧化三氨基磷等结焦抑制剂专利^[10]。例如,用含硫和磷的化合物在进料前处理裂解炉 1 ~ 4 h,二甲基二硫和六亚甲基乙硅醚作为共添加剂分别溶于 5% 的磷酸三苯酯溶液中。此外,芳烃化合物作为裂解炉阻垢添加剂的一部分,用于承受 500 ~ 1 200℃ 高温的裂解炉^[11],进料前用抑制剂处理裂解炉,在裂解炉表面形成薄的催化非活性焦层后可防止活性焦的形成。

3.2 贝茨研究公司

该公司开发的结焦抑制剂主要是含硼化合物和稀土化合物^[12-13]。可使用的含硼化合物包括硼酸、氧化硼、有机硼化合物、硼酸铵及碱金属和碱土金属的硼酸盐等。适于在较高温度下使用,操作温度高于 760℃,加入量为 0.5 ~ 1.0 μg/g。

含硼化合物在使用时应预先配制成溶液或悬浮液,而溶剂的选用对其抑制结焦及防腐的效果有很大影响。使用硼的含氧化合物,以正二醇类作溶剂,避免使用单醇类溶剂。使用有机硼化合物时可将它直接加入或溶于非单醇类溶剂中。

钼与硼混用也可用作结焦抑制剂,钼也可以单独使用,但最好与硼混用。其中含钼化合物可以是钼酸铵、钼酸钠,含硼化合物可以是二硼酸铵或五硼酸铵。试验数据表明,最理想的组合为钼酸铵、二硼酸铵溶于乙二醇中,且二者质量之比为 1:1。

稀土元素及其化合物用作结焦抑制剂^[14],这类物质以铈或镧元素及其无机和有机化合物为主,如氧化铈、六水硝酸铈、硝酸铵铈、六水硝酸镧。配制抑制剂的溶剂选用极性溶剂,如水、酒精、二元醇。氧化铈溶液在加热下可转化为凝胶保护膜附着于反应器内壁,从而抑制了焦的沉积。

3.3 飞利浦斯石油公司

该石油公司开发的结焦抑制剂主要是金属化合物的组合物,它们主要有:Ge 与 Sn、Sb;P 与 Sn、Sb;Al 与 Sn、Sb;Cu 与 Sn、Sb;Si 与 Sn、Sb;Ga 与 Sn、Sb;Cr 与 Sn、Sb;In 与 Sn、Sb;Ti 与 Sn、Sb。试验结果表明,锡、磷、有机铜、有机铬、有机钼单独使用时具有降低结焦速率的性能,而其他元素如 Sb、Ge、Al、Si、

Ga 单独使用时则无此性能。如以 2-乙基己酸亚锡、2-乙基己酸锑和三苯基磷的混合物作为抑制剂,可直接加入原料中,还可对炉管表面进行预处理,注入原料中含量一般高于 20 μg/g。试验表明,含锡-磷、锑-磷、锡-锑-磷的抑制剂效果非常明显。

该公司还开发了 CCA-500 抑制剂。该剂不含磷,能钝化裂解炉管中镍和铁的催化活性,可使蒸汽裂解炉中焦和 CO 的形成降到最低水平。据称 CCA-500 防结焦剂可使炉子的运行周期提高 2 ~ 8 倍,另外还可使裂解炉在较高进料速率、较高转化率和较苛刻裂解条件下操作^[15],已在装置上进行了工业试验。

3.4 其他

前苏联在结焦抑制剂方面开展的研究比较早,先后采用钼化合物、硼酸、有机硅聚合物、磷化合物作为抑制剂,确定三硫化磷可在裂解反应中减少管壁结焦,并发现硫的存在将更加有利于抑制结焦。开发的碳酸钾类(Kokcooh-1)抑制剂,经过在小型乙烯装置(SRT-I 型裂解炉)上的使用,可以延长裂解运转周期达到 125 天以上,同时可以取消空气烧焦工序,减少稀释蒸汽用量。但该抑制剂未能在一些大型装置上使用^[16]。

日本在这方面也做了大量的工作,不断有新的专利公布。如在一些装置上采用三丁基硫磷化物、甲基二丙基硫代磷酸酯、三十二烷基三硫代磷酸、N,N-二乙基硫脲、N,N-二丁基硫脲、四甲基福美双单硫化物、四丁基福美双单硫化物、四乙基福美双二硫化物、四丁基福美双二硫化物等作为结焦抑制剂用于 250 ~ 950℃ 时的烃处理^[17]。此外,也有研究用有机硒化合物包括二芳基硒化物、二芳基二硒化物、烷基芳基硒化物、烷基芳基二硒化物等来抑制丝状焦形成^[18]。

4 国内结焦抑制剂的研究现状

我国在 20 世纪 80 年代开始结焦问题的研究工作,主要在实验室考察了裂解反应的产物分布及结焦动力学模型^[19-20],并对 K₂CO₃、有机硫磷等抑制剂的抑焦原理及性能进行了研究,还在工业乙烷裂解炉上进行了二甲基二硫和 CS₂ 的工业应用试验^[21]。新抑制剂开发工作也在进行,但工业化品种不多,技术尚不成熟。

北京化工研究院申请了结焦抑制剂的专利^[22],该结焦抑制剂为含磷和胺的有机复合物和含硫磷胺和碱金属的有机复合物,其用量为 50 ~ 400 μg/g,可

使炉管结焦和急冷锅炉结焦量减少 25% ~ 90%。

上海石化股份有限公司与华东理工大学联合开发了 HY-99 结焦抑制剂,在 SRT-III 裂解炉上的试验结果表明,可使裂解炉运行周期由 50 天延长至 130 天以上。但是,从炉管清下来的焦粉在急冷锅炉中黏附,导致急冷锅炉温度上升加快,尽管增设了新颖流体分布器,仍不能达到炉管和急冷锅炉同步清焦的作用。

扬子石油化工股份有限公司申请了一种抑制结焦的方法专利^[23],以水溶性碱金属盐和碱土金属盐溶于水中,同蒸汽一同加入待除焦的炉管进行除焦,除焦完毕后在恢复进料前先向蒸汽中加入抑焦剂,持续一段时间后恢复进料并持续加入抑制剂 1 ~ 3 h。

据报道,扬子烯烃厂与江阴天源化工公司合作,研制了乙烷裂解炉结焦抑制剂,经过小试后,在 8 号炉上首次使用,运行周期可延长至 70 ~ 80 天。上海集能化工有限公司生产的 JN-5940 结焦抑制剂,用于乙烯裂解装置抑制和减少结焦,可延长裂解炉的操作周期达 90 ~ 150 天。

西安航萍新技术有限责任公司研制了 YHCS 硫化剂,评价结果表明^[24],该硫化剂对裂解结焦具有明显的抑制作用,与使用进口的二甲基二硫相比有相当的抑制结焦能力。对于加氢尾油这种硫含量较低(10 $\mu\text{g}/\text{g}$)的裂解原料,当 YHCS 硫化剂加入量达到 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,结焦量可降低 70% 左右。此外,常州太湖化工有限公司开发的一种阻焦剂 SSH-18B,是有机磷、氮的化合物,主要用于乙烯裂解炉系统。

5 结语

从国内外技术的发展来看,结焦抑制剂将向性能全面型发展。抑制剂应尽量避免产生副作用,例如腐蚀金属管壁等;对裂解炉管及急冷锅炉都能有效地防止结焦;能改变焦的形态,使之变得松软而易于清除;能改善裂解产物分布,达到增产乙烯、丙烯等的目的。总之,提高抑制剂的抑制结焦效果,降低抑制剂的成本,优化工业化加剂方案,应是今后的发展方向。

在乙烯生产技术已经成熟的今天,延长运转周期,降低生产成本,提高装置竞争能力已经成为各乙烯生产厂努力的方向。在裂解原料或稀释蒸汽中添加结焦抑制剂抑制结焦,既不受高温限制,也无须改变原有工艺设备,是目前延长装置运转周期较为有

效的方法之一。目前,国内结焦抑制剂的工业化品种不多,技术尚不成熟,使用经验缺少。有关部门应加强结焦抑制剂的研制,促进使用经验的交流,以提高国内结焦抑制剂的研制和使用技术水平。

参考文献

- [1] 王松汉,何细藕. 乙烯工艺与技术[M]. 北京:中国石化出版社, 2000. 293 - 295.
- [2] Wysiekierski A G, Fisher G, Schillmoler C M. [J]. Hydrocarbon Process, 1999, 78(1): 97 - 100.
- [3] 万文举,付晓阳,李德新. [J]. 石油化工, 2000, 29(2): 110.
- [4] 宋芙蓉. [J]. 石油化工, 2001, 30(6): 475 - 478.
- [5] Ghosh K K, Kunzru D. [J]. Ind Eng Chem Res, 1988, 27(4): 559 - 569.
- [6] Vaish S, Kunzru D. [J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28(9): 1293.
- [7] Tetra International, Inc. Method for retarding corrosion and coke formation and deposition during pyrolytic hydrocarbon processing [P]. US 5358626, 1994 - 10 - 25.
- [8] Nalco Chemical Company. Use of triphenylphosphine as an ethylene furnace antifoulant [P]. US 4835332, 1989 - 05 - 30.
- [9] Nalco Chemical Company. Triphenylphosphine oxide as an ethylene furnace antifoulant [P]. US 4900426, 1990 - 02 - 13.
- [10] Nalco/Exxon Energy Chemicals I.P. Method of inhibiting coke deposition in pyrolysis furnaces [P]. US 5954943, 1999 - 09 - 21.
- [11] Nalco/Exxon Energy Chemicals I.P. Coke inhibitors for pyrolysis furnaces [P]. US 5733438, 1998 - 03 - 31.
- [12] Betz Laboratories, Inc. Methods and compositions for boronizing metallic surfaces [P]. US 4555326, 1985 - 11 - 26.
- [13] Betz Laboratories, Inc. Method for inhibiting coke formation and deposition during pyrolytic hydrocarbon processing [P]. US 5128023, 1992 - 07 - 07.
- [14] Betz Laboratories, Inc. Methods for retarding coke formation during pyrolytic hydrocarbon processing [P]. US 4962264, 1990 - 10 - 09.
- [15] Anon. [J]. Eur Chem News, 1999, 70(1864): 29.
- [16] Mandal T K, Kunzru D. [J]. Ind Eng Chem Process Des Develop, 1986, 25: 794.
- [17] Hakuto Kagaku KK. Method for preventing coking in hydrocarbon treatment process [P]. US 4636297, 1987 - 01 - 13.
- [18] TDA Research, Inc. Methods for suppression of filamentous coke formation [P]. US 6482311, 2002 - 11 - 19.
- [19] 娄强昆. [J]. 化工学报, 1992, 43(4): 441 - 446.
- [20] 李和平, 臧俊清, 朱廷哲, 等. [J]. 石油化工, 2000, 29(8): 600 - 603.
- [21] 刘雁, 高忠良, 娄强昆, 等. [J]. 石油学报: 石油加工, 1996, 12(2): 1 - 6.
- [22] 中国石油化工集团公司北京化工研究院. 抑制乙烯裂解装置结焦的方法 [P]. CN 1247887A, 2000 - 03 - 22.
- [23] 扬子石油化工股份有限公司. 一种烃类蒸气裂解装置抑制结焦的方法 [P]. CN 1367225A, 2002 - 09 - 04.
- [24] 崔德春, 李税, 程志国, 等. [J]. 乙烯工业, 2001, 13(2): 8 - 13, 24.