

# 乙烯裂解炉的结焦及其抑制技术

马秀民

国家能源集团宁夏煤业烯烃二分公司, 宁夏 银川 750000

[摘要] 乙烯裂解炉的结焦问题严重影响装置安全稳定运行。本研究深入剖析结焦原因, 包括硫、氯元素的结焦作用, 温度和介质成分等影响因素。通过对结焦现象与案例分析, 明确了结焦产物成分及应对策略。提出了工艺改进、设备材质升级和加注缓蚀剂等防控对策。为解决该系统结焦问题提供了理论依据和实践指导, 对确保装置安全稳定运行具有重要意义。

[关键词] 乙烯裂解炉; 结焦; 抑制技术

DOI: 10.33142/ect.v2i12.14764

中图分类号: TQ221.21

文献标识码: A

## Coking and Its Inhibition Technique in Ethylene Cracking Furnace

MA Xiumin

Olefin Second Branch of CHN Energy Ningxia Coal Industry Co., Ltd., Yinchuan, Ningxia, 750000, China

**Abstract:** The coking problem in ethylene cracking furnaces seriously affects the safe and stable operation of the equipment. This study delves into the causes of coking, including the coking effects of sulfur and chlorine elements, as well as factors such as temperature and medium composition. Through the analysis of coking phenomena and case studies, the composition of coking products and corresponding strategies have been clarified. Proposed prevention and control measures such as process improvement, equipment material upgrade, and addition of corrosion inhibitors. This provides theoretical basis and practical guidance for solving the coking problem of the system, which is of great significance for ensuring the safe and stable operation of the device.

**Keywords:** ethylene cracking furnace; coking; inhibition technique

### 引言

乙烯裂解炉在煤业中占据着至关重要的地位。然而, 随着煤炭劣质化趋势加剧以及装置运行时间增长, 乙烯裂解炉的结焦问题日益严重。乙烯裂解炉的结焦不仅会降低设备使用寿命, 还可能导致生产中断, 同时还可能对人员生命和财产安全造成威胁。因此, 深入研究乙烯裂解炉的结焦问题, 并采取有效的防护措施, 具有重要的现实意义。

### 1 结焦机理

通过对结焦的深入研究, 目前已提出的裂解结焦机理有 3 种: 金属催化结焦、自由基结焦和焦油聚合结焦。

(1) 气相结焦。指于气流内产生的焦, 中间物多为芳烃, 于气相内因为脱氢等类的反应, 并生成一种相对粘稠的芳烃聚合物, 在宏观上表现为焦油并凝结。气相结焦的芳烃物质可能是原料中自带的, 也可能是化学反应生成的, 发生在重质原料裂解的时候更多一些。

(2) 催化性焦附现象。催化性焦附, 即指在特定催化物质的参与下产生的焦附过程。在烃类分解反应中, 此类反应常在炉管内进行, 而这些炉管通常富含铁、镍、铬等金属元素, 它们实际上充当了催化剂的角色。这些金属能够与碳元素结合, 生成碳化物, 从而诱发结焦反应, 导致碳沉积物的形成。研究指出, 不饱和烃在金属表面催化作用下极易发生结焦, 而金属表面的粗糙程度越高, 越有利于结焦反应的进行, 这与金属表面较高的接触面积有关。

(3) 自由基引发的焦附过程。自由基引发的焦附是

结焦过程形成的一种恶性循环。当焦层在炉管表面逐渐累积时, 会促使其表面产生大量自由基, 如甲基、乙基、丁基等。这些自由基以前形成的碳粒子为核心, 与相对分子质量小于一百的有机物发生反应, 生成新的芳烃并进一步聚合成焦。这一过程会不断产生新的自由基, 形成一种恶性循环, 导致碳粒子不断增大, 使得焦附现象愈发严重。

### 2 理论基础

#### 2.1 结焦机理分析

乙烯裂解炉在运行过程中, 硫、氯等元素会引发一系列复杂的结焦反应, 严重影响装置的安全稳定运行。在乙烯裂解炉中, 硫元素主要以硫化物的形式存在于原料油中<sup>[1]</sup>。在催化裂化反应过程中, 硫化物会分解生成硫化氢等产物, 对设备造成严重的结焦。氯元素在乙烯裂解炉中的结焦作用也不可忽视。煤炭中的氯化物分为无机氯和有机氯。在催化裂化装置中, 氯会与其他元素共同作用, 加剧设备的结焦。氯对金属具有很强的穿透性, 能够破坏金属表面的保护膜, 加速结焦反应的进行。

#### 2.2 影响结焦的因素

温度在乙烯裂解炉的结焦过程中起着重要作用。在金属炉管温度方面, 温度较高可以使介质中的水分不易冷凝, 降低形成结焦性环境的可能性。而当金属炉管温度较低时, 水分会冷凝形成液态水, 与硫化氢、氯化氢等结焦性物质结合, 形成强结焦性的环境。介质成分也是影响结焦的重要因素之一。在乙烯裂解炉中, 柴油、富吸收油等介质的

存在会对结焦产生不同程度的影响。雾沫夹带会导致柴油等介质进入到原本不应存在这些介质的部位,破坏了系统的平衡,增加了结焦的风险。

### 3 结焦现象与分析

#### 3.1 乙烯裂解炉结焦表现

乙烯裂解炉频繁出现结焦泄漏问题。故障集中于顶循系统、乙烯裂解炉炉管及冷却设备。乙烯裂解炉循环换热器结焦频繁,多次更换管束但问题依旧,严重影响装置稳定运行。不同材质在结焦环境中的表现差别显著。以兰州石化公司某乙烯裂解炉换热器为例,管束材质为碳钢表面渗铝,壳体材质为 16MnR。因工艺介质中含大量氯离子,其穿透性强,会渗入管束表面氧化铝保护膜,致膜开裂形成坑蚀核,造成换热管结焦穿孔。采用双相钢制造换热器管束能提升耐结焦性。双相钢耐蚀性和耐高温性良好,相比碳钢渗铝,在含氯离子、硫离子等结焦性介质环境中更具优势,可降低设备泄漏风险。合理选择构造材料对提升装置防结焦性能关键,充油催化裂化装置中含铬率大于 11%时,耐蚀性和耐磨性更高。铬钢可铸造、压延或制无缝钢管、作耐磨材料。材质应综合考虑装置运行条件和结焦介质特点,保障设备稳定运行。

#### 3.2 乙烯裂解炉结焦深入剖析

分析结焦产物发现,结焦泄漏部位换热管表面锈层分三层,表层和中间层锈层大部分脱落,疏松无保护作用,能谱仪分析显示结焦产物含铁、氧、氯、硫元素。首先,采用双相钢制造换热器管束增强耐结焦性,其具备良好耐蚀、耐高温和导热性能,可应对结焦性介质。其次,选用耐结焦性、耐高温和导热性能优良的涂料处理管束表面。最后,在顶循环系统加注缓蚀剂,强化工艺防腐。

催化装置分馏塔上部及顶循系统结焦严重。一是结焦物质影响,催化分馏塔上部主要受 S 和 Cl 元素酸性物质结焦。二是结焦机理作用,催化裂化反应中,原料中硫化物、氮化物分解产生结焦性物质,对分馏系统产生多种结焦。进行常压装置强化常压电脱盐操作,深度脱盐以降低二次加工中 HCl 对设备结焦;优化工艺操作,提高分馏塔顶循环回流线返塔温度,减少上部环境及顶循系统液相水,降低酸性物质质量浓度。

### 4 乙烯裂解炉的结焦抑制技术

#### 4.1 工艺改进措施

工艺改进是降低乙烯裂解炉结焦的重要手段。通过优化工艺参数,有效地减少结焦介质的产生和积累,从而降低设备的结焦风险。减少结焦首先要优选裂解原料。轻质优质的裂解原料不仅三烯(乙烯、丙烯和丁二烯)产率高,而且可减少结焦,延长操作周期,减小能耗和物耗。通过芳烃抽提减少芳烃含量,或通过加氢处理使烯烃等转变为饱和烃,芳烃转变为环烷烃,都可以达到减少结焦。

#### 4.2 设备材质升级

设备材质的选择对于抵抗结焦至关重要。在乙烯裂解

炉中,采用耐结焦性材质能够显著提高设备的抗结焦能力。

双相钢在乙烯裂解炉中的应用具有显著优势。双相不锈钢兼具铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢的优点,将奥氏体不锈钢的优良韧性与铁素体不锈钢的较高强度和耐氯化物应力结焦性能相结合。在炼油工业中,双相不锈钢应用广泛,特别是在催化裂化装置分馏塔顶换热器等部位。经过前述分析,明显发现金属炉管内壁的碳粒子沉积与催化作用是结焦的主要原因。若改用不同材质进行内壁涂覆,则有望有效遏制这一现象。此类涂层需具备良好的光滑性和耐高温特性,确保其不会对裂解过程的正常进行造成干扰。

通过对炉管外表实施特定加工,遮蔽或降低表面的催化活性点,可以有效减缓或防止催化结焦现象。该加工技术涉及在炉管内壁施加玻璃质或陶瓷质覆盖层,或是构建合金层。所选用涂层的材质需要满足以下条件:不含对裂解过程有负面影响的成分;能够耐受高温且在高温环境下保持稳定,不产生不良的物理或化学反应;热膨胀系数应与炉管材质相匹配,以适应温度变化而不易剥落;加工过程中使用的温度需低于金属的极限耐温,确保不对炉管造成损伤;涂层需能牢固地贴合管壁,分布均匀无缝隙,实现催化活性点的全面覆盖。

耐结焦性涂料对设备具有重要的保护作用。在乙烯裂解炉中,采用耐结焦性、耐高温性能与导热性能良好的涂料,可以在设备表面形成一层保护膜,阻止结焦介质与设备直接接触,从而降低设备的结焦风险。涂料的选择应根据设备的运行条件和结焦介质的特点进行。例如,在含有硫化氢、氯化氢等结焦性气体的环境中,应选择具有良好耐酸性的涂料。同时考虑涂料的导热性能,确保设备的正常散热。涂料的施工质量也对其保护效果有重要影响。在施工过程中,应确保涂料均匀覆盖设备表面,无漏涂、起泡等缺陷。定期对涂料进行检查和维护,及时修补受损部位,以保证涂料的保护作用。

#### 4.3 加注缓蚀剂

在乙烯裂解炉中,加注缓蚀剂是一种重要的结焦防控措施。缓蚀剂能够在金属表面形成一层保护膜,阻止结焦介质与金属接触,从而减缓结焦速度。在乙烯裂解过程中,无论是来源于有机或无机的硫化物质,都展现出了对焦炭生成的显著抑制效应,其机制在于对反应容器内壁的钝化作用。另外,在高温环境下,硫化物分解产生的 HS<sup>-</sup>离子与自由基相结合,有效遏制了自由基引发的焦炭沉积。至于聚硅氧烷,它主要通过减少形成的焦炭与炉管内壁的粘附力,便于焦炭在气流中脱落,利用其物理性质来发挥抑制焦炭生成的作用。而碱金属及其衍生物,则通过促进水分与焦炭发生水煤气反应,逐步转化为碳氧化物,从而中断焦炭形成的恶性循环。不同的缓蚀剂具有不同的性能和适用场景。采用这种方式能够显著降低焦炭的积累,有效遏制结焦现象的发生。另外,碱性金属盐类物质不仅能覆盖和钝化炉管,还能遮挡金属表面的催化结焦活动。在

裂解过程中,磷化物分解并在金属表层形成一层紧密的磷化膜,此膜能阻止金属表面的催化结焦反应,并且能改变焦炭的组成结构,使其变得松散,便于移除。首先,要根据结焦介质的性质选择合适的缓蚀剂。如果结焦介质主要是硫化氢和氯化氢,应选择对这两种物质具有良好抑制作用的缓蚀剂。其次,要考虑缓蚀剂的适用性和稳定性。缓蚀剂应能够在装置的运行条件下保持稳定,不会分解或失效。此外,还需要考虑缓蚀剂的成本和环保性。

碱性金属元素能够促进焦与水煤气的反应,进而持续将焦转化为一氧化碳和二氧化碳,理想的抑制剂应具备以下多项功能:①表面钝化效果。它能与炉管金属表面反应,使其钝化,从而抑制催化结焦的过程。在设备启动阶段,金属催化结焦是主要的结焦方式,此时结焦速度最快,使用钝化剂能有效控制结焦过程;②阻聚功效。通过添加特定物质,消除或抑制自由基化合物,通过干预或终止结焦的自由基反应路径来降低结焦量;③气化作用。适当的添加剂可以促进焦炭的气化反应,从而减少结焦量;④焦炭改性功能。某些添加剂能改变焦炭的物理状态,使其结构变得松散易碎,不易附着在炉管上,便于清理;⑤分散作用。通过分散焦油粒子,减少其在炉管壁上的附着,并借助高速气流将其带出,进而减少结焦现象。

## 5 未来研究方向展望

### 5.1 深入研究结焦机理

目前,虽然对乙烯裂解炉的结焦机理有了一定的认识,但仍存在一些未知领域。例如,结焦产物的形成过程、不同结焦介质之间的协同作用等问题尚未完全明确。未来的研究可以借助先进的分析技术,如电子显微镜、X射线衍射等,深入研究结焦产物的微观结构和组成,进一步揭示结焦机理。同时,通过建立数学模型,模拟结焦过程,预测结焦速率和结焦形态,为结焦防控提供更准确的理论依据。

### 5.2 开发新型缓蚀剂

缓蚀剂是一种重要的结焦防控措施,但目前的缓蚀剂仍存在一些不足之处,如缓蚀效果有限、成本较高、对环境有一定影响等。未来的研究可以致力于开发新型缓蚀剂,提高缓蚀效果,降低成本,减少对环境的影响。例如,可以研究天然产物缓蚀剂,如植物提取物、微生物代谢产物等,这些缓蚀剂来源广泛、绿色环保。同时结合纳米技术,开发纳米缓蚀剂,提高缓蚀剂的吸附性能和稳定性。

### 5.3 优化设备材质和结构设计

设备材质和结构设计对结焦防控起着至关重要的作

用。未来的研究可以进一步优化设备材质,提高其耐结焦性和耐磨性。例如,可以研究新型合金材料、复合材料等,这些材料具有更好的性能,可以有效地抵抗结焦。同时,可以优化设备结构设计,减少结焦介质的积聚和流动死角,降低结焦风险。例如,可以采用流线型设计、增加防腐涂层等措施,提高设备的抗结焦能力。

### 5.4 加强监测与预警技术

建立有效的监测与预警系统,可以及时发现结焦问题,采取相应的措施,避免设备损坏和生产中断。未来的研究可以加强监测与预警技术的研究,开发先进的传感器和监测设备,实时监测设备的结焦状态。例如,可以采用电化学传感器、超声波检测等技术,监测结焦速率、结焦形态等参数。同时,可以建立智能监测与预警系统,利用大数据分析和人工智能技术,预测结焦趋势,提前发出预警信号,为设备的维护和管理提供科学依据。

## 6 结束语

开展乙烯裂解炉的结焦及其抑制技术研究,本研究深入剖析了乙烯裂解炉的结焦问题,通过对结焦机理、影响因素、结焦现象与案例的分析,提出了一系列有效的防控对策。首先明确结焦的主要原因,影响结焦的因素。提出工艺改进措施,包括提高顶循温度和控制吸收油循环量,减少结焦介质的产生和积累。本研究为解决乙烯裂解炉的结焦问题提供了理论依据和实践指导,对确保装置的安全稳定运行具有重要意义。

### [参考文献]

- [1]郭仕莲. 乙烯裂解炉结焦抑制技术的进展[J]. 炼油与化工,2022(2):10-13.
  - [2]王红霞. 乙硫磷在烃类蒸汽裂解装置中的应用:100564493C[J]. 化工,2019(12):02.
  - [3]王红霞,付晓阳,吴庆凤,等. 重柴油裂解结焦抑制剂工业应用试验[J]. 乙烯工业,2019(2):56-59.
  - [4]王志远,徐宏,栾小建,等.  $\text{SiO}_2/\text{S}$  涂层与硫磷抑制剂对轻石脑油裂解结焦的影响[J]. 化工学报,2022,63(5):1643-1650.
  - [5]鞠雪松,刘臻,潘丰强. 结焦抑制剂在气相裂解炉中的应用[J]. 广州化工,2020,48(18):115-116.
- 作者简介:马秀民(1988.10—),男,毕业院校:宁夏大学。所学专业:过程装备与控制工程。当前就职单位:国家能源集团宁夏煤业烯烃二分公司。职务:操作工,职称级别:助理工程师。