



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98109171.7

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1126607C

[22] 申请日 1998.5.27 [21] 申请号 98109171.7

[71] 专利权人 中国石化齐鲁石油化工公司

地址 255408 山东省淄博市临淄区 124 信箱

[72] 发明人 王际东 朱相春 崔英华 孙景辉

赵淑艳 高鸿顺 徐兴中

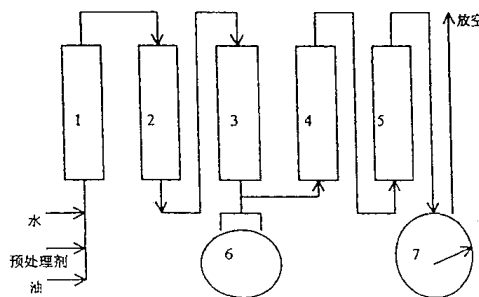
审查员 徐东勇

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

[54] 发明名称 一种抑制和减缓烃类高温裂解中焦炭形成与沉积的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种抑制与减缓烃类原料热裂解设备金属表面及物流主体中焦炭形成与沉积的方法，此方法采用预处理剂对金属表面进行预处理，使金属表面钝化，以减少其表面的催化结焦，从而降低了整个炉管的结焦，延长了生产周期，降低了产品成本。所采用的预处理剂是硫化氢、有机硫化物、有机磷化合物以及有机硫磷化合物的一种或几种的混合物，预处理剂是在裂解原料通入前随水蒸气一起加入到裂解设备中。



- 1.一种抑制与减缓烃类原料高温裂解过程中物流主体及设备金属表面上焦炭形成与沉积的方法,其特征在于用预处理剂在裂解原料通入前随水蒸气一起注入裂解设备中对金属表面进行预处理,此预处理剂是硫化氢、有机硫化物、有机磷化合物以及有机硫磷化合物的一种或两种以上的混合物。
- 2.如权利要求 1 所述的抑制与减缓烃类原料高温裂解过程中物流主体及设备金属表面上焦炭形成与沉积的方法,其特征是预处理前将热裂解设备预热至 300~1000℃,预处理剂连续处理 0.5~3hr,预处理剂在水蒸气中的浓度为 1~4000ppm,水蒸气流量为 5~200 Kg/m<sup>2</sup>h。
- 3.如权利要求 2 所述的抑制与减缓烃类原料高温裂解过程中物流主体及设备金属表面上焦炭形成与沉积的方法,其特征是所述的预处理温度 500~800℃,预处理剂在水蒸气中的浓度为 50~2000ppm,水蒸气流量为 50~150Kg/m<sup>2</sup>h,连续处理 1~2hr。
- 4.如权利要求 1 所述的抑制与减缓烃类原料高温裂解过程中物流主体及设备金属表面上焦炭形成与沉积的方法,其特征是所述的有机硫化物是二硫化碳、二甲基二硫、脂肪族含硫化合物、脂环族含硫化合物、芳香族含硫化合物、噻吩类、吗啉类的一种或两种以上的混合物。
- 5.如权利要求 1 所述的抑制与减缓烃类原料高温裂解过程中物流主体及设备金属表面上焦炭形成与沉积的方法,其特征是所述的有机磷化合物是亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸二正丁酯、亚磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯的一种或两种以上的混合。
- 6.如权利要求 1 所述的抑制与减缓烃类原料高温裂解中物流主体及设备金属表面上焦炭形成与沉积的方法,其特征是所述的有机硫磷化合物是硫代磷酸酯类化合物。
- 7.如权利要求 1~6 所述的抑制与减缓烃类原料热裂解设备金属表面及物流主体中焦炭形成与沉积的任一方法,其特征是所述的裂解原料是乙烷、丙烷、丁烷、石脑油、常减压柴油、重整抽余油或它们任几种的混合物。

### 一种抑制和减缓烃类高温裂解中焦炭形成与沉积的方法

本发明涉及一种抑制与减缓烃类高温裂解中物流主体及设备金属表面上焦炭形成与沉积的方法,即采用一种含硫等非金属元素化合物的预处理剂,对裂解设备表面进行处理,以抑制和减少裂解过程以及后续处理过程中的焦炭的形成和沉积。

在烃类裂解制乙烯过程中,通常以乙烷、石脑油、柴油、加氢尾油等为原料,以水蒸汽为稀释剂;在裂解炉中,上述原料被高温裂解为含有氢气、甲烷、乙烯、丙烯、丁二烯等组份的物流。该物流经冷却、压缩、分离、精制后,可制得乙烯、丙烯、丁二烯等高附加值的产物,以及C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、燃料油等副产物。同时裂解过程还产生一些如焦炭、聚合物、杂质等沉积于裂解设备上的一些有害物质,其中危害较大的是焦炭。焦炭是一种极好的绝热物质,其沉积在裂解设备上严重影响了设备的传热效果,必须消耗大量的热能以维持裂解所需温度,因此要定期对裂解炉进行清焦处理。结焦---清焦过程不仅损耗掉大量的热能还将缩短生产时间;此外焦的产生给设备的表面造成严重的腐蚀。首先,人所共知,在催化焦的形成中,金属催化剂颗粒被从表面移出并向焦中迁移,这一结果导致了金属极迅速地流失而破坏炉管;第二种情况是在把碳颗粒从管壁上驱除到气流中去时产生的颗粒的磨损作用会损伤炉管,这一作用在炉管的弯头处尤其明显;此外,焦以固体溶液的形式进入到炉管的合金中去。然后碳与合金中的铬反应变为碳化铬,这一现象将使合金失去它的氧化阻力,从而变得对化学腐蚀很敏感,管子的机械性能也受到不利的影晌。

为了抑制和减缓焦的形成,目前各国已经提出了多种方法,例如,美国专利4680421(Forester等)公开了硼酸铵的使用,特别是把硼酸铵和亚硼酸铵溶解在乙二醇溶剂中使用,美国专利4756820(Forester等)公开了可以使用氧化硼、硼酸、硼酸酯、过氧化硼酸铵、甲硼烷、有机硼烷和含硼的盐来抑制焦的形成。但是这些抑制剂的效果都不理想。

美国专利4297246(Cairns等)公开了从溶胶中得到的涂层,如CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>可用来保护金属基质。方法是CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>首先被扩散

到溶胶中，随后经分离干燥把溶胶转化为相应的凝胶。典型介绍了用在金属基质上以保护金属发生氧化作用，且抑止暴露在气流中的钢表面上炭层的沉积。为了使氧化物溶胶发生有效作用，必须在低温下预处理金属表面，然后在空气中（850~1000℃）热处理，把溶胶转化为需要保护表面上的氧化层。虽然此发明应用到结焦抑制上，在高温热裂解工艺中是有一定效果，但此发明成本高，而且技术复杂，不易掌握。

本发明的目的是提供新的预处理剂和一种减缓烃类高温裂解设备金属表面及物流主体中焦炭形成与沉积的方法，以降低能耗、减轻设备腐蚀、延长生产周期；该方法成本低廉，工业上易于实施，并且抑制结焦效果好。

为了实现本发明的目的，采用如下技术方案：用硫化氢、有机硫化合物、有机磷化合物以及有机硫磷化合物的一种或几种的混合物作预处理剂在裂解原料通入前随水蒸气一起注入裂解设备中对金属表面进行预处理。

预处理前将热裂解设备预热至 300~1000℃，将预处理剂分散于蒸汽中随蒸汽一起注入设备，对设备表面连续处理 0.5~3hr，然后通入裂解原料进行裂解；或者在热裂解设备预热至 300~1000℃后，预处理剂随裂解原料气一起进入设备，裂解的同时对设备表面处理 0.5~2hr。其中预处理剂在蒸汽或原料气中的浓度为 1~4000ppm，最好为 50~2000ppm；蒸汽或原料气的流量为 5~200 Kg/m<sup>2</sup>h，最好为 50~150 Kg/m<sup>2</sup>h，预处理时间 1~2hr 为好，预处理温度以 500~800℃时效果最佳。所述的有机硫化合物是二硫化碳、二甲基二硫、脂肪族含硫化合物、脂环族含硫化合物、芳香族含硫化合物、噻吩类、吗啉类等。所述的有机磷化合物包括亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸二正丁酯、亚磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯等。所述的有机硫磷化合物主要是硫代磷酸酯类化合物。对所述的预处理剂采用化学纯即可。这些预处理剂可以直接加入到蒸汽或原料气中，也可均匀分散于溶剂中与溶剂一起注入蒸汽或原料气中，与溶剂一起注入时，预处理剂在裂解设备中分布均匀，处理效果更好，此溶剂是水、脂肪族及芳香族化合物和裂解原料、所述的原料气是乙烷、丙烷、丁烷、石脑油、常减压柴油、重整抽余油或它们任几种的混合物，为了加强裂解，原料气中可混有蒸汽。

对烃类裂解结焦的机理，到目前为止大家普遍接受的观点是，烃类裂解结焦有三个过程：一是催化结焦，金属和金属氧化物是其主要的主要的催化剂，催化结

焦的速率在初期比较高,但随着金属被焦所覆盖,催化结焦的速率逐渐降低;二是气相结焦,它主要是在高温下发生;三是自由基结焦,它是已经生成的焦和含烃气流中的微小物种以自由基形式反应生成的焦,后两种情况发生在整个裂解过程中。

在裂解前预处理剂随蒸汽一起注入裂解设备,即对设备表面预处理,可以有效地减少催化结焦;预处理剂随原料气一起注入,即在裂解过程的同时对设备表面进行处理,这样做可以减少非生产时间,但处理效果少差一些,这时可以通过增加预处理剂的浓度来弥补。在预处理剂的经济有效的浓度范围内,浓度越高,处理时间越长越能有效地抑制焦炭的生成。在较高的预热温度下即在较高的预处理温度下进行预处理,可得到较满意的处理效果。

虽然本发明描述的应用对象主要是在乙烯生产工艺中使用的裂解炉,但本发明可以扩展到其它的工艺中,只要是涉及抑制烃类裂解生焦问题均包括在本发明范围内。

图 1 是新管中结焦的 A 面的 X 射线能谱图

图 2 是新管中结焦的 B 面的 X 射线能谱图

图 3 是经过预处理的管子中结的焦的 A 面的 X 射线能谱图

图 4 是经过预处理的管子中结的焦的 B 面的 X 射线能谱图

图 5 是新管中生成的焦 B 面的扫描电镜 (SEM) 照片

图 6 是经过预处理的管子生成的焦 B 面的扫描电镜 (SEM) 照片

图 7 是本发明实施例采用的工艺流程图

图中 EDAX 表示 X 射线能谱, $K\alpha$  表示谱线,CNT 即计数 (count rate),ev/ch 表示道宽; A 面是与内管壁接触的面,B 面是与气流接触的面;所述的新管是指第一次使用的管子,

图 7 中 1—汽化器,2—裂解炉,3—冷凝器,4—碱洗罐,5—水洗罐,6—裂解油,7—湿式气体流量计

采用本发明技术方案可以得到优异的效果。

从图中可以看到,无论是新管还是经过多次使用的管子,在 A 面焦中的金属含量高于 B 面上的金属含量。虽然图 1、图 2 的样品是在新管中生成的焦,此时表面的催化作用还不十分强烈,但在图 2 中仍然可以看到明显的铁峰。但是经过预处理以后,在焦的 B 面上(图 4),铁峰却很低。从图 5 可以看到,在新管中结的焦 B 面上有纤维状焦出现,这种形状的焦是催化

结焦的典型特征。图 6 中的焦 B 面上没有发现纤维状焦，而是由焦油液滴堆积而成。

从 X—射线能谱和扫描电镜照片可看出经过预处理的管子较没经预处理的管子的 B 面铁峰明显的低,且无纤维状焦生成,可见预处理对催化结焦过程有明显的抑制作用，从而降低了整个炉管的结焦,延长了生产周期,降低了生产成本。用石脑油作工业应用实验结果表明，未经预处理的管子运行周期为 39 天,炉管经预处理后,运行周期为 50-54 天。

下面以实施例来进一步说明本发明

下列实施例采用图 7 的工艺和设备,蒸馏水和石脑油分别用计量泵打入汽化器 1 汽化,然后进入裂解炉 2 进行裂解。裂解产物经过冷凝器 3 使油气分离,裂解气经碱洗罐 4 碱洗、水洗罐 5 水洗后经计量计 7 计量后放空。汽化器 1 的加热炉为一内径 100mm, 加热长度 1000mm 的管式炉。裂解加热炉是一个为内径 40mm, 加热长度 600mm 的管式电阻炉。管式裂解炉 2, 其尺寸如下: 外径 14mm, 内径 10mm, 总长 800mm, 加热长度 600mm, 其材质为 1Cr18Ni 不锈钢。实施例使用的测焦方法是反应器称重法。炉管处理方式中的“烧焦”是指管子结焦后经烧焦处理的管子,“预处理”是指烧焦后经预处理的管子。

#### 实施例 1

预处理剂为二硫化碳, 试验条件: 进料量油为 140g/h; 水为 84g/h; 预处理的温度 800 °C; 其它条件及所得结果见表 1。

表 1 以二硫化碳为处理剂的试验结果

编 号	1	2	3	4	5	6
炉管处理方式	新 管	烧 焦	烧 焦	预处理 1.5h 50ppm	预处理 1.5h 100ppm	预处理 1.5h 800ppm
裂解炉温度 (°C)	930	930	930	930	930	930
结焦时间(h)	24	24	24	24	14	24
结焦量(g)	3.98	6.89	6.61	2.04	1.07	2.13
结焦速率(g/h)	0.162	0.287	0.275	0.085	0.076	0.089

## 实施例 2

预处理剂为二甲基二硫，试验条件：进料量油为 140g/h；水为 70g/h；  
预处理的温度 800℃；其它条件及试验结果见表 2。

表 2 以二甲基二硫为处理剂的试验结果

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
炉管预处理 方式	烧焦	烧焦	预处理 62ppm 2h	预处理 62ppm 2h	预处理 200ppm 0.5h	预处理 500ppm 0.5h	预处理 500ppm 1h	预处理 800ppm 0.5h	预处理 800ppm 1h
裂解炉温度 (℃)	930	930	930	930	930	930	930	930	930
结焦时间(h)	24	24	24	24	24	24	24	36.67	48
结焦量(g)	7.35	13.77	5.68	5.96	2.69	2.34	2.30	3.25	4.16
结焦速率 (g/h)	0.306	0.574	0.237	0.248	0.112	0.098	0.096	0.089	0.087

## 实施例 3

预处理剂为 o,o-二甲基硫代磷酸酯，试验条件：进料量油为 140g/h，  
水为 84g/h,预处理的温度 800℃；其它条件及试验结果见表 3。

表 3 以 o,o-二甲基硫代磷酸酯为处理剂的试验结果

编号	1	2	3	4	5	6
炉管处理方式	新管	烧焦	烧焦	预处理 1h 50ppm.	预处理 1.5h 300ppm	预处理 1.5h 800ppm.
裂解炉温度 (℃)	930	930	930	930	930	930
结焦时间(h)	24	24	24	24	24	24
结焦量(g)	4.12	7.05	7.34	3.85	2.45	2.21
结焦速率(g/h)	0.172	0.293	0.305	0.160	0.102	0.0921

### 实施例 4

预处理剂为亚磷酸三苯酯，试验条件：进料量油为 140g/h；水为 84g/h；  
预处理的温度 800 °C；其它条件及试验结果见表 4

表 4 以亚磷酸三苯酯为处理剂的试验结果

编号	1	2	3	4	5	6
炉管处理方式	新管	烧焦	烧焦	预处理 50ppm 1h	预处理 300ppm 1.5h	预处理 800ppm 1.5h
裂解炉温度(°C)	930	930	930	930	930	930
结焦时间(h)	24	24	24	24	24	24
结焦量(g)	4.51	7.51	8.08	4.32	3.67	2.54
结焦速率(g/h)	0.187	0.312	0.336	0.180	0.153	0.106

从表 4 可以看出，使用亚磷酸三苯酯为处理剂，也能使结焦速率降低，  
但效果比上述几类化合物稍差些。

### 实施例 5

预处理剂为，试验条件：进料量油为 140g/h；水为 84g/h；预处理的温  
度 400 °C；其它条件及试验结果见表 5。

表 5 以二硫化碳为处理剂的试验结果

编号	1	2	3	4	5	6
炉管处理方式	新管	烧焦	烧焦	预处理 50ppm 1h	预处理 300ppm 1.5h	预处理 800ppm 1.5h
裂解炉温度(°C)	930	930	930	930	930	930
结焦时间(h)	24	24	24	24	24	24
结焦量(g)	3.85	6.38	6.73	5.08	4.26	3.75
结焦速率(g/h)	0.160	0.266	0.280	0.212	0.178	0.156

从上述实施例可以看出，使用预处理剂处理炉管后的结焦速率比不预处理

理的结焦速率明显降低。随着预处理浓度的提高，结焦速率降低的非常明显。而且预处理时间增加时，在试验中通过对系统压力的观察分析，对冷凝器的结焦也有降低。另外，在试验中发现未预处理的炉管，当结焦量比较大时，烧焦后从炉管中脱落的氧化物比较多。而预处理的炉管，在烧焦后，几乎没有氧化物的脱落，这表明预处理可以减少炉管的腐蚀。

从表 5 与表 1 对比可以看出，预处理剂在低温下使用也能使结焦速率降低，但比较高温度下使用效果较差。

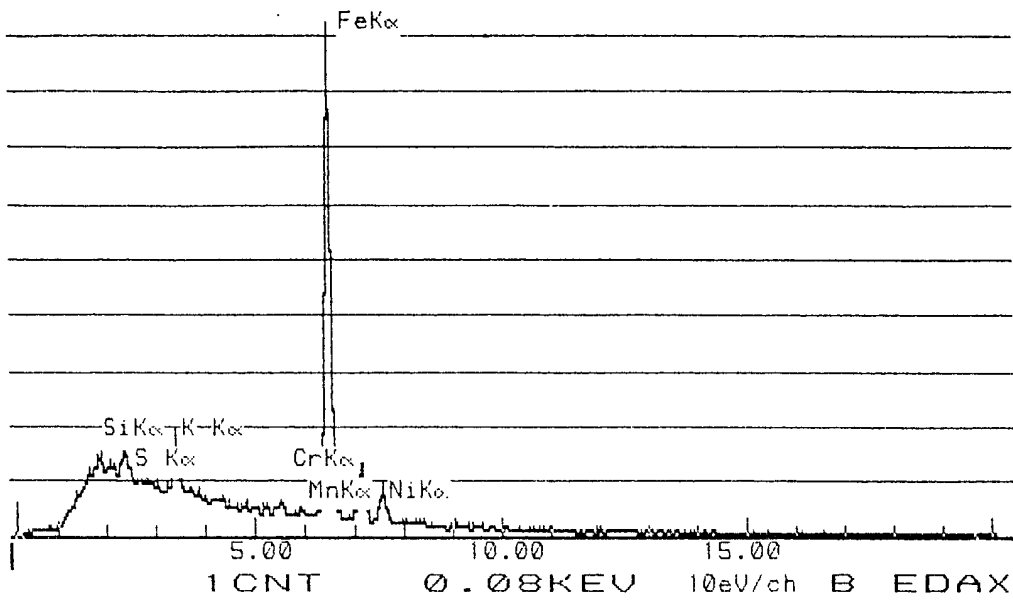


图 1

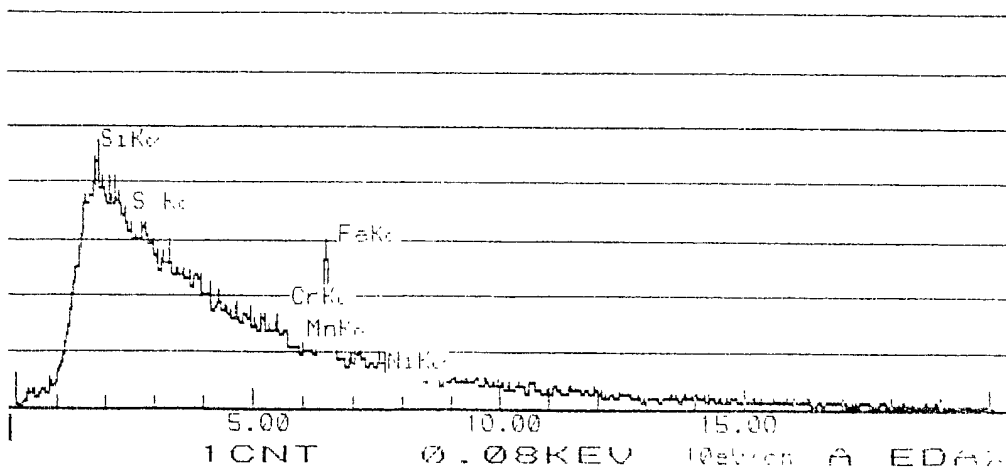


图 2

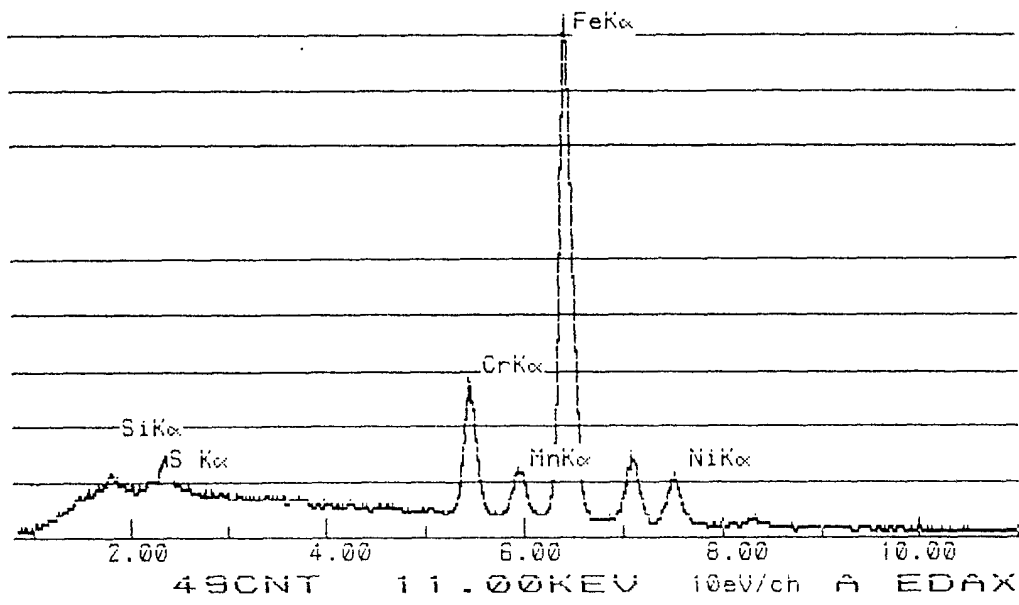


图 3

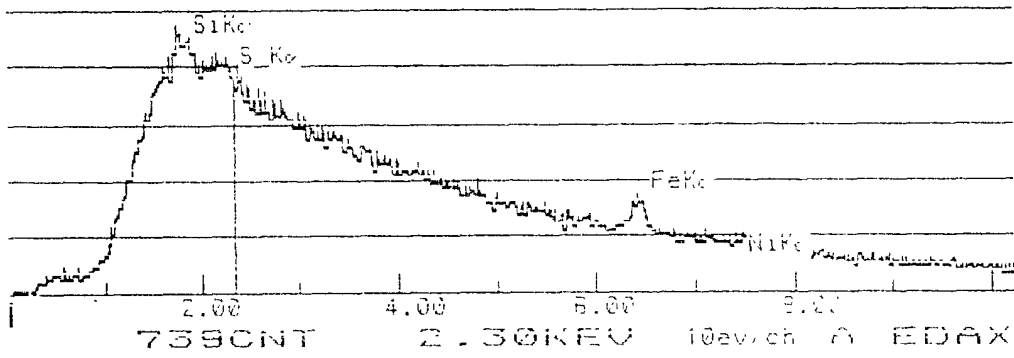


图 4



图 5



图 6

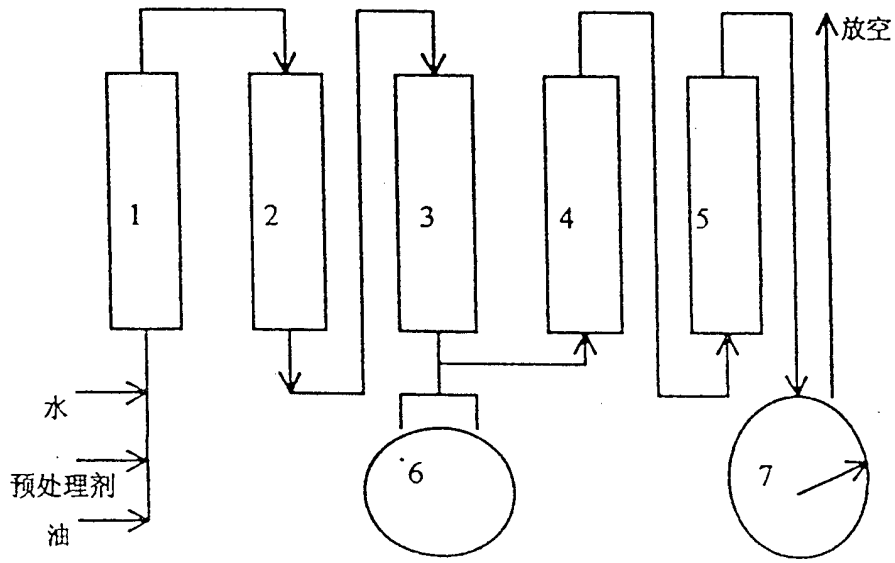


图 7