



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101475827 B

(45) 授权公告日 2013.02.27

(21) 申请号 200810055624.8

(22) 申请日 2008.01.04

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72) 发明人 王国清 戴伟 杨元一 陈硕
张兆斌 张利军

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218

代理人 韦庆文

(51) Int. Cl.

C10G 11/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2003/0152701 A1, 2003.08.14, 说明书第
0026-0027 段 .

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种用于石油烃裂解的裂解炉管

(57) 摘要

本发明提供了一种用于石油烃裂解的裂解炉管。本发明所述的炉管是含有使石油烃进行催化裂解反应的活性组分的具有催化裂解活性的炉管；将具有催化活性的铝酸钾、钒酸钙、碱土金属、过渡金属氧化物、硅铝沸石等组分和 / 或具有抗结焦作用的碱金属等组分通过涂敷、渗透、烧结、等离子喷涂等方法加入或者附着在管内部或者表面或者在管制造过程中直接加入，从而得到具有内表面涂层或者从内到外的整个管层中含有具有催化活性的组分和 / 或具有抗结焦作用的组分的炉管。使用本发明的炉管，不需要对现有的乙
B 烯装置进行任何改造，只是更换本发明的具有催化作用的炉管或者对已经在裂解炉中的炉管进行处理即可，因此，可以在现有裂解装置非常容易的实现工业化。

1. 一种用于石油烃裂解的炉管,其特征在于,所述的炉管是含有使石油烃进行催化裂解反应的活性组分的具有催化裂解活性的炉管,所述的炉管在从内到外的整个管层中,含有石油烃进行催化裂解反应的活性组分。
2. 根据权利要求 1 所述的炉管,其特征在于,所述的炉管在从内到外的整个管层中,还含有具有抗结焦作用的组分。
3. 根据权利要求 2 所述的炉管,其特征在于,采用在所述的炉管制造过程中直接加入所述的活性组分和具有抗结焦作用的组分的方法,得到所述的炉管。
4. 根据权利要求 3 所述的炉管,其特征在于,所述的活性组分和具有抗结焦作用的组分在所述的炉管中所占的重量百分比为 0.0001% 至 0.2%。
5. 根据权利要求 4 所述的炉管,其特征在于,所述的活性组分与具有抗结焦作用的组分的重量比为 :0.1 ~ 10。
6. 根据权利要求 1-5 之一所述的炉管,其特征在于,所述的活性组分选自铝酸钾、钒酸钙、碱土金属、过渡金属氧化物和硅铝沸石中的一种或几种。
7. 根据权利要求 2-6 之一所述的炉管,其特征在于,所述的抗结焦作用的组分选自碱金属、含硼化合物中的一种或几种。
8. 根据权利要求 1-5 之一所述的炉管,其特征在于:所述的炉管为铬镍合金管,其结构是光滑圆管或内部具有包括肋条、螺型线和翅片之一的异型结构的圆管。

一种用于石油烃裂解的裂解炉管

技术领域

[0001] 本发明涉及一种裂解炉管，具体的，涉及一种用于石油烃裂解生产低碳数烯烃的炉管。

背景技术

[0002] 目前最常见的石油烃经过裂解生产例如乙烯、丙烯和丁二烯等低级烯烃的方法为蒸汽裂解方法。根据统计，目前世界上大约 99% 的乙烯和 50% 以上的丙烯通过该方法生产。由于蒸汽裂解方法生产目前已经在非常苛刻的条件下进行操作，例如裂解炉辐射段炉管的末期温度达到或者超过 1125°C，物料在辐射段炉管中的停留时间缩短到 0.2s 甚至更短，因此在目前的技术水平下，蒸汽裂解生产乙烯、丙烯和丁二烯等低级烯烃的收率进一步提高的可能性已经很小。鉴于这种情况，国内外从事乙烯技术开发的公司和研究机构投入了大量的人力和物力进行了其它方式生产低级烯烃技术的研究，例如催化裂解技术，甲烷氧化偶联技术，天然气经甲醇制烯烃技术等，其中由于石油烃经催化裂解生产低级烯烃可以降低裂解温度，提高目的产物——低级烯烃的选择性，因而广泛受到技术人员的青睐。

[0003] 石油烃催化裂解的途径有固定床催化裂解、流化床催化裂解等不同方法。目前的流化床催化裂解的方法 (FCC 家簇系列技术) (如 CN1222558, CN1211470) 主要用于重质油，目的是多产丙烯；固定床催化裂解用于石脑油等轻质油，目的是降低石油烃裂解时操作条件的苛刻度，同时提高目的产物乙烯和丙烯的收率。从目前生产低级烯烃的原料看，石脑油约占 56%，而重质油生产低级烯烃只是适当的补充，因此开发适用于石脑油的催化裂解技术可以大幅度的降低生产低级烯烃的能耗和物耗，提高技术的竞争。

[0004] 目前正在开发的适用于石脑油的催化裂解技术主要为固定床催化裂解技术。如 CN1218783C, SU910728, SU910729, SU968055, CN100338184C 所公开的技术，其主要的技术特点是将具有催化活性的组分铝酸钾、钒酸钙、碱土金属、过度金属氧化物、无定型金属化合物、硅铝沸石等，辅以碱土金属等具有抗结焦作用的组分，负载在沸石或者其它物质形成的载体上或者单独成型，形成特定形状的催化剂颗粒，将催化剂颗粒放置在反应器内，形成一个有催化作用的固定床反应器，石油烃在经过预热后进入反应器，反应器被加热到一定的温度，石油烃在反应器内被催化，发生催化裂解作用生成乙烯、丙烯等目的产物。各种试验也证明，这种固定床催化裂解反应可以在一定程度上提高目的产物的收率，同时也可以在一定程度上降低裂解反应的温度（相对于热裂解反应），但是，由于需要在管内装入固体催化剂造成反应器内部热量的分布不均匀，而且在高温下石油烃类物质容易结焦，造成催化剂的活性降低或者失活，要解决或者延缓结焦，除了加入适当的抑制结焦的组分外，还必须增加稀释蒸汽的用量，从而造成效率不高的缺点，固定床催化裂解技术在放大工程也存在问题，如果要建一个相当于蒸汽裂解产量的裂解炉，投资成本会比常规的蒸汽裂解炉的成本高得多。正是由于以上的原因，固定床催化裂解技术还远未达到工业化的水平。

[0005] 裂解炉用炉管通常为铬镍合金管，由 HK-40 或 HP-40 材质组成，通常是由金属模子离心浇注法制造的，合金凝固以后的组织为奥氏体为基体加上骨架状的共晶组织，共晶组

织分布在奥氏体的枝晶之间。这种裂解炉管主要由 Cr、Ni 组成，在应用过程中，管中的过渡金属 Ni 等称为结焦初期的催化剂，从而造成结焦的加剧，结焦的过程也会造成渗碳的增加，从而降低了炉管的寿命。目前没有高温炉管表面涂层的报道。

[0006] 在金属表面形成涂层的工艺可以分为涂敷、渗析、烧结等工艺，这些技术目前较为成熟，如热喷涂技术是通过一种专用的设备，将某些固体材料融化并高速喷射到管件表面上，形成特制的薄层。（热喷涂技术的发展和应用，《电镀与涂饰》26(7)）。渗析是将管件浸泡于含有某些特殊组分的液体中，取出后在高温下静置，从而实现涂层的技术。目前还没有将金属表面涂层技术应用于催化裂解反应炉管中的报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种新型裂解炉管，具体的说，就是提供一种具有催化裂解活性的裂解炉管。

[0008] 具体的，本发明的用于石油烃裂解的炉管，是含有使石油烃进行催化裂解反应的活性组分的具有催化裂解活性的炉管。石油烃通过所述的炉管可以在乙烯裂解炉中进行催化裂解反应，得到低碳数烯烃。

[0009] 在本发明的优选技术方案中，所述的炉管具有内表面涂层，所述的内表面涂层包含石油烃进行催化裂解反应的活性组分，所述的内表面涂层的厚度为 $0.01 \mu\text{m}$ 至 0.5mm 。

[0010] 优选所述的炉管的内表面涂层中含有具有抗结焦作用的组分。

[0011] 优选将所述的活性组分，采用涂敷、渗透、烧结或等离子喷涂的方法附着在所述的炉管内壁，得到所述的具有内表面涂层的炉管。更优选采用涂敷或者渗析的方法制备上述炉管。

[0012] 在本发明的另一个优选技术方案中，所述的炉管在从内到外的整个管层中，含有石油烃进行催化裂解反应的活性组分和 / 或具有抗结焦作用的组分。

[0013] 所述的炉管是在所述的炉管制造过程中直接加入所述的催化裂解活性组分和 / 或具有抗结焦作用的组分的方法得到的。

[0014] 优选所述的催化裂解活性组分和 / 或具有抗结焦作用的组分在所述的炉管中所占的重量百分比为 0.0001% 至 0.2% 。

[0015] 更优选，所述的催化裂解活性组分与具有抗结焦作用的组分的重量比为 $:0.1 \sim 10$ 。

[0016] 在本发明的裂解炉管中，优选所述的活性组分选自铝酸钾、钒酸钙、碱土金属、过渡金属氧化物、和硅铝沸石中的一种或几种。

[0017] 优选所述的抗结焦作用的组分选自碱金属、含硼化合物中的一种或几种。

[0018] 现有技术中关于金属表面涂层的制备方法如涂敷、渗透、烧结、等离子喷涂等方法均可适用于本发明的方法中所述的炉管的涂层的制备。本领域技术人员可以根据实际情况进行选择。

[0019] 在本发明的技术方案中，具有催化活性的铝酸钾、钒酸钙、碱土金属、过渡金属氧化物、硅铝沸石等组分和具有抗结焦作用的碱金属等组分通过涂敷、渗透、烧结、等离子喷涂等方法加入或者附着在管内部或者表面或者在管制造过程中直接加入具有催化活性的组分和具有抗结焦作用的碱金属等组分；通过以上方法制得的炉管在其内表面或者从内到

外的整个管层中含有具有催化活性的组分和具有抗结焦作用的组分。

[0020] 本发明所述的炉管一般情况下为铬镍合金管，其结构可以是普通的光滑圆管，也可以是内部有肋条、螺型线、翅片或者其它结构的异型结构的铬镍合金钢管。

[0021] 所述的光滑圆管是指炉管内表面没有任何构件或者突起，内部表面为平整弧面的铬镍合金管。

[0022] 本发明所述的这种含有催化活性组分或者抗结焦组分的管（铬镍合金管）可以用于实验室规模的模拟裂解装置或者用于工业上生产乙烯的裂解炉中的炉管，在石油烃裂解过程中，由于这种炉管在其表面含有具有催化作用的组分，当管内流动的物质如石油烃和其接触时，因为炉管所具有的催化作用，在不需要增加裂解炉操作苛刻度甚至降低裂解炉操作苛刻度的情况下，可以提高裂解炉的目的产物乙烯和丙烯的收率；同时在加入具有催化活性组分的同时，还可以加入具有抗结焦性能的组分，在用做裂解炉辐射段炉管时，可以减缓管的结焦，因此可以适当延长裂解炉的运转周期。

[0023] 本发明的催化裂解炉管的有益效果如下：

[0024] 1、使用本发明的裂解炉管不需要对现有的乙烯装置进行任何改造，只是在更换裂解炉辐射段裂解炉管时更换本发明的具有催化作用的炉管或者对已经在裂解炉中的炉管进行这种处理就可以了。

[0025] 2、使用本发明的裂解炉管，可以提高裂解过程中目的产物例如乙烯和丙烯的收率。

[0026] 3、使用本发明的裂解炉管，由于在炉管中不必装填固体催化剂，避免了目前研究的固定床催化裂解方法的各种问题，如固定床催化裂解的催化剂无法承受较高的温度，或者在此温度下结焦严重，催化剂寿命短等。

具体实施方式

[0027] 实施例 1

[0028] 选用内径为 14mm 的铬镍合金管，先将铬镍合金管内表面用清洗剂进行清洗，再用蒸馏水洗涤后干燥。将催化活性组分硝酸镧与黏合剂按质量比 1 : 5 混合配置成悬浮液并将其注入铬镍合金管内，充满该管并在其中停留数小时。然后缓慢放出悬浮液，最终使铬镍合金管内涂敷一层涂层，将涂层后的铬镍合金管置于加热炉中，以一定的升温速率升温至 750℃ 并保持数小时，然后自然降至室温，这样就将催化活性组分涂敷在炉管内表面上，涂层的厚度约为 0.3 μm，将这种铬镍合金管制成实验室用的小型模拟裂解炉的辐射段炉管，同时将没有经过这种方式处理的铬镍合金管也制成实验室用的小型模拟裂解炉的辐射段炉管，用石脑油（物性列于表 2）作为裂解原料，在 COT 为 825℃ 的条件下将两种炉管进行对比试验，结果如表 1 所示：

[0029] 表 1

目的产物收率 wt%	氢气	甲烷	乙烯	丙烯	丁二烯
普通管	0.87	12.80	24.37	12.03	3.15
本发明的炉管	0.90	11.50	27.30	15.60	4.20

[0031] 表 2 石脑油物性

项目	数值
比重 (20°C)	0.7175
馏程 °C	初馏点 43.6
	5% 54.6
	10% 62.3
	20% 74.5
	30% 85.8
	40% 97.6
	50% 109.5
	60% 122.6
	70% 138.2
	80% 154.8
	90% 172.7
	95% 186.5
	干点 198.9

[0032]

[0033] 实施例 2

[0034] 将具有催化活性的组分铝酸钾通过渗析的方法渗到内径为 14mm 的铬镍合金管的内表面, 渗层的厚度约为 $0.3 \mu\text{m}$, 将这种铬镍合金管制成实验室用的小型模拟裂解炉的辐射段炉管, 同时将没有经过这种方式处理的铬镍合金管也制成实验室用的小型模拟裂解炉的辐射段炉管, 用石脑油作为裂解原料, 在 COT 为 825°C 的条件下将两种炉管进行对比试验, 结果列于表 3:

[0035] 表 3

目的产物收率 wt%	氢气	甲烷	乙烯	丙烯	丁二烯
普通管	0.87	12.80	24.37	12.03	3.15
本发明的炉管	0.89	11.90	26.70	14.50	4.70

[0037] 实施例 3

[0038] 将具有抗结焦作用的组分氧化钾通过渗析的方法渗到内径为 14mm 的铬镍合金管的内表面, 渗层的厚度约为 $0.5 \mu\text{m}$, 将这种铬镍合金管制成实验室用的小型模拟裂解炉的辐射段炉管, 同时将没有经过这种方式处理的铬镍合金管也制成实验室用的小型模拟裂解炉的辐射段炉管, 用石脑油作为裂解原料, 在 COT 为 825°C 的条件下将两种炉管进行对比试验, 测定结焦量, 结果列于表 4, 在本发明的炉管中进行裂解实验, 具有优于现有普通管的抗结焦性能。

[0039] 表 4

[0040]	结焦量 (g)
普通管	3.57
本发明的炉管	2.46