

抗结焦设备及其制备方法与应用

相关申请的交叉引用

本申请要求 2020 年 06 月 23 日

2020 年 06 月 23 日

2020 年 06 月 23 日

2020 年 06 月 23 日提交的中国专利申请 202010582151.8

202010582144.8

202010582969.X

202010582183.8 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及石油烃裂解领域和轻烃芳构化设备领域，具体地，涉及一种抗结焦设备及其制备方法与应用。

背景技术

裂解炉、急冷锅炉和芳构化反应器等是石油化工行业常用的设备，是烃类裂解生产乙烯或轻烃芳构化反应中的重要设备之一。为了保证上述设备在使用过程中的高温强度，裂解炉、急冷锅炉和芳构化反应器所用材质主要包含 Fe、Cr、Ni 等元素，而在裂解炉、急冷锅炉以及芳构化反应器的运行条件下，设备中的 Fe 和/或 Ni 元素会导致设备内壁发生催化结焦、产生渗碳等现象，最终导致裂解炉管、急冷锅炉管程炉管以及轻烃芳构化反应器等设备内壁积碳严重，床层压降增大，不能长周期运行。另外，较重的烃类原料在裂解过程中也伴随着大量的自由基结焦和缩聚结焦。

目前主要采取两种方法来减缓结焦和渗碳：在裂解原料中添加结焦抑制剂和在反应器内表面涂敷防焦涂层。采用添加结焦抑制剂钝化反应器内表面或使焦碳气化的方法，不仅会对下游产品带来污染，而且需要增加专用的注入设备，而且该方法对于低温结焦的效果较差。而采用在反应器内表面制备惰性涂层是目前研究的主要方向，该惰性涂层能够减少烃类与裂解炉管内表面 Fe 和/或 Ni 活性组分的接触，从而减少由 Fe 和/或 Ni 活性组分引起的催化结焦。另一方面，研究者还使用反应器内部增加构件、减小反应器中的压力、减少停留时间、降低裂解温度、优化裂解原料等措施减少裂解过程中的自由基结焦和缩聚结焦。

在反应器内表面形成保护层的方法，有两种不同的形式：一种是通过热喷涂、热溅射、高温烧结、化学热处理、化学气相沉积等手段，在反应器内表面形成保护层，此类方法的缺点是保护层与反应器基体的结合不够牢固，容易剥落；另一种是通过一定温度下特定的气氛处理，在反应器内表面原位生成氧化物保护层，此法的优点是保护层与炉管基体的结合力强，不易剥落。

加拿大 NOVA 化学公司公开了一系列在低氧分压气氛下处理裂解炉管内表面得到铬锰尖晶石氧化膜的专利，包括 US5630887A、US6436202B1、US6824883B1、US7156979B2、US7488392B2 等。公开材料显示，该技术在以乙烷、丙烷等轻烃为原料的气体裂解炉展示了良好的抑制结焦效果，但是在液体原料裂解过程中抗结焦效果较差。因为气体裂解炉的结焦以催化结焦为主，氧化膜会将炉管中具有催化结焦活性的 Fe、Ni 元素与烃类结焦源隔离。而对于以石脑油、柴油等为原料的液体裂解炉而言，虽然其结焦也是以催化结焦为基础，但是

缩聚结焦占总结焦量的 50%以上,其中缩聚结焦能完全将氧化膜覆盖。因此,氧化膜在液体裂解炉管中只在炉管服役初期有效,因为这时的氧化膜还没有被缩聚结焦覆盖,而当裂解炉运行到中后期,氧化膜则不能发挥它的功效。

CN105506713A 公开了一种在构件上形成铬基涂层的方法,其包括:将所述构件及对电极浸入包括三价铬盐和纳米陶瓷微粒的电解液中;在所述构件和对电极上施加电流;以及在所述构件上电镀一层包括铬和纳米陶瓷微粒的铬基涂层。其通过电镀形成铬涂层来覆盖 Fe、Ni 元素。

CN103374705A 公开了一种磁控溅射装置,包括反应腔室、卡盘以及靶材,所述卡盘设置在所述反应腔室底部,其用于承载被加工工件,所述靶材设置在所述反应腔室顶部,在所述反应腔室侧壁的外侧设有边磁体,而且所述边磁体位于所述卡盘的上方,其中,在所述卡盘的边缘包括辅助磁体,所述辅助磁体的磁极与所述边磁体的磁极同向设置,所述辅助磁体和所述边磁体形成磁回路,借助所述磁回路使等离子体中的金属离子向所述反应腔室的边缘区域移动,以增加靶材粒子在所述被加工工件边缘区域的沉积量。通过磁控溅射装置来形成惰性涂层。

但是,这些施加外来元素形成的惰性涂层在实际工业应用过程中,使用寿命较短,往往经过几个周期运行后涂层就会大量剥落,因此这些涂层并没有在工业上广泛使用。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的设备内壁的结焦以及渗碳,且设备内表面氧化膜制备困难的问题,提供一种抗结焦设备及其制备方法与应用。通过控制低氧分压气体的露点与处理前后设备中 Fe 和/或 Ni 金属元素的含量之间的关系,使得由该方法制得的设备内表面形成致密、稳定的氧化膜,抑制或减缓催化结焦现象,降低设备渗碳程度,延长设备使用寿命。

为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种抗结焦设备的制备方法,其特征在于,所述方法包括:将低氧分压气体与设备进行接触反应,得到内表面含有氧化膜的抗结焦设备;

所述低氧分压气体的露点为-40℃至 40℃。

本发明第二方面提供一种由上述制备方法制得的抗结焦设备。

本发明第三方面提供一种上述抗结焦设备在裂解炉、急冷锅炉和芳构化反应器中的至少一种中的应用。

通过上述技术方案,本发明所提供的抗结焦设备及其制备方法与应用获得以下有益的效果:

本发明通过控制低氧分压气体的露点,特别地,通过控制低氧分压气体的露点与抗结焦设备的氧化膜中金属元素的含量之间的关系,能够确保设备内表面形成结构致密、稳定的氧化膜,显著抑制或减缓催化结焦现象,降低设备渗碳程度,延长设备使用寿命。

进一步地,本发明提供的抗结焦设备内表面含有以原位生长方式生成的氧化膜,所获得的氧化膜与设备基体的结合力强,在解决设备结焦和渗碳问题的同时,使得设备能够长期使用。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围

的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明第一方面提供一种抗结焦设备的制备方法，其特征在于，所述方法包括：将低氧分压气体与设备进行接触反应，得到内表面含有氧化膜的抗结焦设备；

所述低氧分压气体的露点为-40℃至 40℃。

本发明中，低氧分压气氛是指一种还原性气氛，其中的氧分压较低，所以发生的氧化过程非常缓慢，利于在材料表面生成致密的氧化膜。氧分压是指气氛中存在的氧气所占的压力，在低氧分压气氛下，气氛中的氧气主要来自含氧化合物（如 H_2O ）分解产生的氧。

无论是在工程上还是在实验室中，低氧分压气氛是很难获得的，通过流量控制装置获得稳定的低氧分压气氛非常困难且难以实现。本发明人通过理论分析及大量试验，惊奇地发现了通过控制混合气的露点，例如控制低氧分压气体的露点为-40℃至 40℃时，能够确保设备内表面形成结构致密、稳定的氧化膜，显著抑制或减缓催化结焦现象，降低设备渗碳程度，延长设备使用寿命。

本发明中，露点，指空气中饱和水汽开始凝结结露的温度，在 100% 的相对湿度时，周围环境的温度就是露点温度。

本发明中，所述方法还包括测定低氧分压气体的露点的步骤。

本发明中，所述方法还包括在低氧分压气体与设备进行接触反应前，（采用市售的露点测定仪）对低氧分压气体的露点进行测试，以使得与设备接触的低氧分压气体具有本发明所限定的露点。

进一步地，所述方法还包括在接触反应期间，采用市售的露点测定仪实时地对接触反应体系中低氧分压气体的露点进行监控的步骤。

根据本发明，所述设备的组成元素包括铁元素和/或镍元素。

根据本发明，所述氧化膜包括铬锰氧化物和金属元素，所述金属元素为铁元素和/或镍元素。

本发明中，所述铬锰氧化物的组成为 $Mn_xCr_{3-x}O_4$ ，x 数值为 0.5-2。

本发明中，接触反应前设备中金属元素的含量以及接触反应后抗结焦设备的氧化膜中金属元素的含量采用 X-射线能谱分析（EDS）方法测得。

根据本发明，所述低氧分压气体的露点与抗结焦设备的氧化膜中金属元素的含量满足以下关系：

$$(W1-W2)/W1=aT^2+bT+c \quad \text{式 I};$$

式 I 中， $-0.0039 \leq a \leq -0.0001$ ， $0.001 \leq b \leq 0.0294$ ， $0.7269 \leq c \leq 0.8577$ ， $R^2 \geq 0.879$ ；

其中，W1 为接触反应前设备中金属元素的含量，wt%；W2 为接触反应后设备的氧化膜中金属元素的含量，wt%；T 为低氧分压气体的露点，℃。

本发明中，通过控制低氧分压气体的露点与抗结焦设备的氧化膜中金属元素的含量之间满足上述关系时，能够进一步确保设备内表面形成结构致密、稳定的氧化膜，显著抑制或减少催化结焦现象，降低设备渗碳程度，延长设备使用寿命。

本发明的一个具体实施方式中，式 I 中， $-0.0005 \leq a \leq -0.0001$ ， $0.001 \leq b \leq 0.0035$ ， $0.7355 \leq c \leq 0.8577$ ， $R^2 \geq 0.9463$ 。

本发明的一个具体实施方式中，式 I 中， $a=-0.0003$ ， $b=0.0035$ ， $c=0.7882$ ，

$R^2=0.9463$ 。

本发明的一个具体实施方式中，式 I 中， $a=-0.0001$ ， $b=0.002$ ， $c=0.8577$ ， $R^2=0.9785$ 。

本发明的一个具体实施方式中，式 I 中， $a=-0.0003$ ， $b=0.001$ ， $c=0.7355$ ， $R^2=0.9867$ 。

本发明的一个具体实施方式中，式 I 中， $a=-0.0005$ ， $b=0.0022$ ， $c=0.7678$ ， $R^2=0.98$ 。

根据本发明，式 I 中， $(W1-W2)/W1 \geq 0.281$ ，优选地， $(W1-W2)/W1 \geq 0.583$ 。

本发明的一个具体实施方式中， $(W1-W2)/W1 \geq 0.791$ ，优选地， $(W1-W2)/W1 \geq 0.861$ 。

本发明的一个具体实施方式中， $(W1-W2)/W1 \geq 0.587$ ，优选地， $(W1-W2)/W1 \geq 0.690$ 。

本发明的一个具体实施方式中， $(W1-W2)/W1 \geq 0.594$ ，优选地， $(W1-W2)/W1 \geq 0.797$ 。

根据本发明，所述设备选自合金炉管、急冷锅炉和轻烃芳构化反应器中的至少一种。

本发明中，所述合金炉管可以是现有技术通常采用的镍铬合金炉管。

根据本发明，所述设备为合金炉管时，接触反应前合金炉管中金属元素的总含量为 25-90wt%。

具体的，合金炉管中，所述金属元素中包含 20-50wt% 的镍元素和 5-40wt% 的铁元素，进一步地，所述合金炉管中，除了上述铁元素和镍元素外，还包括 12-50wt% 的铬元素、0.2-3wt% 的锰元素，1-3wt% 的硅元素，0.1-0.75wt% 的碳元素，0-5wt% 的微量元素和痕量元素。

进一步地，合金炉管中，所述金属元素的总含量为 37-83wt%，具体地，金属元素中包含 25-48wt% 的镍元素和 12-35wt% 的铁元素，所述合金炉管中，除了上述铁元素和镍元素外，还包括 20-38wt% 的铬元素、1-2.5wt% 的锰元素，1-2wt% 的硅元素，0.1-0.6wt% 的碳元素，0-3wt% 的微量元素和痕量元素。

本发明中，所述微量元素选自铌、钛、钨、铝和稀土中的一种或几种；所述痕量元素选自硫和/或磷。

根据本发明，所述设备为急冷锅炉时，接触反应前急冷锅炉管程炉管中金属元素的总含量为 76.4-98wt%。

本发明中，急冷锅炉管程炉管中的金属元素为铁元素，除了铁元素外，急冷锅炉的管程炉管合金中还包括 1.5-20wt% 的铬元素、0.2-0.6wt% 的钼元素、0.3-0.8wt% 的锰元素、0.4-2wt% 的硅元素、0.1-0.2wt% 的碳元素、<5wt% 的氧元素、0-1wt% 的微量元素。

本发明中，所述急冷锅炉管程炉管中的微量元素为 Al、Nb、Ti、W 和稀土元素中的至少一种。

本发明中，所述急冷锅炉可以为现有技术中的常规锅炉，并可以采用现有技术中常规的制造技术制得。本发明中，所述急冷锅炉的管段经机械加工后，其内表面光亮，无氧化皮，氧含量 < 5wt%。

进一步地，所述设备为急冷锅炉时，接触反应前急冷锅炉管程炉管中金属元素（铁元素）的总含量为 80-97wt%，除了上述金属元素（铁元素）外，还包括 2-15wt% 的铬元素、0.25-0.35wt% 的钼元素、0.55-0.65wt% 的锰元素、0.5-1.9wt% 的硅元素、0.14-0.17wt% 的碳元素、<3wt% 的氧元素、0.15-0.65wt% 的微量元素。

本发明中,所述急冷锅炉的管程炉管合金可以是本领域常规的合金,例如 15Mo3。

根据本发明,所述芳构化反应器的合金材料选自不锈钢 304、316 和 321 中的至少一种,更优选地,所述芳构化反应器的合金材料为不锈钢 304,接触反应前芳构化反应器中金属元素的含量为 68-81wt%。

本发明中,所述芳构化反应器可以为现有技术中常规的芳构化反应器或采用现有技术中常规的制造技术制得的芳构化反应器。

本发明的一个具体实施方式中,所述低氧分压气体的露点为-30℃至 30℃;式 I 中, $-0.0005 \leq a \leq -0.0003$, $0.001 \leq b \leq 0.0092$, $0.7355 \leq c \leq 0.8308$, $R^2 \geq 0.9539$ 。

本发明的一个具体实施方式中,所述低氧分压气体的露点为-20℃至 20℃;式 I 中, $-0.0006 \leq a \leq -0.0003$, $0.001 \leq b \leq 0.0092$, $0.7269 \leq c \leq 0.8308$, $R^2 \geq 0.879$ 。

本发明的一个具体实施方式中,所述低氧分压气体的露点为-15℃至 15℃;式 I 中, $-0.0006 \leq a \leq -0.0005$, $0.0021 \leq b \leq 0.0049$, $0.7419 \leq c \leq 0.8109$, $R^2 \geq 0.879$ 。

本发明的一个具体实施方式中,所述低氧分压气体的露点为-15℃至 10℃;式 I 中, $-0.0005 \leq a \leq -0.0003$, $0.0021 \leq b \leq 0.0053$, $0.7419 \leq c \leq 0.8138$, $R^2 \geq 0.8943$ 。

本发明的一个具体实施方式中,所述低氧分压气体的露点为-10℃至 10℃;式 I 中, $a = -0.0005$, $b = 0.0021$, $c = 0.7419$, $R^2 = 1$ 。

本发明的一个具体实施方式中,所述低氧分压气体的露点为-5℃至 5℃;式 I 中, $a = -0.0039$, $b = 0.0041$, $c = 0.8333$, $R^2 = 1$ 。

本发明的一个具体实施方式中,所述低氧分压气体的露点为 0℃至 20℃;式 I 中, $a = -0.0004$, $b = 0.0092$, $c = 0.8308$, $R^2 = 1$ 。

本发明的一个具体实施方式中,所述低氧分压气体的露点为 0℃至 10℃;式 I 中, $a = -0.0022$, $b = 0.0238$, $c = 0.7787$, $R^2 = 0.9887$ 。

本发明的一个具体实施方式中,所述低氧分压气体的露点为 2℃至 8℃;式 I 中, $a = -0.0028$, $b = 0.0294$, $c = 0.7678$, $R^2 = 0.9995$ 。

根据本发明,所述低氧分压气体为 CO₂ 和/或 H₂O 以及选自 CO、CH₄、C₂H₆、C₃H₈、NH₃、H₂、N₂、Ar、He、空气和裂解气中的至少一种的气体混合物。

优选地,所述低氧分压气体选自 CH₄ 和 H₂O 的气体混合物、CO₂ 和 CO 的气体混合物、H₂O 和 CO 的气体混合物和 H₂O 和 H₂ 的气体混合物中的至少一种。

优选地,所述方法还包括测定低氧分压气体的露点的步骤。

根据本发明,所述接触反应的条件包括:反应温度 400-1100℃,优选为 600-1100℃;反应时间 5-100h,优选为 5-72h。

本发明的一个具体实施方式中,所述接触反应的条件包括:反应温度为 750-1000℃,反应时间为 20-50h。

本发明的一个具体实施方式中,所述接触反应的条件包括:接触温度为 700-950℃,反应时间为 10-80h。

本发明的一个具体实施方式中,所述接触反应的条件包括:接触温度为 750-950℃,接触时间为 20-60h。

本发明的一个具体实施方式中,所述接触反应的条件包括:反应温度为 800-1050℃,反应时间为 30-60h。

本发明中,低氧分压气体的流速为 100-500mL/min,优选为 200-400 mL/min。

本发明中,所述接触反应可以在本领域中常规的能够保持一定气氛的设备中进行,例如,可以为管式炉、井式炉和气氛箱式炉中的至少一种中进行所述接触反应。

根据本发明，所述设备为裂解炉用合金炉管。

进一步地，所述合金炉管包括固定于炉管内的强化传热构件。

本发明中，发明人研究发现，通过在炉管内设置强化传热构件，在炉管与低氧分压气体进行接触反应的过程中，强化传热构件改变了低氧分压气体的流动状态，低氧分压气体中痕量的 O_2 能够与管壁充分接触，使管壁被完整氧化，形成的氧化膜中金属元素的含量进一步降低。

相对于此，对不含强化传热构件的炉管进行低氧分压气体处理时，气体是以层流状态与管壁接触，气流中间的 O_2 基本没有参与管壁的氧化反应，管壁不能被完整氧化，所以形成的氧化膜中金属元素的含量较高。

另外，通过该强化传热构件，在裂解过程中，强化传热构件将靠近管壁裂解气的流动状态从层流变成湍流后，炉管内表面的缩聚结焦很容易被裂解气流冲刷掉，因为缩聚结焦一般是比较疏松的焦炭，在炉管内壁的附着力比较弱。因此，含有强化传热构件的炉管内壁附着的焦炭仍然以催化结焦为主，这样低氧分压形成的氧化膜就能充分发挥其功效，从而显著延长裂解炉运转周期。

本发明中，所述强化传热构件可以为现有技术中常规的能够改变流体流动状态，提高热传导系数的部件，例如优选选自扭曲片、内肋片和内翅片中的至少一种。

本发明中，设置有强化传热构件的裂解炉用合金炉管可以通过本领域常规的方法获得。例如，裂解炉用合金炉管通常采用离心浇铸方式铸造而成，而带有管内强化传热构件的炉管则有不同的加工形式，例如：管内带有扭曲片或内翅片构件的炉管通常采用静态浇铸方式整铸得到；而管内具有内肋片构件的炉管是通过在炉管内部焊接肋片形成的。

另外，设置有强化传热构件的裂解炉用合金炉管也可以商购获得，例如 Kellogg 公司的梅花管（为管内设置有内翅片的管），Kubota 的 MERT 管（为管内设置有内肋片的管）以及中国石化的扭曲片管（为管内设置有扭曲片的管）等。

根据本发明，所述强化传热构件管的长度为 20-80cm，数量为 1-200 个，分布于整个炉管的不同管程。

本发明第二方面提供一种由上述制备方法制得的抗结焦设备。

本发明中，所述抗结焦设备的内表面含有包括铬锰氧化物和金属元素的氧化膜。

本发明中，发明人研究发现，本发明所述的抗结焦设备能够减缓或抑制设备在高温下的结焦和渗碳现象的原因是：将设备采用本发明所述技术方案与低氧分压气体接触反应后，由于设备中 Cr 元素、Mn 元素与氧发生反应形成氧化物的活性高于 Fe 元素和/或 Ni 元素，所以设备内表面的铬、锰元素在很低的氧分压条件下将发生缓慢氧化，而铁元素和/或镍元素基本不被氧化，并且由于气氛的氧分压很低，因此氧化过程非常缓慢，进而在设备内表面原位生成与设备基体结合力强且致密的氧化膜，该氧化膜能将对设备结焦具有催化作用的铁、镍元素覆盖，使得设备内壁的铁元素和/或镍元素含量降低，进而减缓或抑制设备的结焦以及渗碳现象，延长设备的运行周期。

本发明中，由上述方法处理得到的设备内表面的氧化膜中，铁元素和/或镍元素的总含量较低，进而能够抑制烃类裂解过程或芳构化反应过程的催化结焦，延长设备的运转周期，满足设备长期使用的要求。

本发明第三方面提供上述抗结焦设备在裂解炉、急冷锅炉和芳构化反应器中的至少一种中的应用。

本发明中，裂解用原料可以为气体烃类或液体烃类。具体的，所述气体烃类为乙烷、丙烷、丁烷和液化石油气中的至少一种；所述液体烃类为石脑油、凝析油、加氢裂化尾油和柴油中的至少一种。

本发明中，可以按照现有技术中的常规裂解工艺进行裂解反应。例如，裂解温度为 770-880℃，水油比为 0.3-0.8。优选地，石脑油的裂解温度为 830-850℃，水油比为 0.5-0.55。

本发明中，可以按照现有技术中的常规芳构化反应条件进行轻烃芳构化反应。具体的，反应温度 280-530℃，反应压力 0.3MPa。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中，设备的元素组成采用 X-射线能谱分析 (EDS) 方法测得；低氧分压气体的露点采用市售的露点测定仪检测方法测得；设备的结焦量采用红外仪在线测量烧焦气体中的 CO 和 CO₂ 浓度及采用湿式气体流量计在线测量烧焦气体的体积后计算得到；

裂解原料为石脑油，其物性为：馏程 32.8-173.8℃，比重 D₂₀ 为 0.7058g/ml。

以下实施例以及对比例中：

在自制的 200g/h 进料量的试验室装置上进行小试裂解炉管或模拟急冷锅炉低氧分压气氛处理及石脑油裂解制乙烯结焦评价试验。

在低氧分压气氛处理后的小试反应器中进行轻烃芳构化反应，采用 HZSM-5 催化剂，原料为正己烷，芳构化反应条件：反应体积空速 1h⁻¹，反应温度 500℃，氢油体积比 400:1，反应压力 0.3MPa，反应时间 20 小时。

实施例 1

对炉管材质为 35Cr45Ni 的工业裂解炉辐射段炉管进行了低氧分压气体气氛处理。炉管合金的元素组成为 (wt%)：Cr: 32.55、Ni: 42.60、Fe: 21.12、Mn: 0.98、Si: 1.41、Nb:0.64、C: 0.53、其他: 0.17。在裂解炉辐射段炉管中以相互间隔的形式，沿轴向设置与炉管一体制成的扭曲片管，扭曲片扭曲 180° 的轴向长度为一节距，两个相邻扭曲片之间的距离为 15 个节距，扭曲片管长度为 35cm，数量为 100 个，分布于整个炉管的不同管程。所采用的低氧分压气体为 CO 和水蒸汽的气体混合物，其中混合气的露点为 5℃，处理温度为 900℃，处理时间为 50 小时，在辐射段炉管内壁表面形成了包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 Mn_{1.5}Cr_{1.5}O₄，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 9.93wt%。

在低氧分压气体气氛处理后的工业裂解炉中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料为石脑油，其物性为：馏程 32.8-173.8℃，比重 D₂₀ 为 0.7058g/ml；裂解条件为：炉管出口温度 830℃，水油比为 0.55。裂解炉的运行周期达到 230 天。

实施例 2

对含有 1 节扭曲片管的 HP40(Cr25Ni35)小试炉管进行低氧分压预氧化处理，炉管合金的元素组成为：Cr: 25.1、Ni: 35.2、Mn: 1.0、Si: 1.5、C: 0.4、p<0.03、S<0.03、余量为 Fe (wt%)。

采用 CO 和水蒸汽的气体混合物作为低氧分压气氛处理气体，其中混合气的露点为 5℃，低氧分压气体的流速为 400ml/min，处理温度为 950℃，处理时间为 30 小时，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素

的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 11.27wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料为石脑油，其物性为：馏程 32.8-173.8℃，比重 D_{20} 为 0.7058g/ml；裂解条件为：裂解温度 845℃，水油比为 0.5。本发明的炉管的结焦量比现有技术不含强化传热构件且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 95.21%。

实施例 3

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为 8℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 12.88wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。本发明的炉管的结焦量比现有技术不含强化传热构件且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 90.15%。

实施例 4

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为 2℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 13.29wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。本发明的炉管的结焦量比现有技术不含强化传热构件且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 86.38%。

实施例 5

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为 10℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 14.80wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。本发明的炉管的结焦量比现有技术不含强化传热构件且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 81.46%。

实施例 6

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为 0℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 15.89wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及

裂解条件与实施例 2 相同。本发明的炉管的结焦量比现有技术不含强化传热构件且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 75.69%。

对比例 1

与实施例 1 相同炉型的工业裂解炉辐射段炉管，所不同的仅是未进行低氧分压气氛处理。在该工业裂解炉中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 1 相同。裂解炉的运行周期为 100 天。

对比例 2

与实施例 1 相同炉型的工业裂解炉辐射段炉管，不同的是，辐射段炉管中不含扭曲片，并且未进行低氧分压气氛处理，裂解炉的运行周期为 55 天。

实施例 7

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为 20℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 17.62wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。小试炉管的结焦量比现有技术不含扭曲片且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 33.90%。

实施例 8

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为 -10℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 19.01wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。小试炉管的结焦量比现有技术不含扭曲片且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 24.55%。

实施例 9

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为 -30℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 42.39wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。小试炉管的结焦量比现有技术不含扭曲片且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 17.15%。

实施例 10

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO

和水蒸汽混合气的露点为-40℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 51.72wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。小试炉管的结焦量比现有技术不含扭曲片且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 13.09%。

实施例 11

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为-20℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 34.96wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。小试炉管的结焦量比现有技术不含扭曲片且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 18.64%。

实施例 12

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为-15℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 26.98wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。小试炉管的结焦量比现有技术不含扭曲片且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 20.73%。

实施例 13

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为 15℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 15.4wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。小试炉管的结焦量比现有技术不含扭曲片且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 65.88%。

实施例 14

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为 30℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 27.94wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。小试炉管的结焦量比现有技术不含扭曲片且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 30.23%。

实施例 15

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO 和水蒸汽混合气的露点为 40℃，其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 37.41wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。小试炉管的结焦量比现有技术不含扭曲片且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 28.56%。

对比例 3

与实施例 2 相同的小试炉管，所不同的是不含扭曲片且未进行低氧分压处理，在小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。小试炉管的结焦量为 100%。

实施例 16

对 HP40(Cr25Ni35)小试炉管进行低氧分压预氧化处理，炉管合金的元素组成为 (wt%)：Cr: 25.1、Ni: 35.2、Mn: 1、Si: 1.5、C: 0.4、P<0.03、S<0.03、余量为 Fe。

采用 H_2 和 H_2O 的气体混合物作为低氧分压气氛处理气体，其中混合气的露点为 10℃，低氧分压气体的流速为 400ml/min，处理温度为 950℃，处理时间为 30 小时，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $MnCr_2O_4$ ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量分别为 3.76wt%和 4.58wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料为石脑油，其物性为：馏程 32.8-173.8℃，比重 D_{20} 为 0.7058g/ml；裂解条件为：裂解温度 845℃，水油比为 0.5。本发明的炉管的结焦量比现有技术未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 91.85%。

实施例 17

对与实施例 16 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 H_2 和 H_2O 混合气的露点为 20℃，其他处理条件与实施例 16 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $MnCr_2O_4$ ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量分别为 5.23wt%和 4.87wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 16 相同。本发明的炉管的结焦量比现有技术未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 87.65%。

实施例 18

对与实施例 16 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 H_2

和 H_2O 混合气的露点为 0°C ，其他处理条件与实施例 16 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 MnCr_2O_4 ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量分别为 6.48wt% 和 5.69wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 16 相同。本发明的炉管的结焦量比现有技术未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35) 炉管的结焦量减少 80.65%。

实施例 19

对与实施例 16 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 H_2 和 H_2O 混合气的露点为 40°C ，其他处理条件与实施例 16 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 MnCr_2O_4 ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量分别为 11.02wt% 和 8.28wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 16 相同。本发明的炉管的结焦量比现有技术未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35) 炉管的结焦量减少 51.87%。

实施例 20

对与实施例 16 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 H_2 和 H_2O 混合气的露点为 -40°C ，其他处理条件与实施例 16 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 MnCr_2O_4 ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量分别为 15.89wt% 和 13.95wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 16 相同。本发明的炉管的结焦量比现有技术未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35) 炉管的结焦量减少 32.58%。

对比例 4

对与实施例 16 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 H_2 和 H_2O 混合气的露点为 50°C ，其他处理条件与实施例 16 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 MnCr_2O_4 ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量分别为 20.13wt% 和 19.78wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 16 相同。小试炉管的结焦量比现有技术未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35) 炉管的结焦量减少 19.69%。

对比例 5

对与实施例 16 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 H_2 和 H_2O 混合气的露点为 -50°C ，其他处理条件与实施例 16 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 MnCr_2O_4 ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量分别为 25.09wt% 和 24.95wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 16 相同。小试炉管的结焦量比现有技术未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35) 炉管的结焦量减少 13.48%。

对比例 6

与实施例 16 相同的小试炉管，未进行低氧分压预氧化处理，在小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 16 相同。小试炉管的结焦量为 100%。

实施例 21

将 15CrMoG 管材的无缝钢管冷拔制成 $\phi 14 \times 2$ 的小试炉管，经机械加工后炉管内表面光亮、无氧化皮，炉管合金的元素组成为 (wt%)：Cr：1.03、Mo：0.47、Mn：0.58、Si：0.32、C：0.16、O：2.13、Fe：96.87、其他为 0.24。

采用 CO_2 和 CO 的气体混合物作为低氧分压气氛处理气体，其中混合气的露点为 0°C ，低氧分压气体的流速为 400ml/min，处理温度为 900°C ，处理时间为 35 小时，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 Mn_2CrO_4 ，氧化膜中，铁元素的含量为 25wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解条件为：裂解温度 845°C ，水油比为 0.5。实验结果表明，本发明的急冷锅炉的结焦量比未处理的急冷锅炉的结焦量减少了 88%。

实施例 22

对与实施例 21 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO_2 和 CO 混合气的露点为 10°C ，其他处理条件与实施例 21 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 Mn_2CrO_4 ，氧化膜中，铁元素的含量为 28wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 21 相同。本发明的急冷锅炉的结焦量比未处理的急冷锅炉的结焦量减少了 82%。

实施例 23

对与实施例 21 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO_2 和 CO 混合气的露点为 -10°C ，其他处理条件与实施例 21 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 Mn_2CrO_4 ，氧化膜中，铁元素的含量为 32wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 21 相同。本发明的急冷锅炉的结焦量比未处理的急冷锅炉的结焦量减少了 78%。

实施例 24

对与实施例 21 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO_2 和 CO 混合气的露点为 20°C ，其他处理条件与实施例 21 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 Mn_2CrO_4 ，氧化膜中，铁元素的含量为 35wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 21 相同。本发明的急冷锅炉的结焦量比未处理的急冷锅炉的结焦量减少了 51%。

实施例 25

对与实施例 21 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO₂ 和 CO 混合气的露点为 -20℃，其他处理条件与实施例 21 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 Mn₂CrO₄，氧化膜中，铁元素的含量为 38wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 21 相同。本发明的急冷锅炉的结焦量比未处理的急冷锅炉的结焦量减少了 40%。

实施例 26

对与实施例 21 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO₂ 和 CO 混合气的露点为 30℃，其他处理条件与实施例 21 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 Mn₂CrO₄，氧化膜中，铁元素的含量为 51wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 21 相同。处理后急冷锅炉的结焦量比未处理的急冷锅炉的结焦量减少了 21%。

实施例 27

对与实施例 21 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CO₂ 和 CO 混合气的露点为 -30℃，其他处理条件与实施例 21 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 Mn₂CrO₄，氧化膜中，铁元素的含量为 57wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 21 相同。处理后急冷锅炉的结焦量比未处理的急冷锅炉的结焦量减少了 15%。

对比例 7

与实施例 21 相同的小试炉管，所不同的是未进行低氧分压处理，在小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 21 相同。急冷锅炉的结焦量为 100%。

实施例 28

在由 304 不锈钢制成的 φ35×9 小试试验装置上进行芳构化反应器的低氧分压气氛处理及轻烃芳构化反应评价试验。经机械加工后反应器内表面光亮、无氧化皮，反应器合金的元素组成为 (wt%)：Cr: 18.05、Ni: 7.71、Mn: 1.43、Si: 1.34、C: 1.91、O: 2.78、Al: 0.64、Fe: 66.14。

采用 CH₄ 和 H₂O 的气体混合物作为低氧分压气氛处理气体，其中混合气的露点为 3℃，低氧分压气体的流速为 400ml/min，处理温度为 900℃，处理时间为 30 小时，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 Mn_{0.5}Cr_{2.5}O₄，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量之和为 14wt%。

实验结果表明，本发明的芳构化反应器的结焦量比未处理的芳构化反应器

的结焦量减少了 86%。

实施例 29

对与实施例 28 相同的小试反应器进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CH_4 和 H_2O 混合气的露点为 5°C ，其他处理条件与实施例 28 相同，在反应器内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}\text{O}_4$ ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量之和为 18wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试反应器中进行轻烃芳构化反应，采用相同的催化剂，反应原料及反应条件与实施例 28 相同。本发明的芳构化反应器的结焦量比未处理的芳构化反应器的结焦量减少了 80%。

实施例 30

对与实施例 28 相同的小试反应器进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CH_4 和 H_2O 混合气的露点为 -5°C ，其他处理条件与实施例 28 相同，在反应器内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}\text{O}_4$ ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量之和为 21wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试反应器中进行轻烃芳构化反应，采用相同的催化剂，反应原料及反应条件与实施例 28 相同。本发明的芳构化反应器的结焦量比未处理的芳构化反应器的结焦量减少了 76%。

实施例 31

对与实施例 28 相同的小试反应器进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CH_4 和 H_2O 混合气的露点为 15°C ，其他处理条件与实施例 28 相同，在反应器内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}\text{O}_4$ ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量之和为 24wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试反应器中进行轻烃芳构化反应，采用相同的催化剂，反应原料及反应条件与实施例 28 相同。本发明的芳构化反应器的结焦量比未处理的芳构化反应器的结焦量减少了 50%。

实施例 32

对与实施例 28 相同的小试反应器进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CH_4 和 H_2O 混合气的露点为 -15°C ，其他处理条件与实施例 28 相同，在反应器内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}\text{O}_4$ ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量之和为 28wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试反应器中进行轻烃芳构化反应，采用相同的催化剂，反应原料及反应条件与实施例 28 相同。本发明的芳构化反应器的结焦量比未处理的芳构化反应器的结焦量减少了 39%。

实施例 33

对与实施例 28 相同的小试反应器进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CH_4 和 H_2O 混合气的露点为 25°C ，其他处理条件与实施例 28 相同，在反应器内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}\text{O}_4$ ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量之和为 37wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试反应器中进行轻烃芳构化反应，采用相同的

催化剂，反应原料及反应条件与实施例 28 相同。处理后的芳构化反应器的结焦量比未处理的芳构化反应器的结焦量减少了 20%。

实施例 34

对与实施例 28 相同的小试反应器进行低氧分压预氧化处理，所不同的是 CH_4 和 H_2O 混合气的露点为 -25°C ，其他处理条件与实施例 28 相同，在反应器内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}\text{O}_4$ ，氧化膜中，铁元素与镍元素的含量之和为 45wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试反应器中进行轻烃芳构化反应，采用相同的催化剂，反应原料及反应条件与实施例 28 相同。处理后的芳构化反应器的结焦量比未处理的芳构化反应器的结焦量减少了 14%。

对比例 8

与实施例 28 相同的小试反应器，所不同的是未进行低氧分压处理，在小试反应器中进行轻烃芳构化反应，采用相同的催化剂，反应原料及反应条件与实施例 28 相同。芳构化反应器的结焦量为 100%。

对比例 9

对与实施例 2 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是水蒸汽占低氧分压气体的体积百分数为 7.5%（对应露点为 41°C ），其他处理条件与实施例 2 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 52.85wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 2 相同。本发明的炉管的结焦量比现有技术不含强化传热构件且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 12.32%。

对比例 10

对与实施例 14 相同的小试炉管进行低氧分压预氧化处理，所不同的是：控制水蒸汽占低氧分压气体的体积百分数为 4.2%（对应露点为 30°C ），其他处理条件与实施例 14 相同，在炉管内壁表面形成了主要包含 Cr、Mn、Ni、Fe、O、Si 等元素的氧化膜。氧化膜中的铬锰氧化物为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ，相对于氧化膜的总重量，铁元素和镍元素的总含量为 38.08wt%。

在低氧分压气氛处理后的小试炉管中进行烃类蒸汽裂解反应，裂解原料及裂解条件与实施例 14 相同。本发明的炉管的结焦量比现有技术不含强化传热构件且未进行低氧分压处理的 HP40(Cr25Ni35)炉管的结焦量减少 25.45%。