

М. М. Андреева

**КОКСООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ***Ключевые слова: коксообразование, пиролиз, углеводородное сырье, закоксовывание, печь.**Рассмотрены механизмы образования кокса при пиролизе углеводородного сырья, выявлены негативные последствия этого явления. По результатам различных исследований была систематизирована информация о структуре и составе образующегося кокса.**Keywords: coking, pyrolysis, the hydrocarbon feedstock coking, furnace.**Mechanisms of coke formation during pyrolysis of hydrocarbons were considered. Negative consequence of this phenomenon were identified. In different studies was systematized information on the structure and composition of the formed coke.*

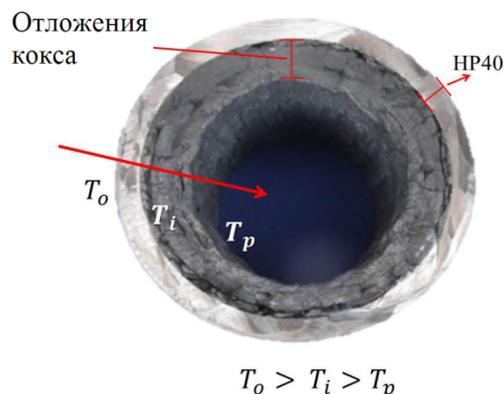
Известно, что наиболее распространённым способом получения этилена на предприятиях органического синтеза является пиролиз углеводородного сырья. Данный процесс протекает в условиях высоких температур (800-900 °C), при давлении близком к атмосферному и времени пребывания смеси в реакционной зоне 0,5 с. Как правило, пиролиз проводят в трубчатых печах змеевикового типа. Данный способ прост в конструктивном оформлении и надежен в эксплуатации.[0]. Процесс пиролиза характеризуется высокой активностью углерода на внутренней стенке трубы, где протекают реакции, которые включают образование свободного углерода в газовой фазе [2,3]. Это может вызвать образование слоя кокса на внутренней поверхности трубы посредством различных химических механизмов [4]. Образовавшийся кокс, наслаиваясь на поверхность трубы сокращает полезную площадь контакта, способствует росту давления в реакционной зоне, что влечет за собой увеличение расхода топлива на поддержание температурного режима в реакторе.

В процессе высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья имеют место два типа реакций: первичные, в результате которых происходит образование целевого продукта и вторичные, способствующие расщеплению молекул этилена и формированию ароматических комплексов, высших олефинов и кокса[5]. В результате последних атомы углерода вступают в реакции с компонентами сплава трубы, преимущественно с хромом, что приводит к образованию карбидов  $M_2C_6$  и  $M_7C_3$  и влияет на структурную однородность материала. [6, 7]. Эти карбиды деформируют структуру материала, способствуя охрупчиванию, создают намагнитченность, пластическую деформацию, что приводит к изменению твердости и, в конечном счете, к снижению срока эксплуатации труб [8]. По мере накопления кокса печи останавливают на так называемый «выжиг» кокса, с целью его удаления.

Процесс отложения кокса при пиролизе углеводородов является много вариативным и зависит от таких факторов как «жесткость» процесса, температура, время пребывания сырья в

реакционной зоне, теплового потока, парциального давления углеводородов и др.

В работе [9] был проведен визуальный осмотр внутренней поверхности печи, в которой обнаружены дефекты, такие как коробления и потери устойчивости в некоторых зонах. Посредством термографии были определены фактические температуры эксплуатации, соответствующие  $1057,6\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1935,7\text{ }^\circ\text{F}$ ), что превышает максимальную расчетную температуру  $1010\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1850\text{ }^\circ\text{F}$  в соответствии со стандартом API 530). Это приводит к перегреву, повышению жесткости процесса. Деформации и коробления трубы также вызваны наличием кокса, что затрудняет распределение тепла во время обогрева. Также это создает эффект теплового барьера, который обуславливает увеличение теплового потока для поддержания температуры процесса, что приводит к перегреву, ускоряя процесс формирования кокса. На рис. 1 представлен разрез трубы с наслоившемся коксом на ее внутренней поверхности. Так же на рисунке обозначен тепловой поток через образец стали HP40, где  $T_0$  - внешняя температура,  $T_i$  - температура внутри трубки,  $T_p$  - температура реакционной смеси.



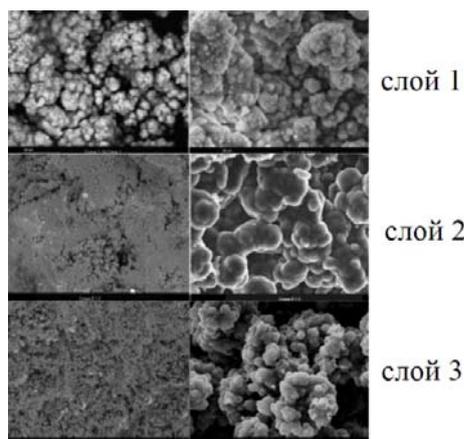
**Рис. 1 - Отложение кокса в разрезе пиролизной трубы марки HP40**

Информация, полученная в результате исторического анализа процесса в течение 8 лет, позволила сформулировать причинно-следственную связь между частотой отказа печи и поражением какого-либо ее участка. Были установлены

основные причины, вследствие которых требовалась замена поврежденных секций печи:

- присутствие толстого слоя кокса, который не может быть удален в процессе декоксования с паром..
- растрескивание труб, диаметральной деформация, коробление.
- металлическая пыль (ускорение закоксованности).
- чрезмерное намагничивание.

На рисунке 2 показана морфология кокса, образующегося при пиролизе этана. Сформированные в результате агломераты не имеют структурированного рисунка, однако во всех случаях имеют круглую форму. Это объясняется тем, что круговая геометрия является более стабильной при конденсации углерода. В зависимости от степени близости к трубе отличается и строение кокса. Кокс, непосредственно прилегающий к стенке трубы (слой 1) имеет наименьший диаметр глобулы - 2,2- 3,5  $\mu\text{m}$ , средний слой кокса (слой 2) представляет менее плотную структуру с диаметром агломератов - 3,5-6,0  $\mu\text{m}$ , и, наконец, кокс, контактирующий с пиролизным газом (слой 3) является более рыхлым и его частицы достигают в диаметре 6,0- 7,0  $\mu\text{m}$ .



**Рис. 2 - Морфология кокса при пиролизе этана**

Пористость и плотность кокса влияют на его механические и физические свойств. Это связано с тем, что поры создают пространство между его молекулами. Кроме того, пористость оказывает влияние на кинетику химических реакций непосредственно в камере печи. Расчётные данные плотности и пористости представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Расчётные данные плотности и пористости**

Параметр	Значение
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	1,96± 0,01
Объемная пористость (см <sup>3</sup> / г)	0,24 ± 0,13
Пористость	31,63 ± 0,14

Кокс, образующийся на внутренней стенке пиролизной трубы на 95,56 % состоит из связанного углерода, остальные компоненты – это зола (0,37%), остаточная влага (0,035%) и летучее вещество (3,92%). Распределение по элементному составу следующее: углерод – 97,98%, водород – 0,81%, сера – менее 0,06%.

Реакции, протекающие во время нагрева кокса в инертной среде, включают термическое разложение кокса при температуре выше 600 ° С. Это приводит к нарушению макромолекулярных структур и способствует генерации свободных радикалов, которые в свою очередь являются источником образования углеводородов с низким молекулярным весом.

Таким образом можно сделать следующие выводы. Независимо от механизма повреждения, который происходит в трубе печи пиролиза есть один общий фактор, способствующий ускорению разрушения материала – закоксовывание внутренней поверхности змеевика. Отложение кокса приводит к ухудшению прочности стали, вызывая такие эффекты как «ползучесть» или «намагниченность». Закоксовывание змеевиков, уменьшает передачу тепла в процесс, это требует увеличения расхода топлива и снижает производительность печи по этилену из-за падения давления, создаваемого уменьшением эффективного диаметра трубы.

### Литература

1. М.М. Андреева, Вестник Казанского технологического университета, 15, 319-322 (2012).
2. L.F Albright, j. C. Marekt. Mechanistic Model for Formation of Coke in Pyrolysis Units Producing Ethylene. School of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907. pp 65-70.
3. G.C. Reyniers, G.F. Froment, F.D. Kopinke. Coke Formation in the Thermal Cracking of Hydrocarbons: Modeling of Coke Formation in Naphtha Cracking. Ind. Eng. Chem. Res. 33, 2584-2590. (1994).
4. L.F. Albright, F. McConnell, k. Welther. In Thermal Hydrocarbon Chemistry; Eddinger, r. T. Eds.; Advances in Chemistry Series 183; American Chemical Society: Washington, D.C., pp 175-191. (1979).
5. М.М. Андреева. Автореф. дисс. канд. тех. наук, Казанский гос. технол. ун-т, Казань, 2008. 16 с.
6. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry, APIRP - 571, Recommended practice 571, December 2003. In: American Petroleum Institute, First edition, pp. 3-270.
- 7 ASTM G79–83 (Reapproved 1996). Standard Practice for Evaluation of Metals Exposed to Carburization Environments 1.
- 8 B . Terry, j. Wright, D. Hall, A model for prediction of carburization in steels for ethylene production furnaces. Institution of corrosion science & technology, 48. Vol 29, pp. 1-18. (1989).
9. Saavedra J., Amezcua J.C., Díaz L.M. Evaluation of damage by carburization of a tube removed from a pyrolysis furnace. Ciencia e ingeniería Neogradadina, Vol. 20-2, pp. 19-20, Bogota, (2010).