

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 намагниченность, 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 многовариативным 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 °C (1935,7 °F), что превышает максимальную расчетную температуру 1010 °C (1850 °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_r - 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 μm , средний слой кокса (слой 2) представляет менее плотную структуру с диаметром агломератов - 3,5-6,0 μm , и, наконец, кокс, контактирующий с пиролизным газом (слой 3) является более рыхлым и его частицы достигают в диаметре 6,0- 7,0 μm . 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^3)	$1,96 \pm 0,01$
Объемная пористость ($\text{см}^3 / \text{г}$)	$0,24 \pm 0,13$
Пористость	$31,63 \pm 0,14$

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 ° C. 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.