

УДК 665.642.4

Алексеев А.Р.

студент

Научный руководитель: Гужель Ю.А., к.т.н

Амурский государственный университет

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОКСООБРАЗОВАНИЯ В ЗМЕЕВИКАХ ПЕЧЕЙ ПИРОЛИЗА

Аннотация: рассмотрены основные закономерности образования коксовых отложений в змеевиках печей пиролиза углеводородов. Проанализировано влияние материала реакционных труб, режимных параметров (температура, жесткость процесса), геометрии змеевика и состава сырья на скорость и механизмы коксообразования.

Ключевые слова: коксообразование, пиролиз, змеевики печей пиролиза, противококсовые покрытия, состав сырья, ароматические соединения, температурный режим.

PATTERNS OF COKE FORMATION IN COILS OF PYROLYSIS FURNACES

Abstract: the main patterns of coke deposition in the coils of hydrocarbon pyrolysis furnaces. The influence of reactor tube material, operating parameters (temperature, process severity), coil geometry, and feedstock composition on the rate and mechanisms of coking is analyzed.

Keywords: coke formation, steam cracking, pyrolysis furnace coils, anti-coking coatings, feedstock composition, aromatic compounds, temperature conditions.

Процесс парового пиролиза углеводородов является основным промышленным способом получения легких олефинов — этилена, пропилена и бутадиена. Однако ключевой проблемой, ограничивающей эффективность этого процесса, остается образование коксовых отложений

на внутренней поверхности реакционных змеевиков. Коксовый слой уменьшает проходное сечение труб, повышает гидравлическое сопротивление и снижает коэффициент теплопередачи от греющих стенок к реакционной смеси. В конечном счете это приводит к необходимости периодической остановки печи для выжига кокса паровоздушной смесью, что сокращает производственный цикл и снижает экономическую эффективность установки.

Понимание закономерностей коксообразования требует комплексного рассмотрения четырех групп факторов: свойств материала реакционных труб, термобарических параметров процесса, геометрических характеристик змеевика и состава перерабатываемого сырья. Настоящая работа представляет собой аналитический обзор современных научных представлений о том, каким образом каждый из этих факторов влияет на скорость, механизмы и морфологию коксообразования, и какие подходы позволяют минимизировать этот нежелательный процесс.

Современные научные представления выделяют три основных механизма формирования коксовых отложений в условиях парового пиролиза: каталитический гетерогенный, некаталитический гетерогенный и некаталитический гомогенный.

Каталитический механизм преобладает на начальных этапах эксплуатации труб, когда поверхность металла еще не покрыта коксом, и каталитически активные центры (в первую очередь никель и железо) находятся в непосредственном контакте с газовой фазой. На этих участках формируется нитевидный (филаментозный) кокс, обладающий высокой механической прочностью [1].

Некаталитический (радикальный) механизм доминирует после того, как активные центры оказываются заэкранированы слоем кокса. В этом случае скорость коксообразования определяется главным образом характеристиками сырья и температурой процесса.

Третий механизм связан с конденсацией высококипящих компонентов продукта, в первую очередь полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в низкотемпературных зонах — прежде всего в закалочно-испарительных аппаратах (ЗИА) [2].

Важно отметить, что с течением времени в стареющих змеевиках происходит эволюция механизмов коксообразования. Исследования показывают отчетливый переход от преимущественно радикального коксообразования на ранних этапах эксплуатации к каталитическому по мере старения труб. Этот переход обусловлен истощением защитного хромитового слоя и повышением шероховатости поверхности, что приводит к экспонированию всё большего количества атомов никеля и железа, выступающих в роли каталитических центров.

Реакционные змеевики печей пиролиза традиционно изготавливаются из хромоникелевых жаропрочных сплавов (например, марок Н39WM, Н46М, НР40, Cr25Ni35Nb). Защитная функция этих материалов основана на формировании на внутренней поверхности труб оксидной пленки, преимущественно состоящей из Cr_2O_3 , которая служит барьером, препятствующим прямому контакту углеводородов с каталитически активными металлами подложки [3].

Ключевая проблема состоит в том, что при длительной эксплуатации в условиях высоких температур (до 1150 °С на металле трубы) и агрессивной карбюризирующей атмосферы происходит постепенная деградация защитного оксидного слоя. Установлено, что науглероживание (карбюризация) труб усиливается с увеличением времени и температуры эксплуатации. Помимо этого, многократные циклы остановок, пусков и выжига кокса приводят к растрескиванию и отслаиванию оксидной пленки, что дополнительно открывает доступ активных металлических центров к реакционной среде [4].

Поиск эффективных способов подавления каталитического компонента коксообразования привел к разработке целого ряда защитных покрытий, наносимых на внутреннюю поверхность труб. Эти технологии являются одним из ключевых направлений исследований в этиленовой промышленности.

Среди наиболее изученных подходов можно выделить:

— Алюминийсодержащие покрытия, формирующие на поверхности трубы защитный слой Al_2O_3 , который устойчив к карбюризации и существенно снижает скорость коксообразования. Современные исследования показывают, что композитное керамическое покрытие Al/Si/Cr/Ce на сплаве Cr25Ni35Nb значительно ингибирует рост нитевидного кокса и снижает коксонакопление [5].

— MnO/Mn-покрытия. Электроосажденное Mn/MnO-покрытие на сплаве Fe–Ni–Cr (Incoloy 800H) показало снижение массы отложившегося кокса на 30–40% по сравнению с непокрытым сплавом, имеющим Cr_2O_3 -богатую поверхность. Кроме того, температура окисления кокса снижалась примерно на 100 °C, что облегчает процесс последующего выжига [6].

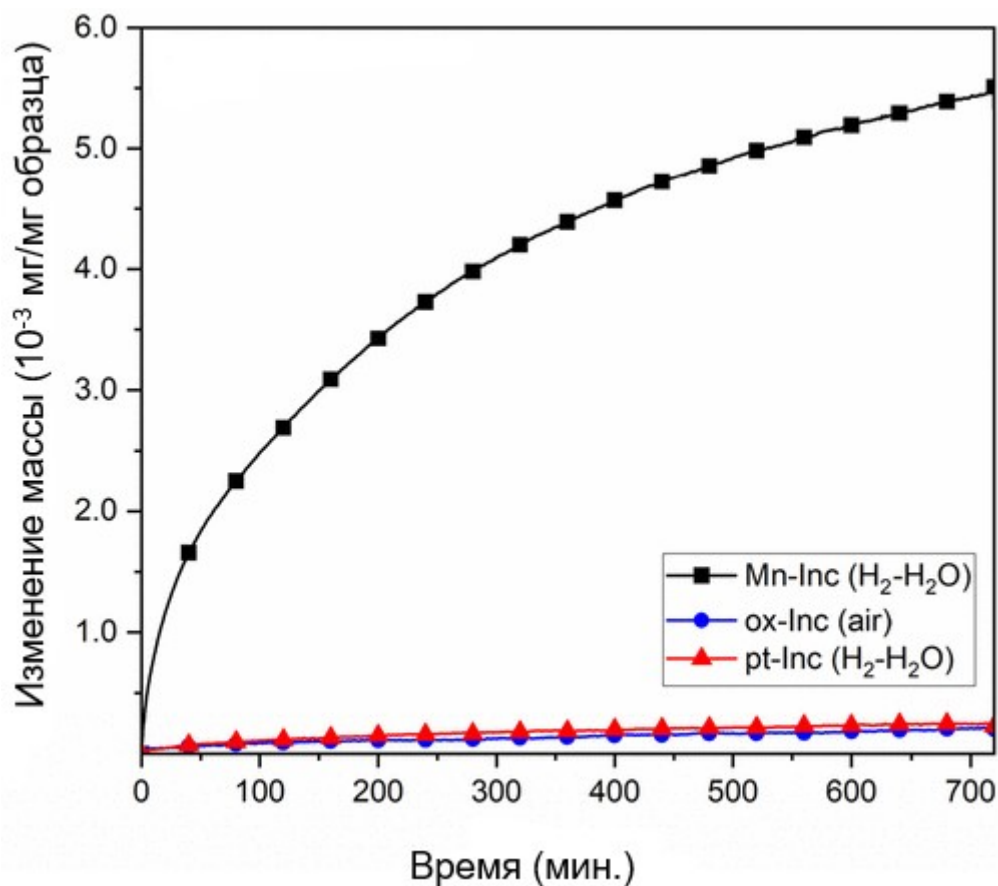


Рисунок 1 – Термогравиметрические профили образцов в процессе изотермической термической обработки при 825 °С в течение 12 ч

— SiO₂/S-покрытия. Кремнеземное покрытие, нанесенное на внутреннюю поверхность труб из сплава НК40 в пилотной установке, показало снижение выхода кокса на 60% за 8-часовой цикл крекинга. При увеличении времени работы до 26 и 66 часов эффективность снижалась примерно до 40%, однако сохранялась значимой [7].

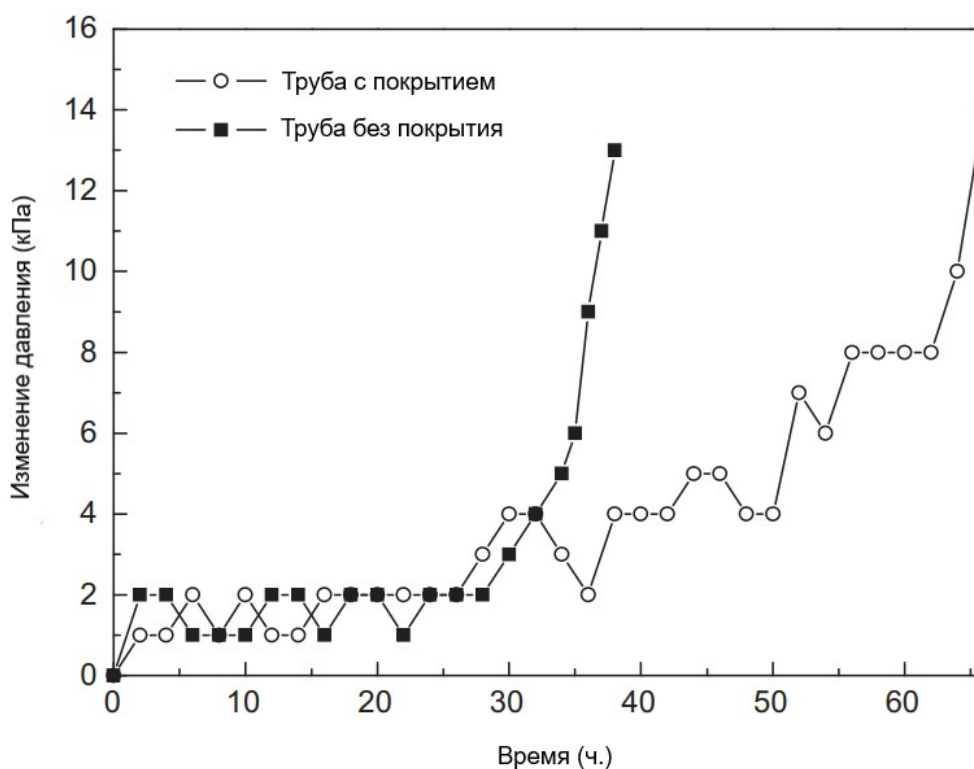


Рисунок 2 – Сравнение изменений давления, возникающих на трубах без покрытия и трубах с покрытием, в течение 66 часов процесса крекинга

Различия в скоростях коксообразования при использовании разных материалов могут превышать порядок. Карбидокремниевые (SiC) материалы способны работать при существенно более высоких температурах, обеспечивая повышенную селективность по олефинам, однако технологические сложности изготовления герметичных соединений на данный момент ограничивают их промышленное применение.

Температура является, вероятно, наиболее значимым параметром, определяющим интенсивность коксообразования. Экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о катастрофическом росте скорости коксоотложения при повышении температуры. Так, повышение температуры на выходе из змеевика (COT, Coil Outlet Temperature) с 950 до 970 °С приводит к минимальному увеличению асимптотических скоростей коксообразования на 40% [8].

Было показано, что повышение температуры реакционной зоны на 20 °С увеличивает коксоотложение в закалочном-испарительном аппарате более чем на 70% для ряда исследованных типов сырья. Этот эффект объясняется тем, что более высокие температуры не только ускоряют целевые реакции пиролиза, но и способствуют протеканию вторичных реакций конденсации и полимеризации, продуцирующих коксовые предшественники.

Критически важным является контроль температуры металла трубы (ТМТ, Tube Metal Temperature). На завершающей стадии межремонтного пробега металл змеевика может разогреваться до 1150 °С — предела термостойкости доступных жаропрочных сплавов. Регулярный мониторинг температурного профиля и поддержание температуры металла ниже проектного значения позволяет продлить срок службы змеевика за счет снижения карбюризации и уменьшения термических напряжений.

С ростом жесткости процесса (глубины конверсии сырья) неизбежно возрастает и количество вторичных продуктов, включая коксовые предшественники. Математическое моделирование с использованием программных комплексов типа COILSIM1D позволяет прогнозировать профили скорости коксообразования и толщину коксового слоя вдоль реакционного змеевика в зависимости от заданной жесткости крекинга, что дает возможность оптимизировать режим работы печи для конкретного типа сырья [9].

В промышленной практике для снижения коксообразования применяются различные ингибиторы. Традиционным методом является добавление диметилдисульфида (ДМДС) при пиролизе жидкого сырья. Исследуется также ингибирующее действие соединений олова, сурьмы и висмута, которые могут снижать каталитическую активность поверхности трубы.

Конструкция радиантного змеевика — фактор, которому в последние десятилетия уделяется всё большее внимание. Трёхмерные геометрии змеевиков часто внедряются для усиления радиального перемешивания потока, что приводит к снижению скоростей коксообразования и увеличению длительности межремонтного пробега.

Современные подходы к проектированию змеевиков преследуют следующие цели: максимизировать использование радиационного теплообмена внутри трубы; оптимизировать геометрию для контроля времени пребывания сырья на заданном (низком) уровне без ограничений, связанных с малым диаметром труб.

Особый интерес представляет применение вычислительной гидродинамики для моделирования динамического роста коксового слоя. Разработаны алгоритмы, позволяющие моделировать пробег реактора пиролиза и отслеживать деформацию геометрии, вызванную ростом коксового слоя. В таких моделях расчетная сетка обновляется по мере отложения кокса на стенке реактора, что позволяет учитывать взаимное влияние геометрии, гидродинамики и кинетики коксообразования на протяжении всего межремонтного периода.

Примечательно, что рост коксового слоя в змеевиках со сложной трёхмерной геометрией или при сильно неравномерном тепловом потоке (например, из-за эффектов затенения) не является однородным по длине и сечению трубы. Соответственно, эффективное использование современных геометрий требует продвинутых методов моделирования.

Состав исходного углеводородного сырья — один из ключевых факторов, определяющих склонность процесса к коксообразованию. Однако современные исследования вносят существенные коррективы в традиционные представления о роли ароматических соединений.

Классическая точка зрения, согласно которой все ароматические соединения однозначно увеличивают коксообразование, сегодня требует уточнения. В систематических исследованиях были получены результаты:

Моноциклические ароматические соединения (бензол, толуол): добавление до 6–9 мас.% в нефть приводит к снижению суммарной скорости коксообразования в радиантной секции и ЗИА на 12% [10].

Бициклические ароматические соединения (нафталин): добавление 2 мас.% дает незначительный рост скорости коксообразования — около 4%.

Нафтено-диароматические соединения (например, аценафтилен): добавление 1,2 мас.% приводит к драматическому увеличению коксообразования — до 35% в радиантной секции и ЗИА. При этом асимптотическая скорость коксообразования возрастает на 23% по сравнению с базовой нефтью.

Это различие в поведении различных классов ароматических соединений объясняется их разной реакционной способностью и склонностью к конденсации с образованием ПАУ. Высококипящие конденсированные ароматики являются прямыми предшественниками кокса, в то время как легкие мономерные ароматические соединения при определенных условиях могут действовать как растворители по отношению к коксовым агрегатам, замедляя их осаждение.

Таким образом, эффективное управление процессом пиролиза и минимизация коксообразования требуют системного подхода, учитывающего взаимосвязь между материалом труб, режимными параметрами, геометрией змеевика и составом сырья. Комбинация технологий защитных покрытий с оптимизированными трехмерными геометриями и интеллектуальным управлением режимными параметрами на основе CFD-моделирования представляет собой наиболее перспективное направление для увеличения межремонтного пробега печей пиролиза.

Использованные источники:

1. Symoens S.H., Olahova N., Muñoz Gandarillas A.E., et al. State-of-the-art of Coke Formation during Steam Cracking: Anti-Coking Surface Technologies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, Vol. 57, No. 48, pp. 16117–16136.
2. Mohamadzadeh Shirazi H., Vargette L.D.S., Bellos G., et al. Coke Formation in Steam Cracking Reactors: Deciphering the Impact of Aromatic Compounds and Temperature on Fouling Dynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024.
3. Mohamadzadeh Shirazi H., et al. Effect of Feedstock Composition and Operational Temperature on Coke Formation during Steam Cracking Reactions. *AIChE Spring Meeting*, March 2024.
4. Aymans B., Jakobi D. Evolution of Coking Mechanisms in Aging Ethane Steam Cracking Coils: From Radical to Catalytic Coking. *AIChE Spring Meeting*, 2025.
5. Van Geem K.M., Pyl S., Marin G.B., Zhou Z. Effect of Operating Conditions and Feedstock Composition on Run Length of Steam Cracking Coils. *AIChE Spring Meeting*, 2009.
6. Bukhovko M.P. Anticoking Performance of Electrodeposited Mn/MnO Surface Coating on Fe–Ni–Cr Alloy during Steam Cracking / M. P. Bukhovko, L. Yang, L. Li, A. Malek, R. J. Davis, P. K. Agrawal, C. W. Jones // *ACS Engineering Au.* — 2021. — Vol. 1, No. 1. — P. 73–84. — DOI: 10.1021/acsengineeringau.1c00005.
7. Zhou J. Anti-coking property of the SiO₂/S coating during light naphtha steam cracking in a pilot plant setup / J. Zhou, Z. Wang, X. Luan, H. Xu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* — 2011. — Vol. 90, No. 1. — P. 7–12. — DOI: 10.1016/j.jaap.2010.09.011.

8. Van Cauwenberge D.J. Computational Fluid Dynamic Design of Steam Cracking Reactors: Simulation of Dynamic Coke Growth / D.J. Van Cauwenberge, P. Plehiers, A.J. Vervust, et al. // AIChE Spring Meeting, 2016.
9. Wang J. Anti-coking property of the SiO₂/S coating during light naphtha steam cracking in a pilot plant setup / J. Wang, et al. // Surface and Coatings Technology. — 2010. — (дополнительные данные отсутствуют).
10. Zhang Z. Anti-coking performance of Al/Si/Cr/Ce ceramic coating during naphtha steam cracking applied on Cr25Ni35Nb alloy / Z. Zhang, et al. // Chemical Engineering Research and Design. — 2023.