

c_p — výchoďková koncentraci sledovaného ionu v roztoku [mg l⁻¹]
 DSO — diferenciální scanning kalorimetria
 ESM — elektronový scanning mikroskop
 I — ionová síla roztoku [mmol l⁻¹]
 K — rychlostní konstanta
 M²⁺ — dvojmocný kation kovu
 n — koncentraci eluvovaných ionů NH₄⁺ při reakci 2. pořadíku [mmol l⁻¹]
 n₀ — vyjádření koncentraci eluvovaných ionů NH₄⁺ při reakci 2. pořadíku [mmol l⁻¹]
 α — stupeň výměny ionů

Literatúra

1. Petersen R.: *Env. Sci. Technol.* 16, 8, 443 (1982). — 2. Horvátová E.: *Přímá práce k aspir. místu (1981)*. — 3. Pitter P.: *Hydrochemie*, SNTL, Praha 1981. — 4. Mudrack K.: 15. Besencner Tagung vom 10. 3. — 12. 3. 1982 (1982). — 5. Horvátová E., Kuchařák Š.: *Vod. hosp.* 1, 8 (1987). — 6. Kozáček J.: *Sloveso 84*, 12 (1984). — 7. Blanchard G., Maunay M., Martin G.: *Water Res.* 18, 12, 1501 (1984). — 8. Zvátá M.: *Diplomová práce (1986)*. — 9. Seherman J. D.: *Ion exchange separations with molecular sieve zeolites*. 83rd Nat. Meet. Amer. Inst. Chem. Eng., Houston, Texas, 29.—24. 3. 1977.

Izokonverzní faktory pyrolýzy

Jan Bartoň,

Chemopetrof, k. ú. o. Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem

665 642

Redakci došlo 20. 10. 1987

V práci je navržen způsob výpočtu izokonverzních faktorů pyrolýzy jako hodnoty charakterizující citlivost změny konverze pyrolýzy na změnu parametrů pyrolýzní reakce. U průmyslové pyrolýzní pece jsou rozhodujícími parametry ovlivňujícími konverzi pyrolýzovaného suroviny a selektivitu reakce poměr hmotnostních průtoků procesní páry k uhlovodíkem, teplota na výstupu z trubky pyrolýzní pece a nástřík uhlovodíků do pyrolýzní pece.

Úvod

V předložené práci je navrženo stanovení izokonverzních faktorů pyrolýzy (IFP), které umožňují rychle zjistit požadované změny parametrů pyrolýzní reakce pro zachování stejné konverze pyrolýzovaných uhlovodíků, a tím i selektivitu reakce. Využitím hodnot IFP v praxi se může dosáhnout energetických úspor při pyrolýze i zvýšení výtěžků žádaných produktů pyrolýzy.

Rozbor problému

Definujeme konverzi benzínu x vztahem

$$x = (m_1 - m_0) / m_1 \quad (1)$$

Výtěžek žádaného produktu y_j se vypočte ze vztahu

$$y_j = m_j S_j \quad (2)$$

kde

$$S_j = x_j / \sum_j x_j \quad (3)$$

Selektivita pyrolýzy S_j závisí podle práce¹⁾ zejména na stupni konverze benzínu x a podle práce²⁾ navíc i na parciálním tlaku uhlovodíků ve směsi s procesní párou a na celkovém tlaku směsi při pyrolýze. Práce²⁾ také uvádí, že při popisu kinetiky pyrolýzy uhlovodíkové směsi vyhovuje předpoklad reakce prvního řádu.

Pyrolýza probíhá v trubkovém reaktoru, podél jehož délky se mění teplota a tlak reakce. Definujeme, jako ekvivalentní objem (trubek) reaktoru V_R , který odpovídá skutečnému objemu trubkového reaktoru V_0 , tzv. předpokladu konstantní teploty a konstantního tlaku v trubce, a to střední hodnoty tlaku p_s a střední hodnoty teploty T v reálném trubkovém reaktoru o objemu V_0 . Pro reakci prvního řádu platí podle³⁾ pro V_R :

$$V_R = \int_{-j}^{V_0} \frac{p_0 T_R}{T p_R} \exp \left[\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) \right] dV \quad (4)$$

Numerická hodnota V_R závisí na p_R , T_R a E a na teplotním a tlakovém profilu v trubkovém reaktoru. Pro $p_t = p_R$ a $T = T_R$ platí $V_R = V_0$.

V práci²⁾ je ukázáno, že pro daný poměr benzínu a procesní páry a dané složení benzínu lze nalézt jedinou závislost konverze benzínu na poměru V_R/E (tzv. ekvivalentní časoprostorový parametr).

V průmyslové pyrolýzní peci lze průběh pyrolýzy ovlivňovat zejména

- teplotou na výstupu z pyrolýzní trubky pece (tzv. vláskost) T_{COT} ,
- hmotnostním poměrem průtoku procesní páry a uhlovodíků,
- změnou průtoku uhlovodíků do pece.

Změnou těchto tří technologických parametrů se mění teplotní a tlakový profil podél trubky pyrolýzní pece, doba zdržení reálné směsi v trubce, a tím i selektivita resp. konverze reakce. Práce²⁾ popisuje úspěšnou korelaci mezi výtěžkem produktů pyrolýzy y a teplotou na výstupu z trubky pyrolýzní pece T_{COT} , dobou zdržení reálné směsi v trubce Θ , parciálním tlakem uhlovodíků na výstupu z trubky P_{CUT} , výtěžkem methanu a tlakovou ztrátou v trubce Δp :

$$y = a + b T_{COT} + c \Theta + d P_{COT} + e y_{C_{2H_4}} + \frac{f}{\Delta p + g(y_{C_{2H_4}} - h)^2} \quad (5)$$

Měřením na průmyslových pyrolýzních pecích byly nalezeny regresní vztahy pro výpočet výtěžků produktů pyrolýzy⁴⁾. Pro výtěžek ethylenu $y_{C_2H_4}$ platí

$$y_{C_2H_4} = 182,57 - 0,52112 T_{COT} + 0,000388 T_{COT}^2 + 2,844 \cdot 10^{-2} m_1 + 4,77781 \Theta + 329,277 M \quad (6)$$

kde S/O je hmotnostní poměr procesní páry a uhlovodíků. Výtěžky ostatních produktů pyrolýzy se podle práce⁴⁾ počítají jako funkce výtěžků ethylenu, tj. předpokládá se, že selektivita pyrolýzy je výhradně funkcí konverze uhlovodíků na ethylen.

Izokonverzní faktory

Při průmyslové pyrolýze směsí uhlovodíků, jako je benzín, má značný význam stanovení citlivosti konverze benzínu na změnu technologických parametrů pyrolýzní pece. Předpokládáme, že konverze benzínu má rozhodující vliv na výtěžek produktů pyrolýzy. Vztah (4) nabízí zajímavou možnost stanovení izokonverzních

faktorů pyrolýzy jako veličin určujících, o kolik se musí změnit jeden parametr pyrolýzní pece při změně druhého parametru, jestliže zbylé parametry pyrolýzní pece zůstanou konstantní. Ze závislosti

$$x = f(V_{\text{R}}/F) \quad (7)$$

zřejmé plyne

$$V_{\text{R}}^{(1)}/F^{(1)} = V_{\text{R}}^{(2)}/F^{(2)} x = \text{konst} \quad (8)$$

kde indexy (1), (2) značí dva různé stavy v pyrolýzní peči, při nichž je však točelný ekvivalentní časoprostorový parametr V_{R}/F .

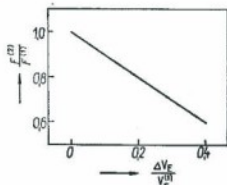
Vyvolá-li změna teplotního a tlakového profilu v trubce pyrolýzní pece změnu $V_{\text{R}}^{(1)}$ na $V_{\text{R}}^{(2)}$, přičemž

$$\Delta V_{\text{R}} = V_{\text{R}}^{(1)} - V_{\text{R}}^{(2)} \quad (9)$$

získáme dosazením z (9) do (8)

$$F^{(2)} = \left(1 - \frac{\Delta V_{\text{R}}}{V_{\text{R}}^{(1)}}\right) F^{(1)} \quad (10)$$

Ze vztahu (10) plyne, že změna ekvivalentního objemu reaktoru způsobená změnou teplotního a tlakového profilu musí být pro danou konverzi benzínu kompenzována změnou nástríku. Na obrázku 1 je znázorněna závislost poměru $F^{(2)}/F^{(1)}$ na $\Delta V_{\text{R}}/V_{\text{R}}^{(1)}$. Vztah (10)



Obr. 1. Závislost relativního nástríku do pece na změně relativního ekvivalentního objemu

může být interpretován jako proportionalita změny nástríku a změny ekvivalentního objemu reaktoru (pyrolýzní trubky). Snížíme-li např. nástrík benzínu na 70 % původní (počáteční) hodnoty, ekvivalentní objem reaktoru musí být snížen rovněž na 70 % původní hodnoty, aby se nezměnila konverze benzínu. Toho lze v praxi dosáhnout snížením teploty reakční směsi v trubce pyrolýzní pece nebo snížením celkového tlaku v trubce, anebo současnou změnou obou parametrů.

Definujeme IFP_{p} (izokonverzní faktor pyrolýzy za konstantního středního tlaku v trubce pyrolýzní pece), který určuje, jaká změna nástríku pyrolýzní pece kompenzuje změnu střední teploty v trubce o 1 °C ($\Delta T = 1$ °C):

$$IFP_{\text{p}} = |\Delta m_i / \Delta T| \quad (11)$$

Analogicky definujeme IFP_{T} (izokonverzní faktor pyrolýzy za konstantní střední teploty v trubce pyrolýzní pece), který vyjadřuje, jaká změna nástríku do pece kompenzuje změnu středního tlaku p_k v trubce o 10 kPa ($\Delta p_k = 10$ kPa):

$$IFP_{\text{T}} = |\Delta m_i / \Delta p_k| \quad (12)$$

Numerická hodnota IFP_{p} i IFP_{T} závisí i na teplotním a tlakovém profilu v trubce. Předpokládáme-li závislosti typické pro trubku průmyslové pyrolýzní pece s kapacitou 25 000 kg h⁻¹, obdržíme vztahy

$$p_k = a_0 - 8,98 \cdot 10^{-2} z - 1,605 \cdot 10^{-2} z^2 \quad (13)$$

$$a_0 = 0,288 \text{ až } 0,318$$

$$T = b_0 + 1016,382z - 1664,443z^2 + 895,481z^3 \quad (14)$$

$$b_0 = 843 \text{ až } 873$$

Volbou parametrů a_0 , b_0 lze volit hodnotu tlaku i teploty na vstupu i výstupu z trubky pyrolýzní pece. Pro $V_{\text{R}} = 5,64 \text{ m}^3$ a $M = 93,5 \text{ kg kmol}^{-1}$ lze počítat hodnoty V_{R}/F pro různé hodnoty a_0 , b_0 s využitím substituce $dV = V_{\text{R}} dz$.

V tabulce I je uveden výsledek výpočtu ekvivalentního časoprostorového parametru V_{R}/F . Tlakový profil byl počítán pomocí vztahu (13): $a_0 = 0,318$. Teplotní profil byl počítán podle (14) tak, aby teplota T_{COT} dosáhla požadované hodnoty uvedené v tabulce I. Aktivní energie v těchto výpočtech) šla $E = 220 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($p_k = 1073 \text{ kPa}$, $p_{\text{g}} = 0,1 \text{ MPa}$). Numerická integrace Gaussovým metodou byla provedena na počítači WANG 2200 MVP. Vícenásobnou lineární regresí pomocí standardního programu na počítači WANG 2200 MVP byl z dat v tabulce I získán vztah

$$V_{\text{R}}/F = -2055,59 - 5,7023 \cdot 10^{-3} m_i + 3,794 T_{\text{COT}} \quad (15)$$

$$r = 0,991,$$

Pro IFP_{p} platí

$$IFP_{\text{p}} (\Delta T = 1 \text{ °C}) = 2,794/5,7023 \cdot 10^{-3} = 489,9 \text{ kg h}^{-1}$$

neboť podle vztahu (14) $\Delta T = \Delta T_{\text{COT}}$.

Vypočtené hodnoty IFP pro různé teplotní a tlakové profily v trubce pyrolýzní pece jsou uvedeny v tabulce II, z níž vyplývá, že hodnoty IFP jsou málo závislé na středním tlakovém tlaku, resp. teplotě v trubce. Lze uvažovat $IFP_{\text{p}} (\Delta T = 1 \text{ °C}) \approx 490 \text{ kg h}^{-1}$, $IFP_{\text{T}} (\Delta p_k = 10 \text{ kPa}) \approx 900 \text{ kg h}^{-1}$. Z takto pojetého konceptu pyrolýzy uhlovdíkové směsi vyplývá nezávislost hodnot IFP na poměru S/O , tj. stejné hodnoty konverze uhlovdíkové směsi pro dané poměry S/O lze dosáhnout s využitím jiné hodnoty IFP . Protože však selektivita pyrolýzy podle prací^{2,3)} mírně závisí na parciálním tlaku uhlovdíků ve směsi s procesní párou, mění se se změnou S/O nejen konverze uhlovdíků nastříkovaných do pyrolýzní pece, ale i selektivita procesu.

Tabulka I

Výsledky výpočtu ekvivalentní časoprostorové souřadnice V_{R}/F

m_i (kg h ⁻¹)	T_{COT} (°C)	V_{R}/F (m ³ s kmol ⁻¹)
25 000	840	146,8
25 000	830	117,3
25 000	820	93,4
25 000	810	73,9
22 000	840	166,8
22 000	830	133,3
22 000	820	106,1
22 000	810	84,1
19 000	840	193,1
19 000	830	154,4
19 000	820	122,9
19 000	810	97,4

Tabulka II

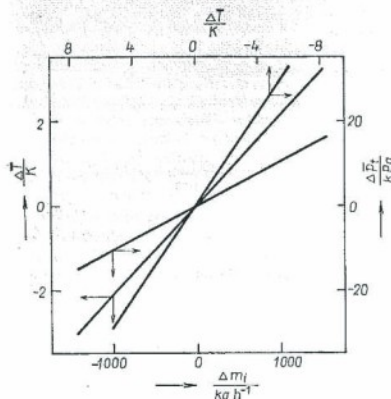
Hodnoty IFP pro průmyslovou pyrolýzní pec

přítlač 1	V_{R}/F (m ³ mol ⁻¹)	a_0 (MPa)	b_0 (K)	$IFP_{\text{p}} (\Delta T = 1 \text{ °C})$ (kg h ⁻¹)	$IFP_{\text{T}} (\Delta p_k = 10 \text{ kPa})$ (kg h ⁻¹)
1	220	0,318	835 - 865	489,9	—
2	250	0,318	835 - 865	556,1	—
3	220	0,288	835 - 865	491,4	—
4	220	0,288 - 0,318	865	—	864,2
5	220	0,288 - 0,318	835	—	932,7

Z faktorů IFP_p a IFP_T lze stanovit izokonverzní faktor pyrolýzy za konstantního prosazení IFP_m :

$$IFP_m (\Delta T = 1^\circ\text{C}) = IFP_p / IFP_T = 5,4 \text{ kPa} \quad (16)$$

Podle vztahu (16) lze při konstantním průtoku uhlovdíků do pyrolýzní pece dosáhnout stejné konverze pyrolýzní reakce uhlovdíkové směsi při poklese střední teploty reakční směsi o 1°C , jestliže zvýšíme celkový střední tlak v trubce pyrolýzní pece o 5,4 kPa.



Obr. 2. Souvislost mezi změnou střední teploty ΔT , středního tlaku Δp_1 a nástřiku uhlovdíků Δm_1 pro stejnou konverzi uhlovdíků v pyrolýzní peči

Na obrázku 2 jsou vyneseny izokonverzní křivky pro pyrolýzu uhlovdíkové směsi, z nichž lze odečíst, jak jednotlivou změnu provozních parametrů kompenzovat změnou dalšího parametru tak, aby se nezměnila konverze uhlovdíků při pyrolýze. Zvýšení nástřiku uhlovdíků může být kompenzováno buď zvýšením teploty, nebo zvýšením tlaku v trubce; zvýšení tlaku lze kompenzovat snížením teploty, nebo zvýšením průtoku; zvýšení teploty je možné kompenzovat zvýšením průtoku uhlovdíků, nebo snížením tlaku.

V reálné pyrolýzní peči nelze dosáhnout zcela nezávislého nastavení střední teploty a středního tlaku pyrolýzy. Změnou nástřiku uhlovdíků do pyrolýzní pece se změní střední tlak i teplota. Pro požadovanou změnu střední teploty v trubce platí

$$\Delta T = \Delta m_1 / IFP_p - \Delta p_1 / IFP_m \quad (17)$$

a odtud plyne

$$\Delta p_1 = \Delta m_1 / IFP_T - IFP_m \Delta T \quad (18)$$

IFP a energetická náročnost pyrolýzy

Pro spotřebu tepla na pyrolýzu uhlovdíkové směsi (index δ) v prostředí procesní páry (index S) platí

$$\Delta Q = m_1 [c_{p,\delta} (T_{COR} - T_\delta) + H_\delta + H_v + S/O (T_{COR} - T_S) c_{p,S}] \quad (19)$$

Za předpokladu, že selektivita pyrolýzy je dána konverzí uhlovdíků při pyrolýze, platí pro stejnou konverzi $H_\delta = \text{konst.}$. Změna teploty T_{COR} o ΔT_{COR} ovlivní spotřebu energie na jednotku nástřiku uhlovdíků o hodnotu

$$\Delta Q / m_1 = \Delta T_{COR} (c_{p,\delta} + S/O c_{p,S}) \quad (20)$$

Ze teploty ΔT_{COR} pro stejnou konverzi uhlovdíků do-

zajeme ΔT za předpokladu, že změna střední teploty v trubce je totožná se změnou teploty na výstupu z trubky pece T_{COR} :

$$-\Delta T = \Delta p_1 / IFP_m \quad (21)$$

$$\Delta T = \Delta m_1 / IFP_p \quad (22)$$

Uvažujme $c_{p,\delta} = 3,97 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $c_{p,S} = 2,3 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ pro interval teplot 820 až 830 $^\circ\text{C}$, hodnota $c_{p,\delta}$ je aproximovaná hodnotou pro heptan⁵⁾, hodnota pro páru je odečtena z tabulek⁶⁾. Při změně teploty T_{COR} o 1°C podle vztahu (20) je změna spotřeby tepla na 1 kg nástřiku uhlovdíků při $S/O = 0,5$

$$\frac{\Delta Q}{m_1 \Delta T_{COR}} = 5,12 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (23)$$

Na obrázku 3 je znázorněna závislost $\Delta Q / m_1$ na změně tlaku Δp_1 a změně průtoku uhlovdíků do pyrolýzy Δm_1 při stejné konverzi uhlovdíků podle vztahů (21) až (22). Z obrázku 3 je patrné, že snížení tlaku p_1 vede ke zvýšení spotřeby energie (křivka 1), snížení prosazení pece za konstantního středního tlaku v trubce (křivka 2) vede k úspoře energie při stejné konverzi uhlovdíků.

Vliv zakoksování trubky pyrolýzní pece na konverzi uhlovdíků

V zakoksováných trubkách, které mají vlivem kokosu usazeného na jejich vnitřních stěnách menší využitelný průřez pro průtok reakční směsi, se změna průtoku Δm_1 promítá do změny tlaku Δp_1 jiným způsobem než u trubek bez úsad.

Podle práce⁷⁾ platí $\Delta p_1 / l = e_{dis}$ (24)

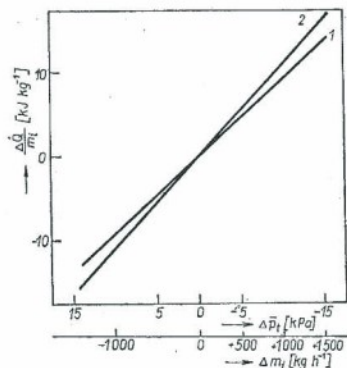
Pro turbulentní proudění je vztah pro hodnotu měrné ztráty e_{dis}

$$e_{dis} = \lambda \frac{1}{D} \frac{v^3}{2} \quad (25)$$

přičemž λ je tzv. součinitel tření. Protože

$$v = \frac{V}{S} = 4V / \pi D^2 \quad (26)$$

dosáváme po dosazení rov. (26) do (25) a (24)



Obr. 3. Vliv změny nástřiku uhlovdíků Δm_1 a změny středního tlaku v trubce Δp_1 na změnu relativní spotřeby tepla na jednotku nástřiku uhlovdíků

1 - konstantní průtok uhlovdíků, 2 - změna průtoku při konstantním tlaku

$$\frac{\Delta p}{\rho} = \frac{\lambda}{D^5} \frac{4V^3}{\pi} \quad (27)$$

Vztahy (24) až (27) platí pro nestlačitelnou tekutinu. Jejich aplikace na proudění v trubce je proto nevhodná pro případy výpočtu tlakové ztráty v trubce (ρ i V závisí na souřadnici z). Vztah (27) použijeme pro odhad změny tlakové ztráty Δp v trubce vlivem zakoksování vnitřního povrchu trubek za předpokladu, že profil objemové rychlosti a hustoty média proudícího trubkou na z je konstantní a vrstva koksu je rovnoměrně rozložena podél délkové souřadnice z . Pro $\lambda = \text{konst}$ potom platí

$$\frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} = \frac{D_1^5}{D_2^5} \quad (28)$$

přičemž index 1 značí čistou trubku, index 2 trubku zakoksovanou. Změnu tlakové ztráty v zakoksované trubce lze odhadnout jako násobek tlakové ztráty v čisté trubce pro různé podmínky D_2/D_1 . Výsledky výpočtu shrnuje tabulka III; je z ní patrné, že snížil-li se vnitřní průměr vlivem koksu o 6 %, vzroste tlaková ztráta o 36 %. Pro daný výstupní tlak v trubce je tudíž v zakoksované trubce při stejnému prosazení a stejném teplotním profilu větší střední hodnota tlaku p . Z hlediska konverze uhlovlodíků je tento jev více či méně eliminován snížením ekvivalentního objemu reaktoru (resp. parametru V_{eff}/F), jak rovněž plyne z tabulky III. Tímto rozбором se ukazuje teoretická odůvodněnost vztahu (5) pro výpočet výtěžků produktů pyrolýzy. Vztahy typu (6) mohou v důsledku výše uvedených vlivů zcela selhat (pro stejný poměr S/O a stejnou teplotu T_{COT} může být na výstupu jiná konverze uhlovlodíků, a tím i jiná výtěžnost produktů pyrolýzy).

Tabulka III

Vliv zanesení trubky pyrolýzní peci na tlakovou ztrátu Δp a na parametru V_{eff}/F

D_2/D_1 a)	$\frac{\Delta p_1}{k \Delta p_2}$ b)	$\frac{(V_{\text{eff}}/F)_2}{k(V_{\text{eff}}/F)_1}$ b)
1	1	1
0,98	1,19	0,96
0,96	1,32	0,92
0,94	1,36	0,88

a) indexem 1 jsou značeny hodnoty u čisté trubky, indexem 2 hodnoty u zakoksované trubky

b) ve sloupci jsou uvedeny hodnoty k , kterými je nutno vynásobit hodnoty Δp_1 a $(V_{\text{eff}}/F)_1$ u čisté trubky

Praktická část

Měření v pyrolýzní peci

V pyrolýzních pecích byl pyrolýzován benzín se střední molární hmotností $M = 93,5 \text{ kg kmol}^{-1}$ zjištěnou na základě chromatografické analýzy. Prosazení pecí m_1 činilo $19\,200$ až $24\,000 \text{ kg h}^{-1}$, poměr S/O byl udržován na hodnotě $0,7$, výstupní teplota reakční směsi T_{COT} se měnila v rozsahu 810 až $840 \text{ }^\circ\text{C}$. Měření probíhalo ve dvou pecích. Pro stanovení konverze benzínu byl použit selektivní koeficient poměru molárních koncentrací ethylenu k propylenu (C_2/C_3) v pyrolýzním plynu opouštějícím trubku pyrolýzní peci. Dané hodnotě C_2/C_3 teoreticky odpovídá jediná hodnota konverze benzínu. Z dvanácti experimentů provedených v peci A bylo regresí získáno

$$\frac{C_2}{C_3} = c_1 - c_2(C_{\text{eff}}/C_1) \quad (29)$$

$$r = 0,990$$

Z dvanácti experimentů v peci B byl regresí získán vztah

$$\frac{C_2}{C_3} = 1,02 c_1 - c_2(C_{\text{eff}}/C_1) \quad (30)$$

$$r = 0,991$$

kde C_2/C_3 je selektivní koeficient koncentrace propylenu k methánu v pyrolýzním plynu. Ze vztahů (29) a (30) lze vyvodit závěr, že poměru C_2/C_3 odpovídá jediná hodnota poměru C_2/C_3 . Malá diference mezi vztahy (29) a (30) je dána zřejmě chybou měření. Benzín pyrolýzovaný v pecích A a B měl v podstatě shodné složení, pokud jde o obsah parafinů, naftěných a aromátů.

Lineární regresí byl získán pro poměr C_2/C_3 (konverze benzínu), průtok benzínu a T_{COT} v peci A:

$$\frac{C_2}{C_3} = d_1 - d_2 m_1 + d_3 T_{\text{COT}} \quad (31)$$

$$r = 0,980$$

a v peci B:

$$\frac{C_2}{C_3} = 1,12 d_1 - 1,68 d_2 m_1 + 0,92 d_3 T_{\text{COT}} \quad (32)$$

$$r = 0,977$$

Ze vztahů (31) a (32) byla určena hodnota IFP pro konstantní poměr C_2/C_3 (konverzi) z provozních měření. U peci A činí IFP_A ($\Delta T = 1 \text{ }^\circ\text{C}$) = $d_1/d_3 = 564 \text{ kg}$, u peci B 1029 kg h^{-1} . Protože v reálné pyrolýzní peci nebylo možné měřením ověřit celkový střední tlak v trubce, je možné z výsledků stanovení IFP , v průmyslových pecích usuzovat na hodnotu celkového středního tlaku v trubkách pouze přibližně. Zatímco u peci A se zdá, že tato hodnota se v průběhu měření nemění, došlo u peci B pravděpodobně s poklesem prosazení o 1000 kg h^{-1} k mírnému poklesu středního tlaku asi o 5 kPa . Dosadíme-li do vztahu (22) teoreticky vypočtené hodnoty IFP , a IFP_m pro daný případ [$\text{IFP}_m(\Delta T = 1 \text{ }^\circ\text{C}) = 490 \text{ kg}$ a $\text{IFP}_m(\Delta T = 1 \text{ }^\circ\text{C}) = 5,4 \text{ kPa}$], obdržíme pro ΔT :

$$\Delta T = -1000/490 + 5/5,4 = -1,11 \text{ }^\circ\text{C} \quad (33)$$

tj. při poklesu prosazení o 1000 kg h^{-1} a současném poklesu středního tlaku v trubkách pyrolýzní peci o 5 kPa je pro stejnou konverzi benzínu nutné snížit střední teplotu v trubce pouze o asi $1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Změna teploty T_{COT} však nemusí odpovídat změně střední teploty ve vláscene. Proto lze rozdíly mezi teoreticky vypočtenou hodnotou IFP_p a hodnotou IFP_m rovnou ze vztahů (31) a (32) vysvětlovat i tímto vlivem. V každém případě se však ukazuje, že přenos dat mezi jednotlivými pecemi pomocí korelací typu (31), (32) může selhat. Tím více vyniká nutnost korelovat výtěžky produktů pyrolýzy vztahy typu (5), v nichž vystupují veličiny, které lze ve vztahu k pyrolýzní reakci označit jako primární.

Závěr

Stanovení izokonverzních faktorů pyrolýzy má význam pro pochopení souvislosti mezi rozhodujícími parametry ovlivňujícími pyrolýzní reakci. Jestliže je pyrolýzní jednotka provozována s jistými požadavky na konverzi (a tím selektivitu) reakce, a to buď z hlediska požadované plánované produkce olefinů, nebo z hlediska optimalizace provozních podmínek včetně energetických nároků na pyrolýzu, je žádoucí dané konverze uhlovlodíků (benzínu), a tím i selektivitu reakce při daném složení benzínu dosahovat i při

změně prosazení pece. Tyto změny mohou být jednak vyvolány vlivem návaznosti ethylenové jednotky na rafinérské provozy, jednak vznikají v důsledku od-
ksování trubek pece a oprav pece, čímž se mění
užitelný počet pecí pro pyrolyzu daného množství
uhlovodíkové suroviny.

Na příkladu průmyslových pyrolyzních pecí bylo
ukázáno, že je teoreticky nesprávné vytvářet výtěž-
kové modely pece na základě běžně měřených para-
metrů pece, jako T_{Opr} , S/O apod. Aplikace teoreticky
odůvodněných výtěžkových modelů typu vztahu (5)
však může narážet na potíže, protože v provozních
podmínkách nemusí být všechny hodnoty, požadované
pro tyto vztahy, měřeny. V reálné pyrolyzní peci
může být proto použito modelů výtěžků pyrolyzy
typu (31), (32) odpovídajících. Je však nutné mít stále
na paměti nepřesnosti při přenosu těchto vztahů mezi
jednotlivými pecemi a regresní koeficienty vztahů
(31), (32) je nutné průběžně aktualizovat na okamžitý
stav pyrolyzní pece.

Seznam symbolů

$a_0, a, b_0, b, c, c_1, c_2, d, d_1, d_2, d_3, e, f, g, h$	— regresní koeficienty
c_p	— střední měrná teplotná kapacita ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
D	— průměr pyrolyzní trubky (m)
E	— aktivizační energie (kJ mol^{-1})
c_{lin}	— měrná ztráta mechanické energie v pyrolyzní trubce
F	— nástřik uhlovodíků do pyrolyzní pece (kmol s^{-1})
H_v	— výparné teplo (kJ kg^{-1})
H_r	— reakční teplota (kJ kg^{-1})
IFP	— izokonverzní faktor pyrolyzy
l	— délka pyrolyzní trubky (m)
M	— střední molární hmotnost směsi pyrolyzovaných uhlo- vodíků (kg kmol^{-1})
m	— hmotnostní průtok uhlovodíků (kg h^{-1})
p	— tlak (MPa)
p	— parciální tlak (MPa)
Δp	— tlaková ztráta (MPa)
Δp_t	— změna středního tlaku v trubce pyrolyzní pece (kPa)

Q	— tok tepla (kJ h^{-1})
R	— plynová konstanta ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
r	— korelační koeficient lineární regrese
s	— standardní chyba odhadu závisle proměnné v lineární regresi
S/O	— poměr hmotnosti procesní páry k uhlovodíkům (kg kg^{-1})
S	— průřez trubky pyrolyzní pece (m^2)
S_j	— selektivita pyrolyzy vzhledem k produktu j
T	— teplota (K, resp. $^{\circ}\text{C}$)
ΔT	— změna střední teploty v trubce pyrolyzní pece ($^{\circ}\text{C}$)
V	— objemový průtok reakční směsi trubkou pyrolyzní pece ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
V_E	— ekvivalentní objem trubek pyrolyzní pece (m^3)
V_0	— celkový objem trubek pyrolyzní pece (m^3)
v	— střední rychlost proudění v trubce (m s^{-1})
w	— konverze
y	— výtěžek produktu pyrolyzy
z	— bezrozměrná délková souřadnice trubky
λ	— součinitel tření
ρ	— hustota reakční směsi (kg m^{-3})
θ	— doba zdržení reakční směsi v trubce (s)

číslice

CH ₄	— vztaženo k metanu
COT	— vztaženo k reakční směsi na výstupu z pyrolyzní trubky
i	— vstup
j	— j -ý produkt
o	— výstup
R	— referenční hodnota
t	— vztaženo k trubce

Literatura

- Horák J., Jiráček F., Lazarek A.: Chem. prům. 39, 385 (1980). — 2. VanDamme P. S., Proment G. F., Balhasar W. B.; Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 20, 366 (1981). — 3. Ruckaert M. J., Martens X. M., Desruaants J.; Comp. Chem. Eng. 2, 93 (1978). — 4. Kazmin S. T., Kozlov I. A., Kudrjašov V. P., Koper-
nickij J., Golik A.: *Automatizirovanaja sistema upravlenija kuznecnošaržnyh proizvodstvom etilena*, Chímia, Moskva 1986. — 5. Vargaftik N. B.: *Spravočnik po termodinamické svojstvama gazov i žižkovej*, Nauka, Moskva 1972. — 6. Hivkin S. L., Alexandrov A. A.: *Termodinamické svojstva vodí i vodípného para*, Spra-
vočnik, Žuravskomizdat, Moskva 1984. — 7. Mlka V.: *Základy chemického inženýrství*, str. 135, SNTL/ALFA, Praha 1977.

Polarografie chinolinu a některých jeho derivátů

Viktor Mejstřík, Libuše Držková, Zdeněk Šágrer, Jitřina Pecková, František Krampera,
Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice-Rybitví

Redakce došlo 24. 10. 1987

547.831
543.253

Práce krátce shrnuje možnosti analýzy chinolinu
a některých jeho derivátů. Experimentální část je
věnována polarografickému chování těchto látek při
technické diferenciální pulsní polarografii se zamě-
řením na analýzu nízkých koncentrací.

Úvod

Jednou z hojně používaných sloučenin v chemickém
průmyslu i v laboratoři (komplexotvorné činidlo) je
chinolin a jeho deriváty. Řadu let je známo, že jde
o látky s biologickým působením, které mohou být
mytotoxickým jedem¹⁾, nebo jsou slabě škodlivé pro
kůži. Značně škodlivé jsou pro oči, protože způsobují
změny oční čočky a degenerativní změny sítnice. Bylo
zjištěno, že mají i účinky mutagenní (důkaz byl po-

dán Amesovým testem), pozitivní výsledek byl získán
i v pokusech na vyvolání bodových mutací u saveň^{2,3)}.
V organismu je látka oxidována na 3'-hydrochinolin,
2,6-dihydroxychinolin a 5,6-dihydroxychinolin, v já-
trech se pak mění na 2,3-chinolin-oxiran, který má
karcinogenní účinky zjištěné v pokusech u myši
a potkanů⁴⁻⁶⁾. Dále bylo zjištěno, že je též teratogenní
pro embrya některých živočichů⁷⁾. Podobné vlastnosti
má celá řada látek chinolinové struktury^{8,9)}.

Rozbor problému

Z uvedených skutečností, stejně jako z výrobních
důvodů, plyne nutnost stanovovat velmi malé kon-
centrace chinolinu a jeho derivátů v různých materiá-
lech. K tomuto účelu byla vypracována řada metod