

Komplexní zpracování dat z pyrolýzy uhlovodíkové směsi

Jan Bartoň, Luděk Mašek,

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

Jaromír Lederer,

Chemopetrol, k. p. CHZ ČSSP, Výzkumný ústav pro chemické využití uhlovlodíků, Lítavínov

665.64
665.63

Redakce došlo 8. 6. 1988

V práci je uveden postup při komplexním zpracování dat získaných rozбором směsi kapalných uhlovlodíků pro pyrolýzu a reakční směsi z pyrolýzního reaktoru. Reakční směs z pyrolýzy v množství asi 1 kg za hodinu prochází odběrovým zařízením, v němž kondenzují některé složky reakční směsi za atmosférického tlaku a teploty kolem 5 °C. Množství nezkondenzované složky se měří plynovými hodinami. Výsledky analýz spolu s podmínkami v pyrolýzní peci jsou vstupními údaji programu, který počítá mimo jiné složení reakční směsi, konverzi reakce, reakční teplo a dobu zdržení reakční směsi v pyrolýzním reaktoru.

Úvod

Pyrolýza, tepelné štěpení, je jedním z důležitých endotermních procesů chemické výroby. Pyrolýzou směsi uhlovlodíků, nejčastěji benzínů, se vyrábějí základní petrochemické produkty, tj. ethylen, propylen, frakce C4 a benzen.

Proces tepelného štěpení probíhá v pyrolýzních pecích a je vysoce energeticky náročný. Studium vlivu provozních parametrů pecí na selektivitu a konverzi pyrolýzy a optimalizace provozu pece s ohledem na spotřebu energie a surovin může přinést značné ekonomické úspory.

Práce si klade za cíl seznámit čtenáře s komplexním zpracováním dat získaných rozбором vstupní suroviny a reakčních produktů z pyrolýzy.

Pokusná část

Vzorky produktů pyrolýzy se odebírají z pece zařízením, jehož podrobný popis a funkce uvádí např. práce¹.

Z potrubí 1 na výstupu z pece (obr. 1) je vedena reakční směs (pyrolýzní plyn obsahující procesní páru, uhlovlodíky vzniklé reakcí a malý zbytek nezreagované suroviny) s teplotou asi 400 °C do chladiče 2. V něm se pyrolýzní plyn ochladí chladičím médiem na teplotu asi 50 °C. Zároveň zde zkondenzují uhlovlodíky s vyšším bodem varu a voda, směs uhlovlodíků a vody (pyrolýzní kapalina) je jímána v nádobě 3. Plynná fáze se dále dochlazuje v chladičích 4 na teplotu asi 5 °C, přičemž zkondenzuje ještě malý podíl pyrolýzní kapaliny, který je jímán v nádobě 5. Průtok nezkondenzovaných uhlovlodíků (převážně C₂ až C₄) se měří plynovými hodinami 6. Před těmito hodinami je místo pro odběr vzorků plynu 7. Ten je analyzován na plynovém chromatografu. Pyrolýzní kapalina z nádob 3 a 5 je rozdělena na vodu a uhlovlodíkovou frakci. Uhlovlodíková frakce je destilací rozdělena na tzv. pyrolýzní benzen (destilát do 200 °C za atmosférického tlaku) a pyrolýzní olej (destilační zbytek). Pyrolýzní benzen je rovněž chromatograficky analyzován.

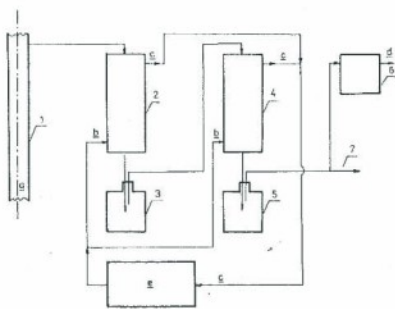
Kromě údajů získaných z odběrového zařízení a analýzy odebraných vzorků jsou další údaje o podmínkách pyrolýzy na průmyslové peci získávány z měřených údajů na pyrolýzní peci.

V tabulce I jsou shrnuty všechny údaje důležité pro definovaný popis pyrolýzy, které jsou získány z měření na pyrolýzní peci a pomocí odběrového zařízení.

Výpočet parametrů pyrolýzy z analýzy suroviny a reakční směsi

Z materiálové bilance kolem odběrového zařízení lze vyhodnotit výtěžky jednotlivých produktů pyrolýzy, a to z množství nezkondenzovaných uhlovlodíků m_p , protékých plynovými hodinami a z hmotnosti pyrolýzního benzínu m_b a oleje m_o zachyceného v odběrovém zařízení. Z těchto hodnot lze určit hmotnostní zlomky nezkondenzovaných uhlovlodíků x_p , pyrolýzního benzínu x_b a pyrolýzního oleje x_o v produktech pyrolýzy

$$x_p = \frac{m_p}{m_p + m_b + m_o} \quad (1)$$



Obr. 1. Schéma odběrového zařízení

a - reakční směs z pyrolýzy; b - chladič médium, vstup; c - chladič médium, výstup; d - nezkondenzované plyny, výstup do atmosféry; e - chladič agregát

Tabulka I
Vstupní údaje charakterizující pyrolyzní reakci

a) získáno z odběrového zařízení	
m_b	— hmotnost pyrolyzního benzínu ze vzorku z odběrového zařízení 0,185 kg
m_a	— hmotnost pyrolyzního oleje 0,05 kg
m_v	— hmotnost oddělené vody ze vzorku pyrolyzní kapaliny 0,801 kg
p	— tlak plynu v místě 6 100 kPa
T_p	— teplota plynu v místě 6 4 °C
V_p	— objem plynu změřený v místě 7 (obr. 1) 0,974 m ³
b) získáno měření na pyrolyzní peci	
F_{uhl}	— prosazení uhlovodíků trubkou pyrolyzní pece 4 000 kg h ⁻¹
S/O	— poměr hmotnostních průtoků procesní páry k uhlovodíkům v trubce pyrolyzní pece 0,62
T_o	— teplota reakční směsi na výstupu z trubky pyrolyzní pece 825 °C
T_i	— teplota směsi uhlovodíků a procesní páry na vstupu do trubky pyrolyzní pece 520 °C
V_r	— objem pyrolyzního reaktoru 0,95 m ³
P_o	— tlak reakční směsi na výstupu z trubky pyrolyzní pece 200 kPa
ΔP	— tlaková ztráta v trubce pyrolyzní pece 60 kPa
c) hodnoty získané z chromatografické analýzy	
x_p	— vektor složení plynu odebraného v místě 9 (obr. 1)
x_b	— vektor složení pyrolyzního benzínu
x_a	— vektor složení výchozí suroviny (primárního benzínu)

$$x_b = \frac{m_b}{m_p + m_b + m_o} \quad (2)$$

$$x_o = \frac{m_o}{m_p + m_b + m_o} \quad (3)$$

Hmotnost uhlovodíků m_p nezkondenzovaných v odběrovém zařízení lze stanovit ze změřeného objemu plynu V_p a uvažováním korekce na obsah vodní páry v plynu:

$$m_p = \frac{(p - p_v)V_p}{R(T_p + 273,15)} M_p' \quad (4)$$

Tenzi vodních par v závislosti na teplotě lze určit např. podle Vukaloviče²:

$$\log p_v = 1,41966 \cdot 10^{-2} - 3,142305 [10^3 / (T_p + 273,15) - 10^3 / 373,15] + 8,2 \log [373,15 / (T_p + 273,15)] - 2,4804 \cdot 10^{-3} [100 - (T_p - 273,15)] + \log (98,0665) \quad (5)$$

Střední molekulová hmotnost plynné fáze nezkondenzovatelné v odběrovém zařízení M_p' je určena v chromatografické analýze této fáze (x_p).

Z hmotností z kondenzované vody, pyrolyzního benzínu, oleje a plynu prošlého plynovými hodinami lze vypočítat poměr hmotnosti vody a uhlovodíků S/O a tento vypočtený poměr porovnat s údajem nastaveným na pyrolyzní peci.

$$(S/O)_{odber} = \frac{m_v + \frac{p_v V_p}{R(T_p + 273,15)} M_v}{m_p + m_b + m_o} \quad (6)$$

Střední molekulová hmotnost produktů pyrolyzní reakce M_{pr}' (včetně nezreagovaných uhlovodíků pyrolyzované suroviny) je určena z chromatografické

analýzy (x_p, x_b) a odhadem střední molekulové hmotnosti oleje zachyceného odběrovým zařízením, který se chromatograficky neanalyzuje. Vzhledem k tomu, že množství oleje z pyrolyzy benzínu je malé (3 až 5 % hmot. na produkty pyrolyzy), je chyba způsobená tímto postupem zanedbatelná.

Střední molekulová hmotnost pyrolyzované suroviny M_{sur}' je stanovena z výsledků chromatografické analýzy (x_o). Vektor produktů pyrolyzy x_{pr} je stanoven z hodnot x_p, x_b a hmotností m_b, m_r a m_o .

Expanzní faktor, který vyjadřuje celkovou změnu molového čísla při pyrolyzní reakci, je určen poměrem

$$E = \frac{M_{pr}'}{M_{pr}} \quad (7)$$

Střední doba zdržení reakční směsi v trubce pyrolyzní pece t' se vypočte podle³) jako

$$t' = \frac{t_i - t_o}{\ln \frac{t_i}{t_o}} \quad (8)$$

kde pro t_i platí

$$t_i = \frac{V_r}{R} \frac{P_o + \Delta P}{\frac{F_{uhl}}{M_a' 3600} + \frac{F_{uhl} S/O}{18 3600}} (273,15 + T_i) \quad (9)$$

a pro t_o plyne

$$t_o = \frac{V_r}{R} \frac{P_o}{\left(\frac{F_{uhl} E}{M_a' 3600} + \frac{F_{uhl} S/O}{18 3600} \right)} (273,15 + T_o) \quad (10)$$

Reakční teplo pyrolyzy se vypočte

$$Q_r = x_{pr}' r_{pr} - x_a' r_a - c_p \Delta T \quad (11)$$

kde

$$c_p \Delta T = (c_{p,pr}' - c_{p,a}') (T_2 - T_1) \quad (12)$$

Spalná tepla produktů pyrolyzy zahrnutá ve vektoru spalných tepel produktů r_{pr} a spalná tepla látek v surovině pro pyrolyzu r_a jsou převzata z literatury^{4,5)}. V pyrolyzovaném benzínu bylo určeno skupinové složení alifatických uhlovodíků C₄ až C₉, obsah benzenu, toluenu a xylenů. Spalné teplo alifatických uhlovodíků v dané skupině bylo aproximováno hodnotou spalného tepla n-alkanu dané skupiny. Obdobně bylo postupováno v případě produktů pyrolyzy pro nearomatické uhlovodíky C₄ až C₉ (většinou monoclefyly), spalná tepla C₄ až C₄ uhlovodíků v produktech pyrolyzy odpovídají analýzou zjištěnému typu uhlovodíku. Obdobně bylo postupováno při výpočtu středního měrného tepla produktů pyrolyzy i pyrolyzované suroviny, přičemž zdrojem dat byla literatura^{6,7)}.

Výpočet konverze pyrolyzní reakce vychází z analýzy obsahu uhlovodíků v surovině a produktech pyrolyzy, o nichž lze z teoretického rozboru mechanismu pyrolyzy předpokládat, že nezvukají primárními ani sekundárními pyrolyzními reakcemi (viz práce⁸⁾). Bylo vybráno 10 uhlovodíků tohoto typu, a to n-hexan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, 2-methylpentan, 2-methylhexan, 3-methylpentan, 3-methylhexan, cyklohexan a methyleyklohexan. Konverze je vypočtena

Tabulka II

Výsledky chromatografické analýzy pyrolyzované suroviny (x_a)

uhlovdíky [% hmot.]		uhlovdíky [% hmot.]	
C ₄ ^{a)}	4,1	cyklohexan	4,03
C ₅ ^{a)}	10,59	benzen	2,1
C ₆ ^{a)}	23,77	toluen	2,87
C ₇ ^{a)}	25,96	xyleny	2,1
C ₈ ^{a)}	17,61		
C ₉ ^{a)}	6,22		

a) nearomátý

Tabulka III

Výsledky chromatografické analýzy plynu nezkondenzovaného v odběrovém zařízení (x_p) a pyrolyzého benzínu (x_b)

sloužka x_p	[% mol.]	sloužka x_b	[% hmot.]
vodík	15,2	C ₄ uhlovd.	0,31
propan	0,2	C ₅ uhlovd.	0,32
propylen	10,7	C ₆ nearomat.	2,33
n-butan	0,02	C ₇ nearomat.	4,34
1-buten + i-buten	1,2	C ₈ nearomat.	1,71
trans-2-buten	0,1	C ₉ nearomat.	5,74
cis-2-buten	0,2	benzen	32,27
1,3-butadien	2,2	toluen	27,42
methan	30,8	xyleny	7,74
C ₄ a C ₅		ethylbenzen	2,57
uhlovdíky	4,7	styren	8,22
ethylen	30,9	C ₉ -aromáty	7,01
ethan	3,5		

Tabulka IV

Obsah uhlovdíků pro výpočet konverze reakce v pyrolyzované surovině a v pyrolyzém benzínu

uhlovdík	surovina [% hmot.]	pyrolyzém benzín [% hmot.]
n-hexan	8,8	0,478
n-heptan	7,58	0,465
n-oktan	5,36	0,15
n-nonan	1,8	0
2-methylpentan	4,39	0,134
2-methylhexan	4,54	0
3-methylpentan	3,08	0
3-methylhexan	3,92	0
cyklohexan	3,57	0,886
methylcyklohexan	5,74	0,663

konverze molární 99,16 %, konverze hmotnostní 99,19 %

pro celkovou hmotnost, resp. počet molů výše uvedených látek v pyrolyzovaném benzínu a produktech pyrolýzy.

Výsledky a diskuse

Na pyrolyzní peci byl pyrolyzován benzín a reakční produkty byly v množství asi $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ odbírány při teplotě 450°C do odběrového zařízení podle obrázku 1. V tabulce I jsou uvedeny hodnoty získané odběrovým zařízením a měřením na pyrolyzní peci. Výsledky chromatografické analýzy pyrolyzované suroviny, nezkondenzovaných plynů a pyrolyzého benzínu jsou shrnuty v tabulkách II a III. V tabulce IV jsou shrnuty výsledky chromatografické analýzy pro 10 složek v pyrolyzované surovině a pyrolyzním benzínu pro výpočet konverze reakce. V tabulce V jsou uvedeny vypočtené hodnoty parametrů pyrolyzní reakce. Výpočet reakčního tepla vychází ze vztahů (11), (12) při teplotě $T_1 = 25^\circ\text{C}$, pro kterou jsou tabelovány hodnoty spalných tepel. Střední měrná tepla suroviny a produktů mají prakticky shodnou hodnotu, korekční člen ze vztahu (2) $c_p \Delta T$ by bylo tudíž možné zanedbat. Podobnost měrných tepel suroviny a produktů je způsobena podobnými termodynamickými vlastnostmi alifatických a olefinických uhlovdíků.

V tabulce VI jsou shrnuty hmotnostní zlomky nezkondenzovaných uhlovdíků, pyrolyzého benzínu a oleje v produktech, zjištěné pomocí odběrového zařízení, hodnota střední molekulové hmotnosti produktů a suroviny a poměr S/O zjištěný v odběrovém zařízení.

Při pyrolýze benzínu převládá v produktech reakce nezkondenzovatelný podíl při teplotě kolem 0°C s minimálním množstvím oleje. Expanzní faktor přesahuje hodnotu $E > 3$. V tabulce VII je uvedeno složení produktů pyrolýzy v hmotnostních procentech. Z tabulky VII je zřejmé, že methan, ethylen a propylen tvoří více než 50 % hmotnostní produkce pyrolýzy, mírně se zvyšuje obsah aromátů vůči obsahu aromátů v surovině a významné hmotnostní procento tvoří C₄ až C₆ uhlovdíky (asi 20 %).

Složení reakční směsi z pyrolýzy uvedená v tabulce VII se plně neshoduje s celkovými výtěžky pyrolýzy benzínu v ethylenové jednotce. Je to tím, že ethan obsažený v produktech pyrolýzy benzínu se obvykle recykluje a štěpí na ethylen. Kromě toho, moderní ethylenová jednotka obsahuje často proces katalytické hydrodealkylace alkylaromátů na benzen, v němž vznikají jako vedlejší produkty lehké uhlovdíkové plyny, které se rovněž vracejí do pyrolýzy jako zdroj ethyleny. Přepočtení celkových výtěžků pyrolýzy benzínu podle podmínek dané ethylenové jednotky je však již snadný.

Závěr

Předložená práce ukázala na možnost komplexního zpracování dat získaných při pyrolýze kapalných

Tabulka V

Termodynamické parametry pyrolyzní reakce

$c_{p,s}$	střední měrné teplo suroviny	2,98 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	Q_r	reakční teplo na kg suroviny	1477 kJ kg ⁻¹
$c_{p,pr}$	střední měrné teplo produkce	2,96 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	t'	střední doba zdržení reakční směsí ve trubce pece	0,47 s

Tabulka VI
Charakteristika produkce pyrolýzy

x_p	0,52	(S/O) _{odště}	0,613
m_b	0,14	M'_{pr}	29,70
x_o	0,04		

Tabulka VII

Hmotnostní procentické složení produktů pyrolýzy benzínu

látko	[% hmot.]	látko	[% hmot.]
vodík	0,98	C ₉ -nearomátý	0,81
methan	15,76	benzen	4,54
ethan	3,36	toluen	3,85
ethylen	27,64	xyleny	1,09
propan	0,28	etylbenzen	0,36
propylen	14,36	styren	1,16
C ₄ -frakce	6,73	C ₉ -aromátý	0,99
v tom 1,3-butadien	3,79	pyrolýzní olej	4,0
C ₅ + C ₆ nearomátý	13,25		
C ₇ -nearomátý	0,61		
C ₈ -nearomátý	0,24		

uhlovodíků. Kvantitativní složení produkce pyrolýzy se může stát podkladem pro racionální nákladovou analýzu pyrolýzy.

Seznam symbolů

- E — expanzní faktor
 $F_{\text{př}}^{\text{př}}$ — hmotnostní průtok trubkou reaktoru [kg h⁻¹]
 M_p — střední molekulová hmotnost nezkondenzovaných uhlovodíků [kg kmol⁻¹]
 M'_{pr} — střední molekulová hmotnost produktů pyrolýzní reakce [kg kmol⁻¹]
 M'_s — střední molekulová hmotnost suroviny [kJ kmol⁻¹]
 M'_v — molekulová hmotnost vody [kg kmol⁻¹]
 P_0 — tlak na výstupu z trubky reaktoru (kPa)
 ΔP — tlaková ztráta v trubce reaktoru (kPa)
 r — reakční teplo pyrolýzy [kJ kg⁻¹]
 R — univerzální plynová konstanta [kJ kmol⁻¹K⁻¹]
 S/O — poměr hmotnostních průtoků procesní páry a uhlovodíků v trubce pyrolýzní pce
 T — teplota na vstupu do trubky reaktoru [°C]

- T_0 — teplota na výstupu z trubky reaktoru [°C]
 T_p — teplota plynu (nezkondenzovaných uhlovodíků) [°C]
 T_1 — teplota tabulace spalných tepel [25 °C]
 T_2 — reakční teplota pyrolýzy [°C]
 V_p — objem nezkondenzovaných uhlovodíků [m³]
 V_r — objem reaktoru [m³]
 v_{pr} — střední měrné teplo produkce [kJ kg⁻¹K⁻¹]
 v_{ps} — střední měrné teplo suroviny [kJ kg⁻¹K⁻¹]
 m_b — hmotnost pyrolýzního benzínu [kg]
 m_o — hmotnost pyrolýzního oleje [kg]
 m_p — hmotnost nezkondenzovaných uhlovodíků [kg]
 p — tlak plynu (nezkondenzovaných uhlovodíků) (kPa)
 P_v — tenze vodní páry [kPa]
 r_{pr} — vektor spalných tepel složek produkce [kJ kg⁻¹]
 r_s — vektor spalných tepel složek suroviny [kJ kg⁻¹]
 r — střední doba zdržení reakční směsi v trubce reaktoru [s]
 t_1 — doba zdržení reakční směsi při teplotě T_1 [s]
 t_0 — doba zdržení reakční směsi při teplotě T_0 [s]
 x_b — hmotnostní zlomek pyrolýzního benzínu
 x_o — hmotnostní zlomek pyrolýzního oleje
 x_p — hmotnostní zlomek nezkondenzovaných uhlovodíků
 x_b — vektor složení pyrolýzního benzínu [% hmot.]
 x_p — vektor složení nezkondenzovaných uhlovodíků [% mol.]
 x_{pr} — vektor produktů [v (11) hmot. zlomky] % hmot. (1)
 x_s — vektor složení suroviny [v (11) hmot. zlomky] % hmot. (1)

dolní indexy

- b — pyrolýzní benzín
 o — pyrolýzní olej
 p — nezkondenzované uhlovodíky
 pr — produkt
 s — surovina
 v — voda

Literatura

- Kuzmin S. T., Kozlov I. A., Kudrjašov V. P., Kopernickij J. Golik A.: *Atomizirovanaja sistema upravlenija krupnotonnym proizvodstvom etilena*, Chimija, Moskva 1986. — 2. Vukalović M. P.: *Tablicy termodinamičeskich svojstv vody i vodjanovo para*, Gosenergoizdat, 7. vydání, 17, Moskva 1963. — 3. Ruckaert M. J., Mariens X. M., Desarnans J.: *Comp. Chem. Eng.* 2, 93 (1978). — 4. Perry R. M.: *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, 1973. — 5. Kirk — Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., 31, 771, John Wiley and Sons (1983). — 6. Himmelblau D. M.: *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3rd Ed., Prentice — Hall, Inc., New Jersey 1974. — 7. Vargatik N. B.: *Spravočnik po teplofizičeskim svojstvom gazov i šiškovščij*, Nauka, Moskva 1972. — 8. VanDamme P. S., Froment G. F., Balhaas W. B.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20, 366 (1981).

Přestup tepla při míchání suspenzí ve velkoobjemových polymeračních reaktorech

Ladislav Prokopec,

Chemopetrol, Výzkumný ústav syntetického kaučuku k. ú. o., Kralupy nad Vltavou

Karol Krofta,

Výzkumný a šlechtitelský ústav chmelařský, Zatec

66.095.252.3
65.053.7
65.021.4

Redakce došlo 11. 5. 1988

Autoři uvádějí výsledky systematického měření přestupu tepla v provozním polymeračním reaktoru $V_{\text{st}} = 37 \text{ m}^3$, při míchání vodních systémů s různou koncentrací kulových polystyrenových částic. Je diskutováno použití různých výpočtových vztahů pro střední fyzikální vlastnosti suspenze. Měřeno bylo jednak na novém, zcela čistém zařízení, jednak na zařízení po různé době používání. Byl vyhodnocen vliv polymerních úsad vnitřní stěny reaktoru na přestup tepla.