

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262567

(11) (81)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 09 11 87
(21) PV 7996-87.P

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 9/16

(40) Zveřejněno 16 08 88
(45) Vydáno 14 07 89

(75)
Autor vynálezu

OHÁŘKA VLASTIMIL ing., TICHÝ VLADIMÍR ing., DVORÁK LUDĚK ing.,
LITVÍNOV, HRUBÝ AUGUSTIN, HÁJ u Duchcova, NÁJEMNÍK JIŘÍ ing., LITVÍNOV,
BARTOŇ JAN ing. CSC., ŮSTÍ nad Labem

(54) Způsob termického odkoksování

Úkolem řešení bylo nalézt jednodušší způsob odkoksování vlásenek pyrolyzního reaktoru a hlavně za ním sazaženého chladiče produktu pyrolyzy parovzdušnou směsí, ve které se postupně zvyšuje množství přidávaného vzduchu. Zlepšení spočívá v tom, že po poklesu obsahu oxidu uhličitého v odplyněch pod 1 % se zvýší prosazení páry o 40 až 150 % hmot. a tepla paroplynné směsi před chladičem se zvýší na 840 až 880 °C až do ustálení výstupních teplot z chladiče, nejméně však po dobu 8 hodin. Za účelem zrychlení procesu lze po 3 až 6 hodinách od zvýšení průtoku páry zvýšit průtok páry ještě jednou a to o dalších 40 až 120 % hmot. a tyto podmínky udržovat až do ustálení výstupních teplot za chladičem, nejméně však po dobu 10 hodin.

Vynález se týká způsobu termického odkoksování vlásenek pyrolyzního reaktoru a za ním zařazeného chladiče produktů pyrolyzy.

Pyrolyza uhlovodíkových směsí je periodická operace, kdy se střídá perioda vlastní reakce a čištění zařízení. Moderní velkokapacitní jednotky se provozují s trubkovými reaktory, kde dochází k vlastnímu termickému rozkladu uhlovodíkové frakce. Bezprostředně po reakci je nezbytné nutně reakční směs pyrolyzního plynu prudce ochladit na teplotu, při které je rychlost vlastního termického rozkladu a následných reakcí zanedbatelná. Běžně se tak děje dvoustupňovým způsobem tak, že se pyrolyzní plyn nejprve ochladí v chladiči, ve kterém se teplo pyrolyzního plynu využívá k výrobě páry v různé tlakové úrovni a ve druhém stupni pak přímým většinou uhlovodíků. Vlastní pyrolyzní reakce probíhá při teplotě 750 až 850 °C v závislosti na charakteru suroviny a ostatních podmínkách. Střední a těžké destiláty, případně předupravené suroviny vzniklé z těchto frakcí se běžně štěpí při teplotách 760 až 815 °C. V chladiči za reaktorem se ochladí na 350 až 650 °C v závislosti na tlakové úrovni vyráběné páry a stupni znečištění chladiče. V druhém stupni chlazení se pak pyrolyzní plyn chladí na teplotu pod 250 °C.

Při vlastní termické reakci dochází vedle štěpení uhlovodíkových frakcí k postupnému ukládání koksovitých úsad na vnitřním povrchu vlásenek pyrolyzního reaktoru. Tím postupně, vzhledem k nízké tepelné vodivosti úsad, vzrůstá odpor proti přestupu tepla a zároveň spád přes vlastní reaktor. Postupně vzrůstající odpory vedou k tomu, že se buď pro zachování prostupu potřebného tepla pro štěpení zvýší postupně teplota vnější stěny vlásenky pyrolyzního reaktoru (u moderních pecí běžně 1 100 až 1 125 °C) nebo vzroste tlakový odpor reaktoru tak, že jím není možné prosadit potřebné množství reakční směsi. V obou případech je nutné úsady z vlásenek odstranit.

Podobně dochází i k ukládání úsad v prvním stupni chlazení pyrolyzního plynu. Vlivem úsad dochází ke snížení koeficientu prostupu tepla a teplota za chladičem vzrůstá. Pro její vzrůst existují dvě omezení a to technické a ekonomické. Technická limita je dána maximálně přípustnými teplotami pyrolyzního plynu z hlediska následujícího strojního zařízení a jeho možného poškození. Ekonomická limita je dána tím, že při vzrůstu teploty za chladičem klesá množství využitého tepla pro výrobu páry, toto nevyužitá teplo se následně využívá s menším ekonomickým efektem, případně ztrácí ve formě ztrát tepla do okolí. Zanášení chladiče také způsobuje nárůst tlakových odporů a tím vzrůst mechanického namáhání zařízení a zvýšení možnosti jeho poškození, především v případě, kdy jsou úsady rozděleny nepravidelně po zařízení. Z uvedených důvodů je opět nutné ukončit periodu vlastní reakce a zařízení vyčistit.

Charakter tvorby úsad v chladičích je jiný než ve vlastním reaktoru. Úsady v chladiči se také liší v závislosti od zpracovávané suroviny a podmínek reakce. Obecně čím je surovina těžší, tím vznikají měkčí úsady s vyšším obsahem vodíku a mění se tak jejich mechanické i chemické vlastnosti.

Čištění pyrolyzního reaktoru se běžně provádí dvěma základními způsoby:

- a) parovzdušnou směsí
- b) pouze parou

Parovzdušné čištění se provádí tak, že přes reaktor proudí pára a postupně se zvyšuje obsah přidávaného vzduchu obvykle podle obsahu oxidu uhličitého v nezkondenovatelných podílech odplynné. Nevýhodou parovzdušného čištění je možnost místního přehřátí reaktoru a tím jeho poškození. Proto se čištění provádí za co nejnižších teplot, obvykle v rozmezí 780 °C až 820 °C.

Parní odkoksování je podstatně méně rozšířeno a provádí se při teplotách blízkých maximálně přípustným teplotám z materiálového hlediska, obvykle kolem 1 100 °C.

Čištění pyrolyzního reaktoru je ukončeno, když obsah oxidu uhlíčitého v nezkondenzovatelných podfrách odplynů je nulový, resp. velmi nízký. Oba dva druhy čištění se provádí, aniž je pec nutno odstavit z provozu do studeného stavu.

Čištění chladičů pyrolyzního plynu se běžně provádí mechanicky tlakovou vodou. Nevýhodou tohoto postupu je, že pro čištění je třeba pyrolyzní pec odstavit do studeného stavu, provést její částečnou demontáž a po vyčištění zpětnou montáž a opět pec vyhřát. Uvedená operace je časově velmi náročná a nákladná jak na spotřebu energií pro sjetí a najetí pece, tak z hlediska vynaložené práce. Vlastní čištění tlakovou vodou o tlaku 30 až 60 MPa je operace velmi riziková, s možností úrazu.

V literatuře je popsána speciální konstrukce chladiče na odpadní teplo, ve které jsou trubky chladiče spirálově uspořádány. Při odkoksování se z chladiče vypustí voda a celý proces probíhá při vysokých teplotách nad 700 °C termickým způsobem jako v radiční reakční sekci pece. Tento postup u běžných chladičů pyrolyzního plynu není možný z důvodu překročení max. přípustných teplot materiálů.

Existuje i německý pat. č. 2 923 326 o názvu "Postup k termickému odkoksování zařízení pro termické štěpení uhlovodíků" (fy Linde). Principem postupu je dvoustupňové parovzdušné čištění tak, že teplota úsad se udržuje alespoň na teplotě, při které probíhala vlastní reakční perioda. V druhém stupni se teplota úsad ještě zvětší nad teplotu v prvním stupni zvýšeným přívodem plynného proudu. Celá technologie je popsána jen velmi obecně.

Postup f. Linde má z hlediska praktického použití nevýhodu především v tom, že využívá k dosažení potřebné teploty úsad v chladiči pyrolyzního plynu velmi vysokých průtoků parovzdušné směsi na úrovni až dvojnásobku celkové hmotnosti průtoku při vlastní pyrolyze. Těchto velkých průtoků při odkoksování lze získat pouze úpravou zařízení vyžadující investiční náklady. Touto metodou se dosáhne téměř obnovení koeficientu prostupu tepla jako pro čistý chladič.

Jednodušším způsobem čištění se jeví způsob termického odkoksování vlásenek pyrolyzního reaktoru a za ním zafazeného chladiče produktu pyrolyzy po periodě provozování pyrolyzy ropné frakce s koncem destilace nad 250 °C a teplotou produktu pyrolyzy za chladičem alespoň 550 °C, kdy parovzdušné odkoksování vlásenek pyrolyzního reaktoru provádí parou, jejíž průtok a teplota jsou obvykle na úrovni 2 t/h na chod a 780 °C až 820 °C, ve které se postupně zvyšuje množství přidávaného vzduchu, nejvýše však do 45 % hmot. průtočného množství páry podle předkládaného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že po poklesu obsahu oxidu uhlíčitého v nezkondenzovaných plynech pod 1 % se zvýší prosazení páry pyrolyzním reaktorem a chladičem o 40 až 150 % hmot. a teplota paroplynné směsi před chladičem se zvýší na 840 °C až 880 °C až do ustálení výstupních teplot z chladiče, nejméně však po dobu 8 hodin. Zvýšené prosazení páry o 40 až 150 % hmot. lze udržovat jen 3 až 6 hodin, načež se po případném zastavení přívodu vzduchu zvýší ještě jednou prosazení páry o 40 až 120 % hmot. a tyto podmínky se udržují až do ustálení výstupních teplot za chladičem, nejméně však po dobu 10 hodin.

Největší nánosy usazenin koksovitého charakteru se vyskytují ve vstupních částech chladiče. Principem našeho řešení je zjištění, že pro dosažení iniciace odstranění těchto úsad je nutno použít parní směs s nebo bez vzduchu s dostatečně vysokou teplotou - minimálně 840 °C. Z hlediska běžně používaných materiálů je obvykle horní hranicí 880 °C. S výhodou se pracuje v rozmezí teplot 850 °C až 870 °C. Za těchto podmínek pak není rozhodující, zda se použije parovzdušná nebo pouze parní směs.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že enormní zvýšení průtoků podle stávajícího stavu techniky je nahrazeno technologicky možným zvýšením teploty. Celý postup nevyžaduje dodatečné investice, pyrolyzní reaktor se nemusí odstavovat a čištění reaktoru i chladiče proběhne v jednom cyklu.

Celý postup odkoksování lze zhruba rozdělit do tří etap.

1. Odkoksování vlásenek pyrolyzního reaktoru při konstantním průtoku a teplotě páry s postupným zvyšováním množství přidávaného vzduchu.
2. Dokončení odkoksování vlásenek pyrolyzního reaktoru zvýšením prosazení páry nejméně o 40 % hmot. a zvýšením teploty parovodní směsi na 840 °C až 880 °C. Tyto podmínky je vhodné dodržovat po dobu alespoň 5 hodin.
3. Odkoksování chladiče spočívající v tom, že se dále zvýší průtok parní směsi o dalších alespoň 40 % hmot. při teplotních podmínkách kroku a to s nebo bez přidavku vzduchu.

Při realizaci způsobu podle vynálezu lze po opětovném nástřiku uhlovodíkové frakce dosáhnout koeficientu prostupu tepla v chladiči pyrolyzního plynu až na úrovni 95 % hodnoty pro době mechanicky vyčištěný chladič. Obvykle se dosáhne 70 až 90 % původní hodnoty a rychlost jeho snižování je stejná jako pro mechanicky vyčištěný chladič. Stejněho čistícího efektu se dosáhne, když se z výše vyjmenovaných tří kroků poslední vypustí a prodlouží se trvání druhého kroku. K dosažení stejného stupně vyčištění je pak zapotřebí delší doba.

Způsob je možno aplikovat jen při termickém štěpení středních destilátů s koncem destilace frakce alespoň 250 °C. Postup není vhodné aplikovat v případech, když se pyrolyzuje benzínová frakce. Další omezující podmínkou je dosažení dostatečně vysoké teploty na výstupu z chladiče pyrolyzního plynu při vlastní reakční periodě alespoň 550 °C.

Nový způsob současně odkoksování pyrolyzního reaktoru a výstupního chladiče pyrolyzního plynu je zřejmý z následujících příkladů, které rovněž dokumentují vliv jednotlivých technologických kroků na stupeň odstranění úsad.

Příklady provedení

P ř í k l a d 1

Na pyrolyzním reaktoru byla pyrolyzována frakce atmosférického plynového oleje s rozmezím bodu varu 180 °C až 360 °C. Vlastní reakce probíhala při teplotě 785 °C s průtokem páry 2 t/h chod. Po 28 dnech provozu došlo k postupnému zanesení vlásenek pyrolyzního reaktoru i chladiče pyrolyzního plynu koksovitými úsadami projevujícími se tak, že průměrná povrchová teplota vnější stěny reaktoru vzrostla z průměrných 1 010 °C na 1 100 °C a průměrný koeficient prostupu tepla chladiče pyrolyzního plynu poklesl z původní hodnoty 1 960 kJ/m² deg na 1 100 kJ/m² deg, resp. teplota z chladiče vzrostla z původních 400 na 600 °C. Proto bylo přistoupeno k odkoksování.

Odkoksování se provádělo tak, že při teplotě 810 °C se do 6 chodů pyrolyzního reaktoru i nadále zaváděla pára v množství 2 t/h chod a postupně se přidával vzduch v krocích po 300 kg/h chod v závislosti na obsahu oxidu uhličitého až do výše 900 kg/h chod. Jakmile po dobu 4 hodin byl obsah oxidu uhličitého v nezkondenzovatelných podílech pod 1 % hmot., zvýšilo se při nezměněném přidavku vzduchu prosazení páry ze 2 na 3 t/h chod a průměrná teplota na výstupu ze všech chodů reaktoru na 850 °C. Tyto podmínky se udržovaly po dobu 36 hodin. Po opětovném najetí reaktoru byla maximální vnější teplota stěny reaktoru 1 010 °C a průměrný koeficient prostupu tepla na chladičích pyrolyzního plynu vzrostl z 1 100 kJ/m² deg, na 1 730 kJ/m² deg, tj. 88 % hodnoty na počátku cyklu při mechanicky vyčištěných chladičích.

Pokud byla při odkoksování zkrácena prodleva působení zvýšeného průtoku páry a teploty z 36 na 4 hodiny, byla sice po opětovném najetí reaktoru maximální vnější teplota stěn reaktoru 1 010 °C, ale koeficient prostupu tepla na chladičích pyrolyzního plynu se nezměnil (nestoupil).

Příklad 2

Postup a zařízení jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že prosazení páry v množství 3 t/h chod při teplotě 850 °C na výstupu ze všech chodů reaktoru se udržovala jen 4 hodiny, načež se odstranil přídavek vzduchu a prosazení páry se zvýšilo na 5 t/h chod. Tyto parametry byly udržovány 20 hodin.

Po největší reaktoru byl průměrný koeficient prostupu tepla chladičů pyrolyzního plynu 1 745 kJ/m²h deg tj. 89 % hodnoty na počátku vstupu při mechanicky vyčištěných chladičích.

P R Ě D M Ě T V Y N Ā L E Z U

1. Způsob ternického odkoksování vlásenek pyrolyzního reaktoru a za ním zařazeného chladiče produktu pyrolýzy po periodě provozování pyrolýzy ropné frakce s koncem destilace nad 250 °C a teplotou produktu pyrolýzy za chladičem alespoň 550 °C, kdy se parovzdušné odkoksování vlásenek pyrolyzního reaktoru provádí parou, jejíž průtok a teplota jsou obvykle na úrovni 2 t/h na chod a 780 až 820 °C, ve které se postupně zvyšuje množství přidávaného vzduchu, nejvýše však do 45 % hmot. průtočného množství páry, vyznačený tím, že po poklesu obsahu oxidu uhličitého v nezkondenzovaných plynech pod 1 % se zvýší prosazení páry pyrolyzním reaktorem a chladičem o 40 až 150 % hmot. a teplota paroplynné směsi před chladičem se zvýší na 840 až 880 °C až do ustálení výstupních teplot z chladiče, nejméně však po dobu 8 hodin.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že zvýšené prosazení páry o 40 až 80 % hmot. při teplotě paroplynné směsi před chladičem 840 až 880 °C se udržuje jen 3 až 6 hodin, načež se po případném zastavení přívodu vzduchu zvýší ještě jednou prosazení páry o 40 až 120 % hmot. a tyto podmínky se udržují až do ustálení výstupních teplot za chladičem, nejméně však po dobu 10 hodin.