CHEMICKÝ PRŮMYSL

KOMPLEXNÍ VÝZKUM PYROLÝZY UHLOVODÍKŮ V CHEMOPETROLU LITVÍNOV

TOMÁŠ HERINK[a], ZDENĚK BĚLOHLAV[b], PETR ZÁMOSTNÝ[b], JAN DOSKOČIL[a], JAROMÍR LEDERER[c] a PETR SVOBODA[a]

[a]*Chemopetrol a.s., 436 70 Litvínov – Záluží 1,* [b] *Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,* [c]*VÚAnCh-UNICV, Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem*

Došlo 3.3.05, přijato 7.4.05.

Klíčová slova: ethylen, pyrolýza, matematické modelování

Úvod

Výroba ethylenu a propylenu pyrolýzou rafinérských frakcí – plynů, benzinů, středních destilátů a v případě Chemopetrolu Litvínov také frakcí produktů z procesu hydrokrakování je nejvýznamnějším petrochemickým procesem chemického průmyslu. Význam pyrolýzy pro výrobu základních petrochemikálií je patrný z tabulky I, která uvádí podíl pyrolýzy na celosvětové produkci základních surovin. Obdobný podíl pyrolýzy na výrobě petrochemikálií je i v České republice.

V Evropě je v současné době provozováno více než šedesát ethylenových jednotek, jednotka v Litvínově mezi nimi zaujímá z hlediska dosahované kapacity sedmnácté místo. I když výrobní možnosti Chemopetrolu nedosahují v evropském měřítku kapacity nejvýznamnějších belgických, nizozemských a německých producentů, v prostoru střední Evropy se jedná o zařízení s největší instalovanou kapacitou.

Tabulka I
Výroba hlavních petrochemikálií ve světě a jejich podíl produkovaný pyrolýzou[1]

Produkt	Objem výroby [Mt rok^{-1}]	Podíl výroby [%]
Ethylen	111	100
Propylen	57	67
Buta-1,3-dien	9	91
Benzen	40	55[a]

[a] Evropa

Trvalým úkolem všech výrobců je vzhledem k enormním výrobním kapacitám a složitosti vlastního procesu pyrolýzy zlepšovat efektivitu procesu. Aby bylo možné proces řídit a maximalizovat produkci cenných uhlovodíků, je nutné získávat a zpracovávat značné množství informací a využívat všech dostupných prostředků, které současná úroveň techniky nabízí. Proto je jednotce pyrolýzy v Litvínově věnována trvalá pozornost také v rámci dlouhodobé spolupráce Chemopetrolu a VŠCHT v Praze. Výsledkem této spolupráce je propojení čtyř aspektů výzkumu procesu:

- zdokonalení systému měření průběhu pyrolýzy v průmyslovém zařízení,
- vyhodnocení výsledků měření s pyrolýzou cíleně vybraných surovin,
- porovnání výsledků průmyslového procesu s výsledky laboratorních testů se stejnými surovinami na speciálně vyvinutém laboratorním reaktoru,
- vývoj teoretických modelů pyrolýzy uhlovodíků.

Za těžiště výzkumu lze považovat vývoj metodiky měření výtěžků produktů na pyrolýzních pecích a vývoj techniky pyrolýzní chromatografie, které např. rozšířily možnosti výzkumu přenosu výsledků laboratorní pyrolýzy do průmyslového měřítka a vývoje různých typů modelů průmyslové pyrolýzy. V dalším textu budou stručně uvedeny základní oblasti výzkumu pyrolýzy.

Obr. 1. **Zařízení pro odběr produktů pyrolýzy v Chemopetrolu Litvínov**

Provozní experimenty

V letech 2000 až 2004 proběhly na ethylenové jednotce v Litvínově série experimentů zaměřené na zpřesnění informací o výtěžcích produktů pyrolýzy všech základních typů surovin, ověření efektivity různých kopyrolýz (pyrolýza směsí různých typů surovin), ověření výsledků intenzifikace nově instalovaných pyrolýzních reaktorů a ověření vlivu hlavních provozních parametrů na výtěžky produktů. Celkem bylo realizováno více než 250 provozních experimentů, jejichž výsledky se staly základem rozsáhlé databáze provozních dat.

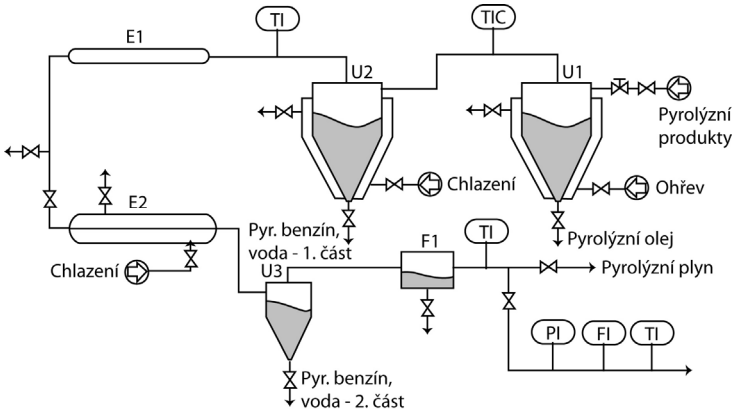
Provozní experimenty byly realizovány podle vypracované metodiky s nově vyvinutým vzorkovacím zřízením pro odběr produktů pyrolýzy[2] (obr. 1). Vzorkovací zařízení pracuje jako kontinuální separační jednotka rozdělující skupiny uhlovodíků a procesní vodu (vodní pára se používá k ředění reakční směsi) podle jejich rosných bodů (obr. 2). Vzorky pyrolýzních produktů jsou v plynném stavu odebírány za chladiči reakční směsi při teplotě 450 až 630 °C. Následně jsou plynné produkty postupně separovány v systému tří temperovaných cyklonů na pyrolýzní olej, směs pyrolýzního benzinu, procesní vody a suchý pyrolýzní plyn (směs uhlovodíků C1 a C2), který na výstupu prochází objemovým průtokoměrem. Získané frakce jsou kvantifikovány, pyrolýzní plyn a benzin jsou analyzovány plynovou chromatografií a u pyrolýzního oleje je stanovena destilační křivka simulovanou destilací (odhadem z chromatografické analýzy). Stanovené výtěžky produktů jsou při provozních experimentech doplněny také údaji o složení pyrolyzovaných surovin, provozních parametrech a míře zanesení reaktorů uhlíkatými úsadami.

Hlavním přínosem provozních měření je možnost získat komplexní informace o zpracovávaných surovinách, stavu reaktoru v okamžiku zpracování dané suroviny a o výtěžcích produktů z této suroviny tak, aby bylo možné sledovat vzájemné vztahy měřených veličin. V první etapě provozních experimentů byly ověřovány výtěžky pyrolýzy všech základních typů surovin. Detailně byla zkoumána závislost výtěžků produktů pyrolýzy primárních benzinů a ethanu na provozních parametrech. V další etapě byly experimenty zaměřeny na sledování výtěžků benzinů a rafinérských plynů v závislosti na jejich složení. Současně probíhala měření závislosti vlivu teploty na výstupu z reaktorů na výtěžky pyrolýzy destilačního zbytku z procesu hydrokrakování. Poslední etapa experimentů byla zaměřena na porovnávání výtěžků pyrolýzy benzinů na pecích s reaktory typu SRT III (rozvětvený reaktor s trubkami různého průřezu) a GK-6 (moderní, relativně krátký rozvětvený reaktor s trubkami stejného průřezu). Dlouhodobě byly také experimentálně ověřovány výtěžky produktů kopyrolýzy primárních benzinů s lehkými frakcemi, např. se směsí butanů a butenů.

Hodnocení surovin pyrolýzní plynovou chromatografií

Pyrolýzní jednotka v Litvínové umožňuje zpracovávat i suroviny, které nejsou pro pyrolýzu běžné nebo jsou jinak těžko využitelné. Možnosti ověřit výtěžky produktů pyrolýzy z nestandardní suroviny jsou v provozním měřítku značně omezené. Hlavním důvodem je nedostatek skladových zásobníků. Protože v zásobnících s poměrně velkou zádrží dochází často k míchání dodávek typově stejných surovin, mohou být provozně měřeny pouze výtěžky pyrolýzy „průměrné“ suroviny. U nestandardních surovin jsou navíc většinou k dispozici pouze jejich vzorky. Tato omezení však eliminují laboratorní pyrolýzní testy.

Vývoj metody založené na spojení standardního pyrolýzního mikroreaktoru (PYR-4A Shimadzu) a plynové chromatografie trval více než dva roky[3]. Během tohoto období byly optimalizovány režim a uspořádání křemenného mikroreaktoru, zejména však byla sestavena a optimalizována série dvou plynových chromatografů umožňující stanovit pyrolýzní produkty v celém rozsahu od vodíku až po skupinu vysokovroucích olejovitých uhlovodíků. Výsledkem je aparatura (obr. 3), se kterou je možné s vysokou spolehlivostí vyhodnotit výtěžky pyrolýzy téměř jakékoli uhlovodíkové směsi v plynném, kapalném



Obr. 2. **Schéma zařízení na odběr produktů pyrolýzy**; TI – měření teploty, FI – měření průtoku, PI – měření tlaku, TIC – měření a regulace teploty, U1 až 3 – cyklóny pro dělení fází, E1 a E2 – chladiče, F1 – filtr

Obr. 3. **Laboratorní pyrolýzní aparatura**

i pevném skupenství.

Technikou plynové pyrolýzní chromatografie byla testována a zkoumána řada uhlovodíkových směsí. Primárním zdrojem informací byly vzorky typických surovin pro pyrolýzu, tj. benzinů, plynových olejů a destilačních zbytků z procesu hydrokrakování, které byly pyrolyzovány v Chemopetrolu a u kterých byly zároveň proměřeny provozní výtěžky produktů pyrolýzy. Výtěžky produktů laboratorní pyrolýzy těchto typických surovin spolu s provozně stanovenými výtěžky jsou pokládány za typové standardy a laboratorní výtěžky netypických surovin pak mohou být s těmito standardy porovnávány a hodnoceny.

Empirický model pro zvětšování měřítka

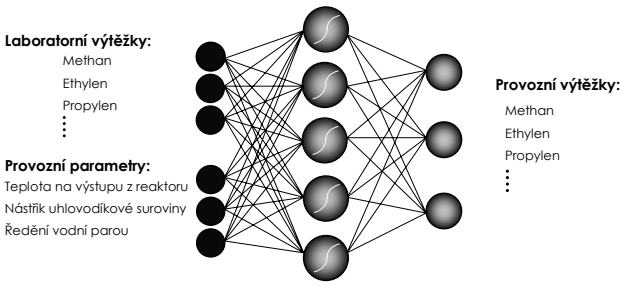
Podle laboratorních výtěžků produktů pyrolýzy lze v současné době spolehlivě vzájemně porovnávat kvalitu různých surovin. Pro průmyslovou aplikaci je však nezbytné znát průmyslové zhodnocení dané suroviny v podobě provozních výtěžků a dalších údajů nepostradatelných pro optimalizaci a plánování výroby. Laboratorní výsledky však nelze ztotožňovat s průmyslovými výtěžky z důvodu výrazných odlišností v konstrukci a reakčních podmínkách laboratorních a provozních reaktorů.

Jednu z možných cest transformace laboratorních dat do provozních podmínek představuje umělá neuronová síť. Pokud je k dispozici dostatečný počet surovin, u kterých byly stanoveny zároveň provozní i laboratorní výtěžky produktů pyrolýzy, je možné pomocí umělé neuronové sítě predikovat výtěžky produktů pyrolýzy v provozním měřítku[4]. Pro vývoj modelu byla využila sada asi 120 vzorků různých surovin, které byly zpracovány v reaktorech pyrolýzní jednotky. Sada pokrývala celé spektrum typů zpracovávaných surovin a relativně široký rozsah provozních parametrů. Vzorky surovin byly zároveň otestovány v laboratoři. Byl tak získán rozsáhlý soubor dat, který obsahuje informace o typu a složení suroviny, výtěžcích pyrolýzy v průmyslovém měřítku včetně provozních parametrů a výtěžcích pyrolýzy v laboratorním měřítku. Tento soubor dat byl použit pro optimalizaci umělé neuronové sítě s kombinovanými vstupy údajů – výtěžky produktů laboratorní pyrolýzy a provozní parametry a s výstupy predikujícími provozní výtěžky klíčových uhlovodíků, např. methanu, ethylenu a propylenu (obr. 4).

Nespornou výhodou použití umělé neuronové sítě je skutečnost, že není nutné mít k dispozici analýzu testované suroviny, postačují pouze její laboratorně stanovené výtěžky produktů při definovaných podmínkách, které vlastně plní úlohu informace o složení. Dosavadní zkušenosti s přenosem výsledků laboratorních experimentů do provozních podmínek ukazují, že lze s dostatečnou spolehlivostí predikovat chování nejen benzinů, ale i středních destilátů a těžších surovin.

Mechanistický model pyrolýzních reaktorů

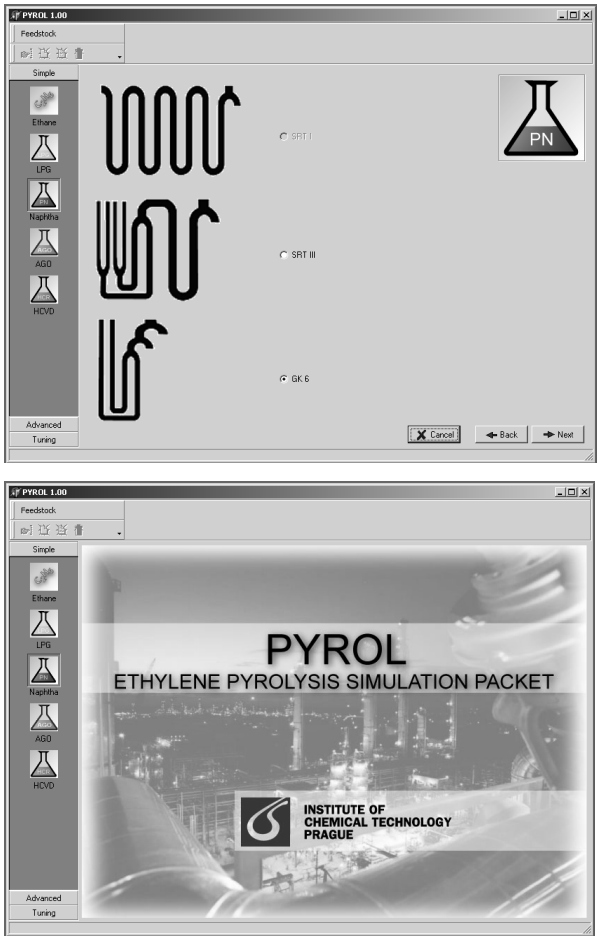
Mechanistický model pyrolýzních reaktorů v Litvínově je vyvíjen ve spolupráci Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a Chemopetrolu již řadu let. Počátky spolupráce spadají do 2. poloviny 80. let. Během této doby se na jeho vývoji podílela celá řada pracovníků a studentů VŠCHT a zaměstnanců Chemopetrolu. První verze modelu byla v Chemopetrolu použita v roce 1990. Tato verze umožňovala spolehlivě simulovat pouze pyrolýzu benzinových surovin v rozvětvených trubkových reaktorech SRT III a plynné nástřiky v jednoduchém trubkovém reaktoru SRT I. Proces navýšení kapacity pyrolýzní jednotky, který byl započat v roce 2000, byl zcela zásadní pro směr dalšího vývoje matematického modelu. Důvodem byla záměna pyrolýzních reaktorů typu Lummus SRT III ve čtyřech pyrolýzních pecích za nové reaktory Gradient



Obr. 4. **Schéma umělé neuronové sítě pro přenos dat z laboratoře do provozních podmínek**

Kinetics GK-6 a zahájení intenzivního vývoje nové metodiky získávání provozních výtěžků produktů pyrolýzy.

Rozsáhlá sada experimentálních dat zahrnující měření na všech typech reaktorů byla využita pro optimalizaci a verifikaci matematického modelu a položila základ jeho zpřesněné a inovované podoby[5]. V současné podobě je v Chemopetrolu využíván model pod názvem PYROL (obr. 5), který je schopen simulovat základní vlastnosti všech tří typů pyrolýzních reaktorů (SRT I, SRT III a GK 6) v závislosti na složení surovin, konstrukci reaktorové vlásenky a kotle na odpadní teplo a na základních provozních parametrech. Vlásenky a kotle jsou modelovány jako jednorozměrné systémy s pístovým tokem, radiační komora jako soustava izotermních povrchových a objemových zón. Model pyrolýzních reakcí zahrnuje radikálové reakce a soubor skutečných a formálních molekulárních reakcí. Popis pyrolyzovaných surovin odráží složitost uhlovodíkových směsí. Plynné suroviny jsou popisovány detailně, u primárních benzinů se používá 150 uhlovodíků, z nichž některé zastupují i více izomerů. Těžší suroviny jsou charakterizovány souborem uhlovodíků reprezentujících jednotlivé uhlovodíkové skupiny.



Obr. 5. **Příklad uživatelské rozhraní matematického modelu pyrolýzních pecí**

Závěr

Uvedený přehled řešených úloh charakterizuje komplexní přístup k využití výsledků dlouhodobého výzkumu pyrolýzy v rámci spolupráce Chemopetrolu Litvínov a VŠCHT v Praze. Během výzkumu se osvědčilo využít a kombinovat všechny dostupné zdroje informací, tj. přímá provozní měření na průmyslových pecích, výsledky testů v laboratorním reaktoru spojené s transformací laboratorních dat do provozních podmínek, nebo výsledky výpočtů s mechanistickým modelem.

Další výzkum v oblasti pyrolýzy bude zaměřen na hodnocení sklonu surovin k tvorbě uhlíkatých úsad, na prohlubování teoretických znalostí pyrolýzy středních destilátů a destilačních zbytků z procesu hydrokrakování a také různých individuálních uhlovodíků. Např. se jedná o cyklické a nenasycené uhlovodíky obsažené ve frakcích C5 a C9 pyrolýzních produktů. Dále bude zpřesňován a doplňován model pro přenos laboratorních výsledků pyrolýzy do provozního měřítka o další provozní experimenty s cílem dosažení maximální spolehlivosti přenosu výsledků do reálného měřítka. V oblasti matematického modelování pyrolýzy se výzkum zaměří na charakterizaci mnohasložkových směsí vybraným souborem reálných složek a na zabudování tohoto nadstavbového modelu do komplexního modelu průmyslové pyrolýzy.

LITERATURA

1. AXENS: „Meta-4™ Technology: A Competitive Route to Propylene“, *6th EMEA Petrochemicals Technology Conference, 2–3 June 2004, London*.
2. Herink T., Fulin P., Lederer J., Belohlav Z.: Oil Gas J. *99*, 50 (2001).
3. Bělohlav Z., Zámostný P., Herink T., Svoboda P.: *Pyrolysis GC for thermal cracking feedstocks evaluation*, Shimadzu News 3, 12 (2004).
4. Bělohlav Z., Pavlík D., Herink T., Svoboda P., Zámostný P., Marek J.: Chem. Listy *96*, 325 (2002).
5. Bělohlav Z., Zámostný P., Herink T.: Chem. Eng. Process. *42*, 461 (2003).

T. Herink[a], Z. Bělohlav[b], P. Zámostný[b], J. Doskočil[a], J. Lederer[c], and P. Svoboda[a] *([a] Chemopetrol Co., Litvínov, [b] Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague [c] Research Institute of Inorganic Chemistry UNICV, Ústí nad Labem):* **Complex Research of Hydrocarbon Pyrolysis in the Chemopetrol Litvínov Plant**

Full-scale experiments focused on evaluation of pyrolysis product yields, laboratory feedstock testing by pyrolysis gas chromatography, scaling up laboratory process using artificial neural network and mathematical modelling of cracking reactors are the basic themes of the joint research of Unipetrol Co. and the Prague Institute of Chemical Technology.