

VYUŽITÍ PYROLÝZNÍ PLYNOVÉ CHROMATOGRRAFIE K HODNOCENÍ BENZINOVÝCH SUROVIN ETHYLENOVÉ PYROLÝZY

ZDENĚK BĚLOHLAV^a, DUŠAN PAVLÍK^a,
TOMÁŠ HERINK^b, PETR SVOBODA^b,
PETR ZÁMOSTNÝ^a a JAN MAREK^c

^aÚstav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bChemopetrol a.s. Litvínov, ^cShimadzu Handelsgesellschaft mbH, Ocelářská 35, 190 00 Praha 9
e-mail: zdenek.belohlav@vscht.cz

Došlo dne 14.III.2002

Klíčová slova: ethylenová pyrolýza, modelování pyrolýzy, pyrolýza benzinů

Obsah

1. Úvod
2. Laboratorní testování benzinových surovin
3. Simulace provozních dat
4. Přenos laboratorních dat do provozních podmínek
5. Závěr

1. Úvod

Pyrolýzou uhlovodíků (ethylenovou pyrolýzou) se označuje tepelný rozklad uhlovodíků na nízkomolekulární alkenové produkty, především ethylen a propylen. Pyrolýzní reakce probíhají hlavně radikálovým mechanismem, při vyšších stupních konverze surovin se uplatňují významně také reakce molekulární. Reakční směs je silně ředěna inertem – vodní parou, která snížením parciálního tlaku uhlovodíků částečně brání průběhu nežádoucích sekundárních reakcí vedoucích k tvorbě pyrolýzního oleje a uhlíkatých úsad. Jako suroviny se používají podle geografické polohy a situace na petrochemickém trhu především ethan, propan, zkapalněné rafinérské a přírodní plyny, benziny, atmosférické a vakuové plynové oleje a destilační zbytky z procesu hydrokrakování. Protože rozkladné pyrolýzní reakce jsou velmi rychlé a silně endotermické, je třeba dodat reakční směsi v krátkém časovém intervalu značné množství tepla. Pyrolýzní reaktory jsou proto konstruovány jako tenké trubky – vlásenky s extrémně vysokým průtokem reakční směsi. Soustava několika vlásenek v radiační komoře je součástí tzv. pyrolýzní pece. Délka vlásenek dosahuje přibližně 10 až 100 m, maximální rychlost proudění reakční směsi 170 až 220 m.s⁻¹ a doba zdržení reakční směsi ve vlásence se pohybuje od asi 0,1 do 0,6 s. Do vlásenky vstupuje surovina přehřátá na 500 až 600 °C, v komoře se žhavými spalovacími plyny se reakční směs postupně ohřívá na 770 až 900 °C.

Pyrolýza uhlovodíků je v laboratorních podmínkách studována v různých typech reaktorů¹⁻⁴. Mezi nejčastěji použí-

vané patří trubkové reaktory, zatímco ostatní typy, např. vsádkové a průtočné míchané reaktory, mají pouze okrajový význam. Vlásenky průmyslových reaktorů nejlépe napodobují trubkové reaktory. Oproti průmyslovým reaktorům však vykazují zcela odlišné vlastnosti – podstatně vyšší poměr vnitřního povrchu trubky k reakčnímu objemu a pomalý tok reakční směsi vytvářejí odlišné axiální i radiální teplotní a tlakové profily. Nezanedbatelným zdrojem potíží s přenosem dat z laboratorních na průmyslové reaktory je stěnový efekt. Radikály zanikají řádově rychleji na kovových stěnách (vysoká tepelná vodivost, oxidačně-redukční vlastnosti) než na stěnách nekovových (obvykle křemenných laboratorních reaktorů). U kovových laboratorních reaktorů je naopak vliv stěnového efektu podstatně silnější než u průmyslových reaktorů z důvodu relativně velkého povrchu reaktoru a malého reakčního objemu.

Experimenty s počítačově řízenými laboratorními reaktory spojenými s dokonalou analýzou reakční směsi lze získat dostatečné množství a vhodnou strukturu spolehlivých dat, která mohou být ve spojení s výsledky provozních experimentů zdrojem pro návrh matematického modelu, určeného k transformaci laboratorních dat do provozních podmínek. Jedním z aktuálních úkolů, řešených v rámci spolupráce VŠCHT Praha a Chemopetrolu Litvínov, je hodnocení kvality benzinových surovin. Nejvýznamnějším kritériem kvality jsou očekávané výtěžky žádaných produktů, hlavně ethylen a propylen (pod pojmem výtěžek produktu se v dalším textu rozumí množství získaného produktu, vztažené na množství zpracované suroviny). Protože při nákupu surovin v Chemopetrolu jsou benziny většinou charakterizovány pouze hustotou, skupinovým složením a destilační křivkou, je predikce výtěžků pyrolýzních produktů velmi nespolehlivá. Proto je zkoumána možnost hodnocení benzinových surovin pyrolýzou v laboratorním reaktoru s následnou transformací získaných výtěžků pyrolýzních produktů do provozních podmínek.

2. Laboratorní testování benzinových surovin

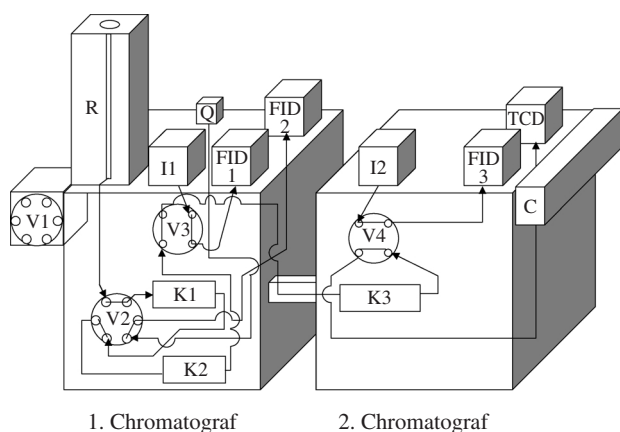
K laboratornímu testování benzinových surovin je na VŠCHT používána pyrolýzní plynová chromatografie, založená na přímém propojení pulzního trubkového mikroreaktoru PYR 4A Shimadzu se systémem dvou tandemově uspořádaných chromatografů GC 17A Shimadzu (obr. 1).

Pyrolýzní reaktor je tvořen tenkou křemennou trubičkou. Plynné a kapalně vzorky jsou dávkovány injekční stříkačkou přes septum, zatímco pevné vzorky umístěné v miniaturní platinové lodičce jsou volným pádem aplikovány přímo do středu reaktorové trubice. K ohřevu reaktoru slouží elektricky vyhřívaná pícka, regulovaná na přesně definovanou teplotu (max. asi 820 °C). Základním požadavkem pyrolýzní chromatografie je co nejrychleji ohřát testovaný vzorek na požadovanou teplotu a produkty rozkladu co nejrychleji ochladit. Pro teplotní profil reakční směsi je proto charakteristická relativně krátká reakční zóna a strmý nárůst a pokles teploty v ohřívací a chladicí zóně (obr. 2). Produkty pyrolýzy jsou vedeny do sekce se samostatnou regulací teploty, určené pouze k zame-

zení kondenzace pyrolýzních produktů. Vzhledem k tomu, že proudění reakční směsi původní křemennou trubičkou bylo silně laminární, byl reaktor částečně naplněn inertním materiálem, karborundem s průměrnou velikostí částic asi 0,1 mm. Náplň, která přiblížila tok reakční směsi pístovému toku, zlepšila v konečném důsledku výrazně spolehlivost experimentálních měření.

Spojení dvou plynových chromatografů bylo zvoleno jako řešení požadavku analyzovat nejen běžné plynné produkty pyrolýzy, ale i těžší, výševroucí frakce, a také zajistit co nejkratší dobu analýzy. Sériové uspořádání chromatografů umožňuje nastavení rozdílných teplot v obou přístrojích, oddělené ovládání průtoku nosného plynu kolonami, a tím i paralelní eluci obsahu všech analytických kolon. První chromatograf je osazen dvěma plameno-ionizačními detektory FID1 a FID2 a injektorem I1. V termostatu chromatografu jsou umístěny dvě kapilární kolony K1 a K2 a tři přepínací kohouty V1–V3. Kohout V1 slouží k dávkování vzorků pomocí dávkovací smyčky. Druhý chromatograf je vybaven plameno-ionizačním detektorem FID3, tepelně-vodivostním detektorem TCD a injektorem I2. V termostatu tohoto chromatografu je umístěna kapilární kolona K3 a přepínací kohout V4. Propojení mezi chromatografy zajišťuje ohřívaná průchodka. Nosný plyn (dusík) je připojen do pyrolýzního nástavce, obou injektorů I1 a I2 a do kohoutu V2.

Analýza pyrolýzních produktů je v systému obou chromatografů založena na přibližně oddělené analýze pyrolýzního



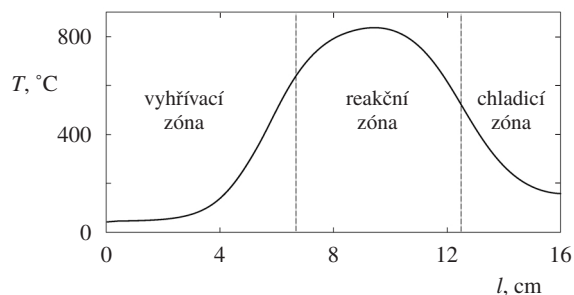
Obr. 1. Schéma pyrolýzního chromatografu; R – reaktor, K1–K3 – kapilární kolony, V1–V4 – přepínací kohouty, I1–I2 – injektory, FID1–FID3 – plameno-ionizační detektory, TCD – tepelně-vodivostní detektor, C – PID regulátor teploty pyrolýzního reaktoru, Q – zdroj nosného plynu přicházejícího do kohoutu V2

plynu (vodík, uhlovodíky C_1 až C_4), pyrolýzního benzínu (uhlovodíky C_5 až C_{11}) a pyrolýzního oleje (uhlovodíky C_{12} a vyšší). Po vstupu reakční směsi do prvního chromatografu jsou kohouty V1 až V3 postupně přepojovány ve čtyřech časových periodách tak, aby byly jednotlivé frakce pyrolýzních produktů analyzovány odděleně (obr. 3):

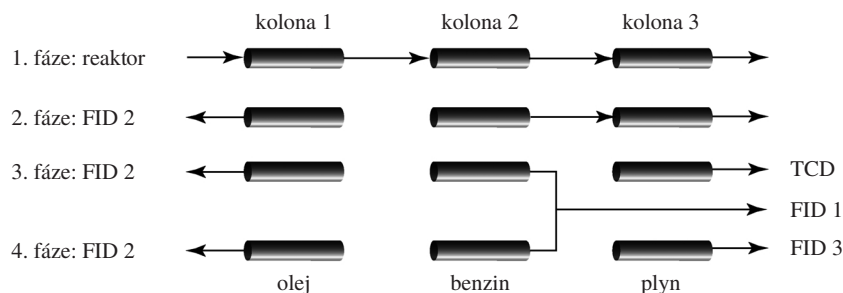
1. Při výchozím nastavení kohoutů jsou všechny kolony propojeny za sebou. Pyrolýzní olej se sorbuje v první koloně, pyrolýzní benzin a pyrolýzní plyn přecházejí do druhé a třetí kolony.
2. Přetočením kohoutu V2 dojde k protisměrné eluci nejtěžších podílů z kolony K1 a jejich souhrnné analýze na detektoru FID2, zbytek vzorku je dále unášen kolonami K2 a K3.
3. Přetočením kohoutu V3 dojde k oddělené eluci pyrolýzního plynu na koloně K3 a pyrolýzního benzínu na koloně K2. Pyrolýzní benzin se následně analyzuje na detektoru FID1 a vodík a methan z pyrolýzního plynu na detektoru TCD.
4. Přetočením kohoutu V4 je přeměřována analýza uhlovodíkového zbytku pyrolýzního plynu z detektoru TCD na detektor FID3.

3. Simulace provozních dat

Nutným předpokladem spolehlivého přenosu laboratorních dat do průmyslového měřítka je dostatek vhodných provozních měření. Pro experimenty v provozních podmínkách je však typická omezená volba experimentálních podmínek⁵. Obvykle lze částečně nebo zcela plánovat zatížení reaktoru, teplotu reakční směsi a ředění reakční směsi vodní parou. Mimo oblast plánování se však již obvykle nachází složení zpracovávané suroviny. Složení jednotlivých dodávek benzinů je sice dostatečně variabilní, avšak výsledné složení



Obr. 2. Příklad teplotního profilu reakční směsi v reaktorové trubici; T – teplota, l – délková souřadnice reaktoru



Obr. 3. Schéma analýzy reakční směsi

nástřiku na pyrolýzní reaktory odpovídá směsi, která vzniká smícháním veškerých dodávek benzinů ve velkokapacitním zásobníku. Plány experimentů jsou pak omezeny podobným složením surovin. Volba počtu experimentů není proto výhradně důsledkem relativně vysokých nákladů a časové náročnosti na jejich realizaci, ale i omezeného prostoru volby nezávisle proměnných veličin.

Výsledky provozních experimentů byly proto získány náhradní cestou – výpočty se semimechanistickým modelem pyrolýzní pece^{7,8}, identifikovaným na základě výsledků provozních experimentů v Chemopetrolu. Semimechanistický popis radikálových reakcí je založen na předpokladu dlouhých propagačních řetězců (které dovolují zanedbat iniciační a terminační reakce), okamžitého rozkladu těžších, nestabilních radikálů a pseudostacionární koncentrace malých, velmi reaktivních radikálů. Ostatní reakce propagační fáze, především adice radikálů na molekuly s nenasycenými vazbami, jsou modelovány systémem formálních molekulárních reakcí. Kinetický model byl identifikován a verifikován na základě výsledků 10, resp. 42 provozních experimentů s pyrolýzou různých surovin na různých typech pyrolýzních vlásenek.

Pro simulační výpočty byla vybrána vlásenka klasického typu SRT III (Short Residence Time). Větve vlásenky s průměrem asi 6 cm se postupně spojují do silnějších větví o průměru 8 a 12 cm (obr. 4). Celková délka vlásenky je asi 60 m. Výhodou uvedené struktury vlásenek je postupné zmenšování poměru teplosměnné plochy k objemu trubky, které zrovnoměrně tok tepla z radiačního prostoru do reakční směsi v souladu s klesající spotřebou tepla.

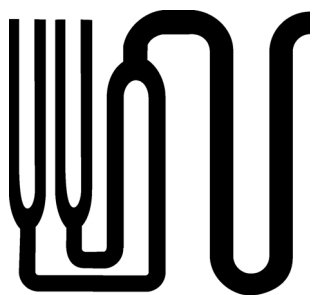
K plánování simulačních experimentů byl použit úplný faktorový plán 3^4 (tři úrovně nezávisle proměnných a čtyři nezávisle proměnné – typ benzínu, zatížení reaktoru, poměr

ředění vodní parou a teplota reakční směsi na výstupu z vlásenky), tj. celkem 81 výpočtů. Volba rozsahu nezávisle proměnných vycházela z obvyklých parametrů provozních režimů. Stručná charakteristika simulačních experimentů je uvedena v tabulce I.

4. Přenos laboratorních dat do provozních podmínek

Jednu z možných cest transformace laboratorních dat na informace využitelné v průmyslové praxi nabízí umělé neuronové sítě^{8,9}. Podobně jako je u klasických empirických modelů nutné optimalizovat jejich parametry, jsou v průběhu učení neuronové sítě optimalizovány úpravou signálů tak, aby pro získané výsledky laboratorních experimentů a zadané provozní parametry (vstupy do neuronové sítě) odpovídaly výstupy sítě co nejvíce výsledkům provozních experimentů se stejnou pyrolyzovanou surovinou. Optimalizovaná síť je pak schopna pro daný provozní reaktor a dané provozní parametry predikovat provozní chování laboratorně testované suroviny.

Pro přenos dat z laboratorního reaktoru do provozních podmínek byla použita dopředná umělá neuronová síť s kombinovanými vstupy údajů z laboratorních a provozních podmínek a s výstupy predikujícími provozní výtěžky methanu, ethylenu a propylenu (obr. 5). Jako vstupy neuronové sítě z provozních podmínek byly použity zatížení provozního reaktoru, ředící poměr pára/surovina a teplota reakční směsi na výstupu z pyrolýzní vlásenky. Tlak reakční směsi na výstupu z vlásenky zatím do modelu zahrnut nebyl, protože při všech provozních experimentech, a tím i simulačních výpočtech, byla jeho hodnota konstantní. Laboratorní experimenty reprezentovaly výtěžky methanu, ethylenu a propylenu, získané pyrolýzou benzinových surovin v laboratorním reaktoru. Výběr výstupních veličin byl motivován jejich praktickým významem



Obr. 4. Schéma pyrolýzní vlásenky SRT III

Tabulka I

Zvolené hodnoty nezávisle proměnných pro simulační experimenty (matematický model vlásenky typu SRT III)

Hustota benzinu [kg.m ⁻³]	Nástřik suroviny [t.h ⁻¹]	Ředící poměr [kg.kg ⁻¹]	Výstupní teplota [°C]
680; 706; 730	19; 22; 25	0,3; 0,5; 0,7	810; 825; 840

Provozní parametry:

nástřik benzínu, t.h⁻¹

ředící poměr, kg.kg⁻¹

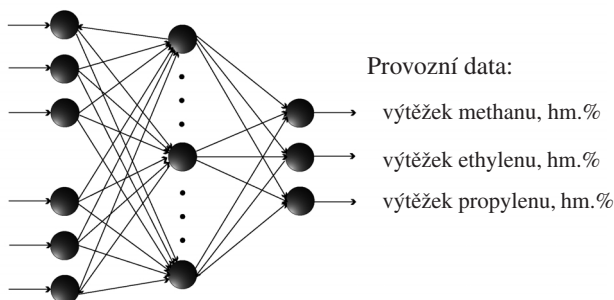
výstupní teplota, °C

Laboratorní data:

výtěžek methanu, hm. %

výtěžek ethylenu, hm. %

výtěžek propylenu, hm. %



Obr. 5. Schéma umělé neuronové sítě pro přenos dat z laboratorních do provozních podmínek

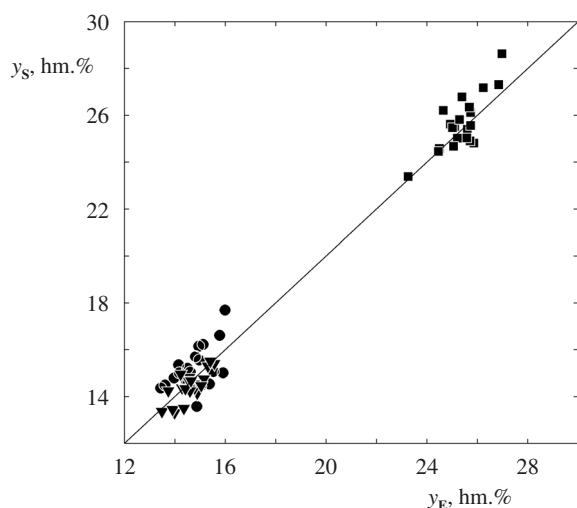
Tabulka II

Příklad vstupů a výstupů neuronové sítě (vlásenka typu SRT III, benzin o hustotě 706 kg.m^{-3})

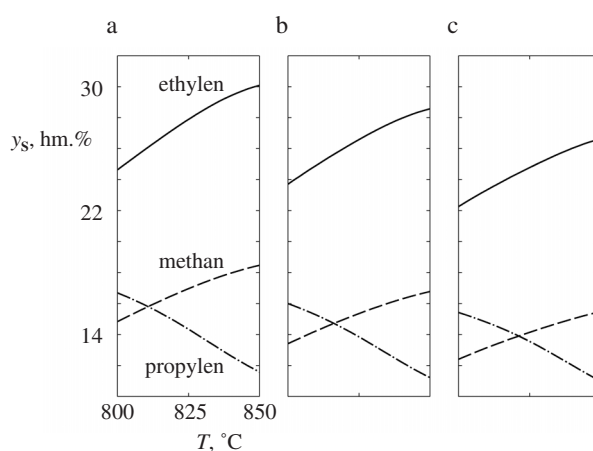
Vstupy				Výstupy	
laboratorní výtěžky [hm.%]		provozní parametry		simulované provozní výtěžky [hm.%]	
Methan	9,8	nástřik benzinu	$21,0 \text{ t.h}^{-1}$	Methan	15,0
Ethylen	23,2	výstupní teplota	$834 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Ethylen	25,7
Propylen	16,8	ředicí poměr	$0,6 \text{ kg.kg}^{-1}$	Propylen	13,5

Ethylen a propylen představují nejen nejdůležitější produkty pyrolýzy, ale společně s methanem se v praxi používají i k hodnocení konverze pyrolyzovaných směsí uhlovodíků (ob-

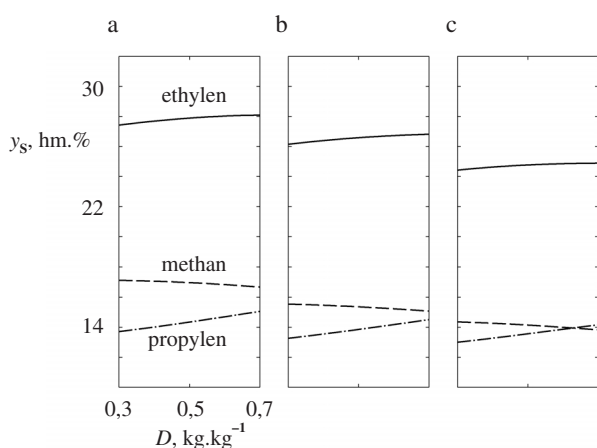
vykle v podobě hmotnostních poměrů ethylen/propylen a methan/propylen). Příklad konkrétních vstupů a výstupů neuronové sítě je uveden v tabulce II.



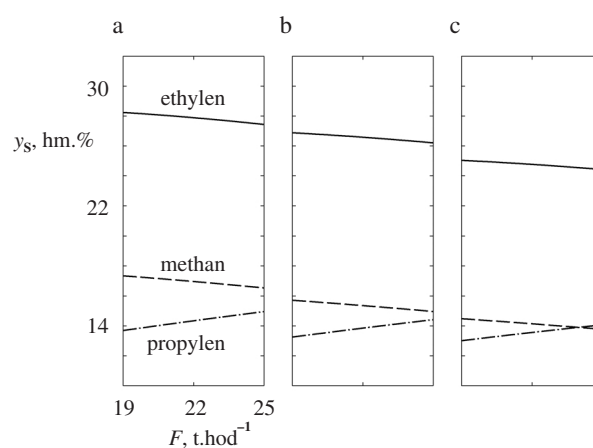
Obr. 6. Porovnání simulovaných (y_s) a provozních (y_E) výtěžků pyrolýzy primárních benzinů; ● methan, ■ ethylen, ▼ propylen



Obr. 7. Simulované výtěžky (y_s) vybraných produktů pyrolýzy typických primárních benzinů v závislosti na výstupní teplotě z vlásenky T . Vlásenka typu SRT III, hustota benzinů 680 (a), 706 (b) a 730 kg.m^{-3} (c), zatížení surovinou 22 t.h^{-1} , ředicí poměr pára/surovina $0,5 \text{ kg.kg}^{-1}$



Obr. 8. Simulované výtěžky (y_s) vybraných produktů pyrolýzy typických primárních benzinů v závislosti na ředícím poměru pára/surovina (D). Vlásenka typu SRT III, hustota benzinů 680 (a), 706 (b) a 730 kg.m^{-3} (c), zatížení surovinou 22 t.h^{-1} , výstupní teplota $825 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Obr. 9. Simulované výtěžky (y_s) vybraných produktů pyrolýzy typických primárních benzinů v závislosti na zatížení reaktoru surovinou (F). Vlásenka typu SRT III, hustota benzinů 680 (a), 706 (b) a 730 kg.m^{-3} (c), ředicí poměr pára/surovina $0,5 \text{ kg.kg}^{-1}$, výstupní teplota $825 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Pro predikci provozních výtěžků produktů pyrolýzy se jako optimální ukázala dopředná neuronová síť s jednou skrytou vrstvou obsahující pět neuronů. Síť byla učena v prostředí Neural Networks Toolbox pro MATLAB s využitím Levenbergovy-Marquardtovy optimalizační metody. Optimální struktura sítě byla hledána postupným testováním sítí od složitějších struktur k jednodušším. Jako kritérium optima byl použit součet čtverců odchylek simulovaných a naměřených dat provedený na tzv. validační sadě dat, tj. na datech, která nebyla využita při vlastním učení sítě. Zatímco hodnota tohoto kritéria pro trénovací data monotónně klesá s rostoucím počtem neuronů, na validační sadě dat dosahuje minima. Nárůst hodnoty kritéria pro vyšší než optimální počet neuronů je příznakem přeučení sítě způsobeného snahou popsat trénovací data přesněji, než dovoluje chyba měření. Validační sada obsahovala výsledky 20 provozních experimentů získaných pyrolýzou primárních benzinů na peci s vlásenkami typu SRT III. Reziduální odchylky mezi výtěžky validační sady a výtěžky simulovanými optimální neuronovou sítí jsou uvedeny v diagramu na obr. 6. Protože reziduální rozptyl je v relaci s chybou experimentálních měření¹⁰, diagram dokládá dobrou shodu predikovaných a experimentálních dat.

Příklady predikcí výtěžků methanu, ethylenu a propylenu v závislosti na teplotě reakční směsi na výstupu z vlásenky, ředicím poměru pára/surovina a zatížení reaktoru jsou pro typický lehký, střední a těžký primární benzin z Chemopetrolu Litvínov uvedeny na obr. 7 až 9. Z obrázků je především vidět, že s růstem hustoty benzinů, způsobeným především zvyšujícím se obsahem aromátů, klesají výtěžky všech hodnocených produktů, a že nejvýraznější vliv na změny výtěžků vykazuje v provozních podmínkách teplota. Výtěžky ethylenu a methanu jsou přímo úměrné teplotě pyrolýzy a nepřímo úměrné zatížení reaktoru. Pokles nebo nárůst výtěžků propylenu souvisí s dosažením nebo nedosažením jeho výtěžkového maxima, způsobeného měněním se poměrem následných rozkladných a adičních reakcí propylenu a primárních reakcí jeho tvorby z vyšších uhlovodíků. Příznivý vliv vyššího zředění inertem na výtěžky žádaných produktů ethylenu a propylenu a naopak snížení výtěžků methanu jsou způsobeny snížením parciálního tlaku uhlovodíků, a tím potlačením nežádoucích bimolekulárních sekundárních reakcí.

5. Závěr

Využití výsledků laboratorních experimentů v průmyslové praxi vyžaduje dodatečnou transformaci laboratorních dat

vhodným matematickým modelem. Jednu z možností transformace představují umělé neuronové sítě.

Dosavadní zkušenosti s provozem pyrolýzního plynového chromatografu a s přenosem výsledků laboratorních experimentů do provozních podmínek ukazují, že lze s dostatečnou spolehlivostí predikovat výtěžky základních produktů průmyslové pyrolýzy primárních benzinů.

Cílem dalšího výzkumu bude rozšíření testování surovin i na atmosférické plynové oleje, destilační zbytky z procesu hydrokrakování a na směsi kapalných surovin s vybranými recyklovanými frakcemi, např. s frakcí C₅.

LITERATURA

1. Come G. M., v knize: *Pyrolysis – Theory and Industrial Practice* (Albright L. F., ed.), str. 256. Academic Press, New York 1983.
2. Martens A. J., Glas J., Gaultier J. L.: *Hydrocarbon Process.* 4, 199 (1979).
3. Pant K. K., Kunzru D.: *Chem. Eng. J.* 67, 123 (1997).
4. Bělohav Z., Zámotný P., Herink T.: *Ropa, Uhlí, Plyn Petrochem.* 43, 46 (2001).
5. Herink T.: *Dizertační práce*. VŠCHT, Praha 2002.
6. Bělohav Z., Fiedler L.: *Chem. Biochem. Eng. Q.* 10, 113 (1996).
7. Bělohav Z., Zámotný P., Herink T.: *Chem. Eng. Process.*, odesláno k otištění.
8. Herink T., Bělohav Z.: *Chem. Listy* 93, 697 (1999).
9. Herink T., Bělohav Z.: *Ropa, Uhlí, Plyn Petrochem.* 42, 33 (2000).
10. Herink T., Fulín P., Lederer J., Bělohav Z.: *Oil Gas J.* 9, 50 (2001).

Z. Bělohav^a, D. Pavlík^a, T. Herink^b, P. Svoboda^b, P. Zámotný^a, and J. Marek^c (^aDepartment of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague, ^bChemopetrol Co., Litvínov, ^cShimadzu Handelsgesellschaft mbH, Prague): **Use of Pyrolysis Gas Chromatography for Evaluation of Thermal Cracking of Naphtha**

The use of pyrolysis chromatography for the evaluation of steam-cracking naphtha feedstocks in plant conditions is described. The laboratory pyrolysis involves a pulse quartz tube reactor and an online dual gas chromatograph equipped with a system of capillary columns and detectors. The quantified yields of pyrolysis products obtained in laboratory are transferred to the plant conditions using an artificial neural network.