

VÝVOJ LABORATÓRNEHO REAKTORA NA SLEDOVANIE TVORBY KOKSU PRI PYROLÝZE UHLĽOVODÍKOV

BORIS JAMBOR a ELENA HÁJEKOVÁ

*Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
elena.hajekova@stuba.sk*

Došlo 21.10.16, prijaté 20.4.17.

Kľúčové slová: tvorba koksu, pyrolýza, laboratórny pyrolyzny reaktor, vrstva SiO_2

Úvod

Strednotepelná pyrolýza uhlíkovodíkov v prítomnosti vodnej pary je najvýznamnejším priemyselným procesom prípravy nízkomolekulových alkénov. Výskum procesu pyrolýzy prebieha v oblasti využitia alternatívnych uhlíkovodíkových surovín¹, matematického modelovania² alebo inhibície tvorby koksu^{3–6}.

Tvorba a ukladanie koksu na vnútorných stenách pyrolyzných rúrok negatívne ovplyvňuje ekonomiku celej pyrolýznej jednotky. Koks vznikajúci pri pyrolýze spôsobuje tlakové straty, zhoršuje prechod tepla, vznik horúcich miest a koróziu nahličením⁷. Koks sa ukladá na steny reaktora a vysokoteplotného výmenníka (TLE), pokým teplota rúrok a tlaková strata nedosiahnu limitné hodnoty. Následne je potrebné odstaviť pyrolýznu jednotku a koks odstrániť (odkoksovanie).

Na tvorbu koksu má okrem typu pyrolyzovanej suroviny, reakčných podmienok a aditív potláčajúcich koksovania, vplyv aj materiál a povrchová úprava stien reaktora. Na zníženie katalytickej aktivity stien pyrolyzných rúrok sa môžu použiť povrchové úpravy ako leštenie povrchu, alonizácia povrchu alebo vytvorenie povlaku oxidu kremičitého^{6,8}. Taktiež sa používa aj technológia CVD (chemical vapor deposition) na nanášanie kovových vrstiev na vnútornú stenu reaktora⁹. Na konštrukcie reaktora sa v minulosti používala nehrdzavejúca oceľ s vysokým obsahom uhlíka. Postupne sa obohacovala rôznymi kovmi na znížovanie tvorby koksu. V súčasnosti sa na konštrukciu využívajú zliatiny s nízkym obsahom uhlíka ako HP 40, HK 45, Incoloy 600 a Incoloy 800HT a zvyšujú sa prídavky niklu a chrómu a malé množstvá nióbu a titánu^{3,10,11}.

Na našom pracovisku máme na sledovanie tvorby koksu k dispozícii laboratórny oceľový prietokový reaktor tvorený rúrkou v tvare U, uloženou v peci. V tomto reaktore sledujeme hmotnosť vytvoreného koksu v závislosti od doby experimentu pre plynné a kvapalné uhlíkovodíkové

suroviny. Konštrukcia reaktora však neumožňuje sledovať morfológiu vytvoreného koksu, resp. zmenu v zložení povrchu materiálov pri ich opotrebovaní nahličením alebo oxidáciou počas pracovnej a odkoksovej fázy. V práci je prezentovaný vývoj nového reaktora umožňujúceho tieto merania, vytváranie inertného povrchu na vnútorných stenách reaktora nanášaním povlaku z oxidu kremičitého, ako aj presnosť meraní tvorby koksu na platničkách z rôznych zliatin zavesených v reaktore.

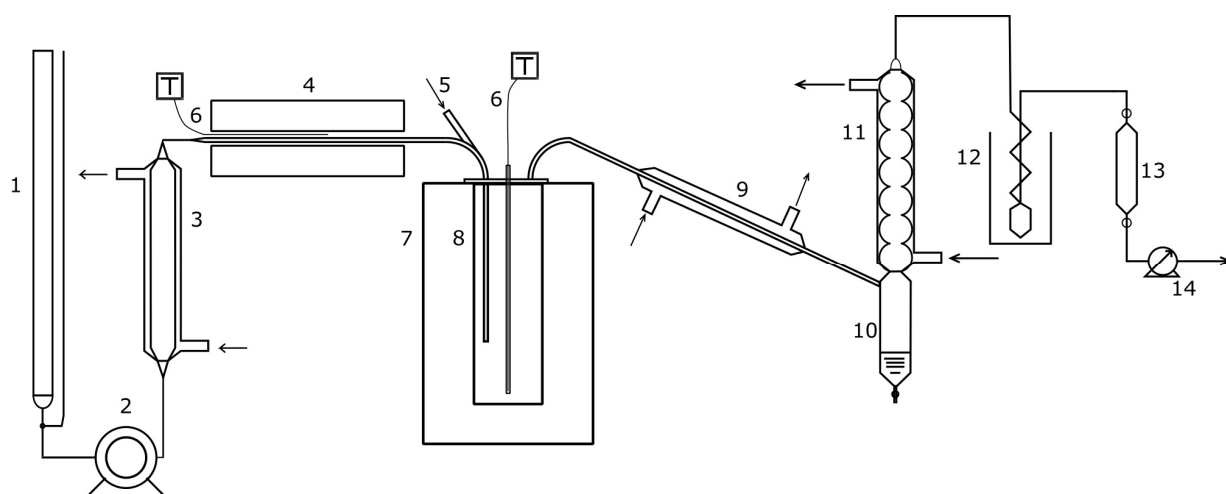
Experimentálna časť

Sledovanie tvorby koksu

Štúdium tvorby koksu sa uskutočnilo v zariadení znázornenom na obr. 1. Oceľový valcový reaktor je umiestnený v peci výrobcu CLASIC CZ s.r.o., umožňujúcej nastavenie a reguláciu teploty s presnosťou $\pm 1^\circ\text{C}$. Zásobník na kvapalnú surovinu predstavuje oplášťovanú sklenenú trubicu, v ktorej je uzavretá surovina na zabránenie jej odparovania do okolia. V plášti sa udržiava teplota $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Surovina sa dopravuje čerpadlom zo zásobníka do predohrevu, kde sa pri 480°C odparuje. Za predohrevom sa mieša s dusíkom v hmotnostnom pomere 1 : 0,7 a vstupuje do reaktora, kde dochádza k pyrolýze. Teplota vo vnútri reaktora sa sníma pomocou termočlánku umiestneného v ochrannnej nerezovej rúrke, na spodu uzavretej, ktorá siaha 3 mm nad dno reaktora. Na tejto rúrke sú v dvoch pozíciách (pri dne reaktora a v hornej časti reaktora) objímky, každá s dvomi háčikmi na zavesenie testovaných platničiek. Reakčné podmienky sú nastavené tak, aby spodné platničky boli vystavené teplote približne 800°C . Táto dvojica háčikov je používaná na testovanie zliatin využívaných na zhotovenie rúr etylénových pecí. Druhá dvojica háčikov je umiestnená tak, aby vzorky boli vystavené nižšej teplote pre testovanie zliatiny, z ktorej sa vyrábajú vysokoteplotné výmenníky (TLE). Stabilita reakčných podmienok bola potvrdená meraním teplotného profilu reaktora. Maximálna odchýlka teplôt na spodnej pozícii bola $800 \pm 1^\circ\text{C}$, na hornej pozícii $538 \pm 5^\circ\text{C}$. Reakčné produkty odchádzajúce z reaktora postupujú cez dva chladiče až do vymrazovacej sústavy a vzorkovnice na plynné produkty. Kvapalná fáza sa zachytáva v separátore.

Stanovenie hmotnosti vytvoreného koksu na platničkách, na vnútorných stenách reaktora a na hlave reaktora sa uskutočnilo diferenčným vážením týchto častí pred a po experimente. Po zvážení sa platničky bez poškodenia vrstvy koksu zavesili do rovnakej pozície v reaktore a zopakovalo sa meranie podľa rovnakého postupu a stanoveného času. Takto bolo možné zmerať viac meraní v sérii, počas ktorých sa koks nevypaľoval. Umožnilo to zmerať množstvo vytvoreného koksu na čistom kovovom povrchu a na povrchu, ktorý sa postupne pokrýval koksom.

Na konci každej série koksovania bolo nutné všetok koks v reaktore a na platničkách vypáliť. Koks, ktorý sa dal mechanicky odstrániť z vnútra reaktora, sa jemne vyklepal a vysypal a platničky sa zavesili na háčiky. Koks sa



Obr. 1. **Pyrolýzne zariadenie na tvorbu koksu;** 1 – zásobník na vodu, 2 – dávkovacie mikročerpadlo, 3 – zásobník na surovinu, 4 – predohrev, 5 – prívod dusíka, 6 – termočlánok, 7 – pyrolýzna pec, 8 – reaktor, 9, 11 – vodný chladič, 10 – separátor fáz, 12 – vymrazovačka, 13 – vzorkovnica na plyny, 14 – prietokomer na plyny

vypaľoval prúdom vzduchu pri teplote 800 °C, pokiaľ neklesol obsah oxidov uhlíka v odchádzajúcich plynoch takmer na nulu, maximálne počas 2,5 hodiny.

Úprava povrchu platničiek

Na získanie reprodukovateľných výsledkov je veľmi dôležitý spôsob úpravy povrchu platničiek pred samotným meraním. Na povrchu platničiek počas merania a odkoksovania dochádza k viacerým dejom. V prvom rade je to nauhličenie a strata častíc kovov, ktoré sú vytrhávané z povrchu a unášané na vrchu vlákien koksu. Počas vypaľovania je zase kov vystavený pôsobeniu kyslíka a dochádza k jeho oxidácii. Predchádzajúci viacročný výskum v oblasti koksovania v našom laboratóriu ukázal, že na redukciu oxidov železa, chrómu, niklu a iných kovov zastúpených v použitej oceli, vytvorených počas vypaľovania koksu, je možné použiť postup popísaný Shahom a spol.¹². Jedná sa o čiastočnú redukciu oxidov kovov v roztoku kyselín (3% HCl a 3% H₂SO₄).

Skenovacia elektrónová mikroskopia

Štruktúra vzoriek sa sledovala pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu JEOL 7500F. Obráz bol snímášaný elektronicky programom „PC SEM“ (ver3.0.1.8). Konkrétne podmienky skenovania čistého kovového povrchu, povrchovej úpravy oxidom kremičitým a povrchu s vrstvou koksu sú uvedené na príslušnej fotografii.

Surovina na pyrolýzu

Ako surovina bol použitý benzín s destilačným rozmedzím od 50 do 165 °C, s obsahom síry 0,062 % m/m a hustotou 706 kg m⁻³. Hmotnostné zastúpenie identifikovaných

uhľovodíkov bolo nasledovné: lineárne alkány 27,8 %, rozvetvené alkány 27,9 %, cykloalkány 32,6 % a aromáty 7,9 %.

Materiály reaktora a platničiek

Na výrobu nového laboratórneho reaktora bola použitá oceľ 304. Je ľahšie opracovateľná, dostupná a lacnejšia ako zliatiny používané v priemyselných pyrolýznych jednotkách. Z nej boli vyhotovené aj platničky, ktoré boli postupne upravované rovnakým spôsobom ako vnútorný povrch reaktora a slúžili na pozorovanie vplyvu týchto úprav na povrch ocele, pomocou metódy SEM. Elementárne zloženie ocele 304 je zosumarizované v tab. I.

Kruhové platničky s priemerom 20 mm a hrúbkou 4 mm, určené na sledovanie ukladania koksu, boli vysuštružené z troch rôznych materiálov 16Mo3, Incoloy 800HT a GX45. 16Mo3 je materiál používaný pre vysokoteplotné výmenky tepla a špeciálne uplatnenie má v oblasti spracovania ropy. Zliatiny Incoloy 800HT a GX45 majú vysokú odolnosť voči korózii pri vysokých teplotách (nauhličovanie, oxidácia, sulfidizácia). Používajú sa ako vysokokvalitné materiály na zhotovenie rúr pyrolýznych pecí. Elementárne zloženie stanovené metódou EDX je uvedené v tab. I. Pre zliatinu Incoloy 800HT je uvedené pre porovnanie aj zloženie z certifikátu¹³ dodaného pri zakúpení materiálu. Naše výsledky zloženia povrchu stanovené metódou EDX sú vo veľmi dobrej zhode s údajmi z certifikátu.

Energiovo-disperzná RTG spektrometria

Topografia a elementárna analýza čistých a opakovane používaných platničiek sa sledovala pomocou metódy energiovo-disperznej RTG spektrometrie (EDX)

Tabuľka I

Elementárne zloženie povrchov testovaných zliatin (16Mo3, Incoly 800HT, GX45) a materiálu reaktora (oceľ 304)

Prvok	Zloženie [% m/m]				
	oceľ 304	16Mo3	800HT		GX45
	EDX	EDX	výrobca ¹³	EDX	EDX
Cr	18,59	0,17	20,05	20,99	38,13
Ni	9,12	–	31,46	30,31	43,13
Fe	68,99	98,51	46,04	46,79	15,31
Mn	2,22	0,95	0,65	0,76	1,36
Si	0,33	0,29	0,33	0,31	1,43
Mo	–	0,07	–	–	–
Cu	0,48	–	0,07	–	–
Ti	0,15	–	0,49	0,49	–
Al	0,13	–	0,47	0,36	–
Nb	–	–	–	–	0,64

na prístroji HITACHI SU 3500. Pri snímaní povrchu bolo použité napätie 20 kV a prúd 60 μ A. Boli použité zväčšenia 200 a 1000 $\times$. Snímky a analýzy boli zhotovované programom Oxford AZtec 3.1.

Výsledky a diskusia

Zhotovenie reaktora

Pri návrhu nového reaktora na sledovanie tvorby koksu pri strednoteplotnej pyrolýze uhl'ovodíkových surovín sme museli sklbiť viaceré požiadavky na funkčnosť, geometriu a materiál reaktora.

- Reaktor má umožniť sledovanie tvorby koksu pri pyrolýze plyných alebo kvapalných surovín v prítomnosti inertného zried'ovadla na platničkách z rôznych materiálov príp. s rôznou povrchovou úpravou.
- Steny reaktora nemajú vplyvať na usadzovanie koksu na platničkách – zabezpečiť to môže inertný povrch, alebo povrch dostatočne vzdialený od platničiek, aby neovplyvňoval ukladanie koksu na ich povrchu.
- Reaktor sa musí dať ľahko rozoberať a umožniť manipuláciu s platničkami.
- Tvar a veľkosť testovaných kovových platničiek musia byť prispôbené tak, aby ich bolo možné vložiť do prístrojov na sledovanie morfológie koksu (SEM), ako aj zmien v zložení povrchov testovaných platničiek (EDX).

Niektorí výskumníci, aby eliminovali vplyv stien pyrolýzneho reaktora, sledujú tvorbu koksu v reaktore z kremenného skla, iní v kovových reaktoroch. Kvôli jednoduchšej manipulácii a výrobe zvolili sme si prácu v oceľovom reaktore, ktorého povrch sme chceli pokryť inertnou vrstvou oxidu kremičitého, podľa publikovaných

postupov. Reaktor pozostáva z dvoch hlavných častí: hlava a telo reaktora, ktoré sa spájajú pomocou závitů. Telo je vysústružené z jedného kusu ocele kvôli nežiaducim zvarom, ktoré by sa mohli pri vysokých teplotách deformovať, prípadne prepúšťať plyné produkty pyrolýzy.

Vytvorenie vrstvy oxidu kremičitého na stenách reaktora

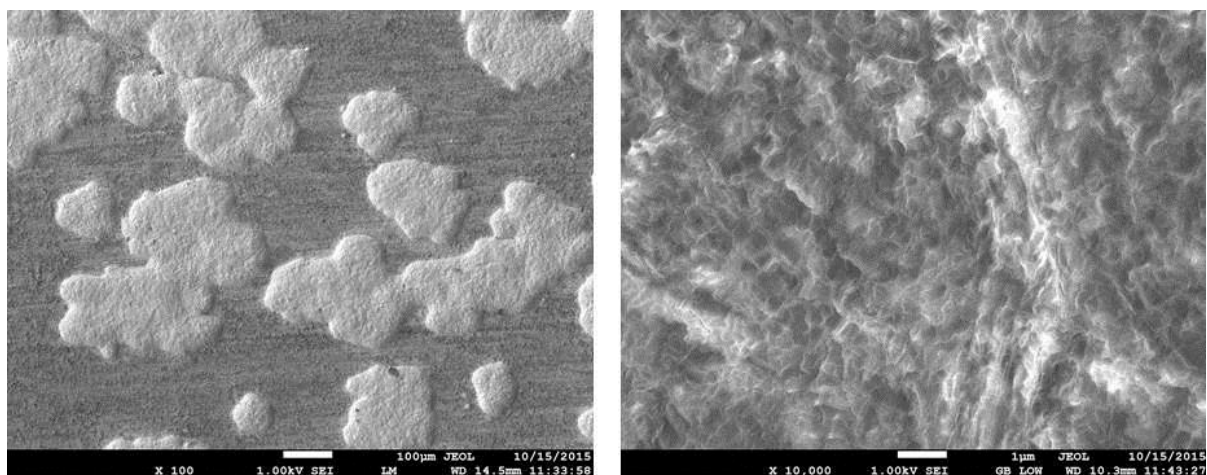
Aby sme zabránili katalytickému účinku stien reaktora na tvorbu koksu, vyskúšali sme dve rôzne technológie vytvárania inertnej vrstvy oxidu kremičitého na vnútornom povrchu reaktora. Oxid kremičitý je známy redukciou katalytickej tvorby koksu, ako už bolo diskutované vo viacerých prácach^{4,14,15}.

Nanášanie z pár

Prvý postup pomocou nanášania z pár je popísaný v patente¹⁵. Pozostáva z dvoch častí – predúprava povrchu za vzniku oxidov a samotné nanosenie z pár. Princíp nanosenia inertnej vrstvy je tepelný rozklad alkoxyasilánu pri kontakte s povrchom substrátu (reaktora), na ktorý má byť vrstva nanosená. Pre zvýšenie efektívnosti tohto procesu sa k alkoxyasilánu pridáva plyn ako oxid uhličitý, vodná para, oxidy dusíka alebo síry, ktoré vytvárajú mierne oxidačnú atmosféru pri rozklade.

Vytvorenie vrstvy oxidov kovov na povrchu reaktora sa uskutočnilo vypálením reaktora acetylén/kyslíkovým plameňom, po ktorom nasledovala úprava povrchu vodnou parou pri teplote 870 °C. Na obr. 2 sú viditeľné početné naoxidované plochy ako výsledok tejto úpravy, ktoré mali napomôcť lepšiemu prichyteniu vrstvy oxidu kremičitého ku kovovému povrchu.

Podľa údajov uvedených v patente¹⁵ sa zvolil objemový pomer tetraetyl ortosilikátu, vodnej pary a dusíka 0,5 : 50 : 49,5 a zmesou sa pôsobilo na povrch reaktora počas



Obr. 2. Povrch reaktora po povrchovej úprave vodnou parou; zväčšenie vľavo 100× a vpravo 10 000×

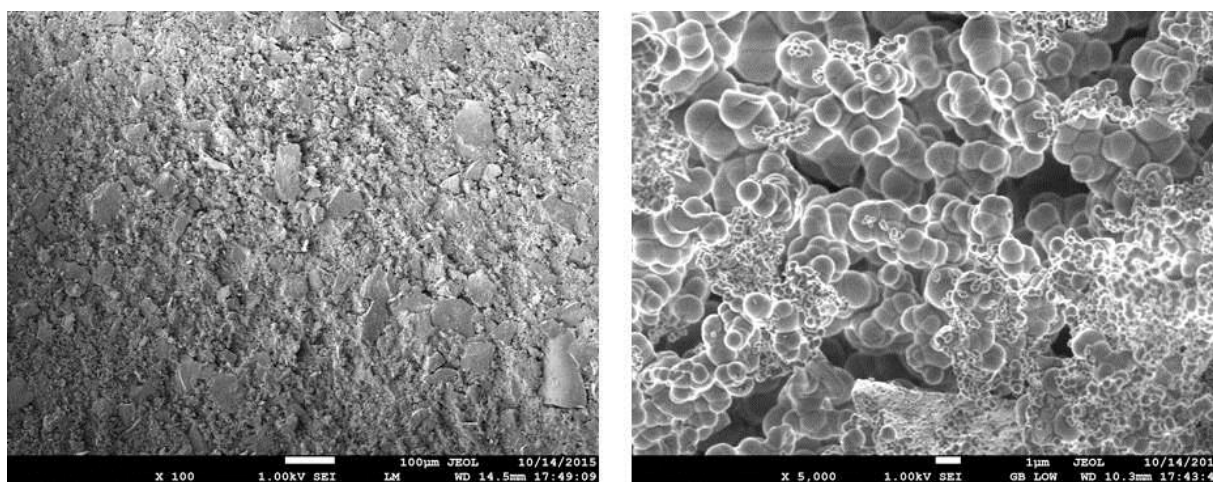
45 min pri teplote 780 °C. Týmto postupom sa podarilo naniesť výraznejšiu vrstvu oxidu kremičitého len na dno reaktora a na výstup z reaktora. Na bočných stenách sa vytvorila len nesúvislá tenká vrstvička z jemných častíc, ktoré sa dali oterom odstrániť. Vrstvička SiO_2 nanosená na testovacie platničky je viditeľná na obr. 3. Na záberoch sú zachytené guľové častice oxidu kremičitého, ktoré netvoria kompaktnú vrstvu na kovovom povrchu. Vzhľadom na malé pokrytie povrchu reaktora vrstvou oxidu kremičitého, zvolili sme metódu sól-gél, ktorá mala vytvoriť súvislú vrstvu zosieťovaných oxidov na kovovom povrchu.

Nanášanie vrstvy oxidu kremičitého sól-gél metódou

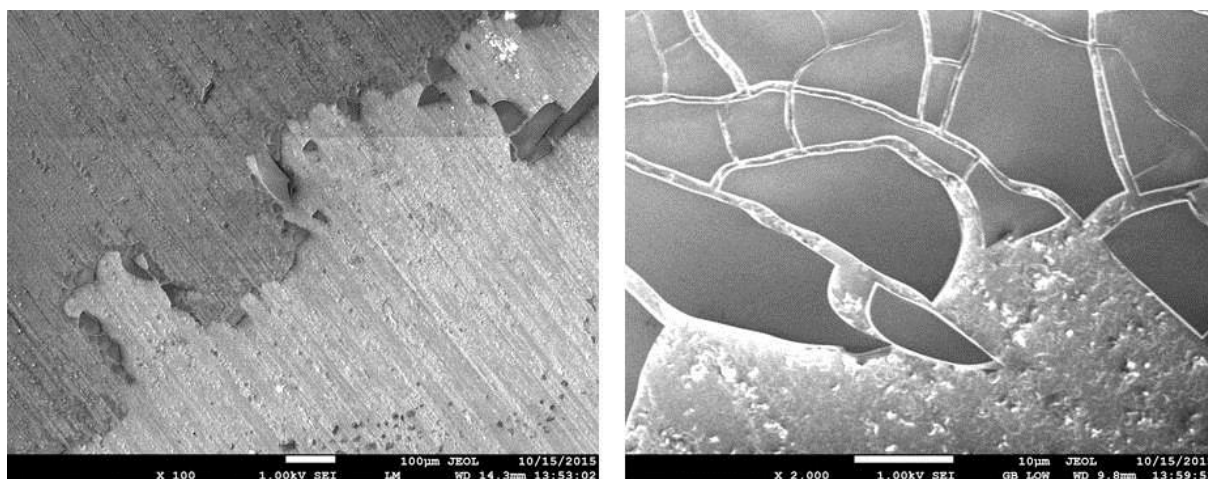
Podstatou tohto procesu je vytvorenie siete oxidov postupnými kondenzačnými reakciami molekulových prekurzorov v kvapalnom médiu a ich nanosenie na tuhý

povrch^{6,8}. Sól-gél sa najčastejšie pripravuje hydrolýzou a následnou kondenzáciou a polymerizáciou štvorfunkčného alkoxidu v prostredí minerálnej kyseliny. Polymerizáciou vznikajúce reťazce a častice sa aglomerujú do siete za tvorby gélu, ktorý sa nanáša na kovové povrchy. Súčasne dochádza k odpareniu nízkomolekulového rozpúšťadla, najčastejšie alkoholu⁸.

Nanášaním oxidu kremičitého touto metódou vznikol na vnútornom povrchu reaktora súvislejší jemný film, ktorý je viditeľný na SEM snímku na obr. 4. Film bol ale popraskaný hneď po príprave, napriek pomalému vyhrievaniu a chladeniu počas vypaľovania vrstvy v muflovej peci, pravdepodobne v dôsledku rozdielnej tepelnej rozťažnosti kovu a SiO_2 . Po vytvorení vrstvy sme zaznamenali nárast hmotnosti tela reaktora, ktorý zodpovedal uloženiu vrstvy v množstve $5,3 \text{ mg cm}^{-2}$ povrchu a hrúbke vrst-



Obr. 3. Nános jemných častíc oxidu kremíka na povrchu ocele 304; zväčšenie vľavo 100× a vpravo 5000×



Obr. 4. Vrstva oxidu kremíka po nánose metódou sól-gél na povrchu ocele 304; zväčšenie vľavo 100× a vpravo 2000×

vy okolo 20 μm . Reaktor bol následne použitý na merania tvorby koksu pri pyrolýze heptánu pri 800 $^{\circ}\text{C}$. Vzniknutá vrstva potlačila tvorbu koksu približne o 50 % v porovnaní s tvorbou koksu na čistom kovovom povrchu reaktora.

Vzhľadom na praskliny vo vrstve SiO_2 , ktoré umožnili katalytické pôsobenie materiálu reaktora na tvorbu koksu, dochádzalo pri používaní reaktora ku postupnému opadávaní ochrannej vrstvy spolu s koksom. Po celkovej

dobe používania reaktora 8 hodín sme na základe poklesu hmotnosti vyčisteného reaktora predpokladali, že došlo k úplnému odstráneniu, opadaniu vrstvy SiO_2 . V práci¹⁵ na zlepšenie naviazania SiO_2 na kovový povrch bolo použité vytváranie kompozitnej vrstvy v prítomnosti dimetyldisulfidu. Predpokladali silnú adsorpciu síry na kovovom povrchu a tvorbu kompaktnejšieho filmu. Pripravili vrstvu približne o hrúbke 15 μm . Tvorbu koksu zredukovali

Tabuľka II

Stanovenie presnosti merania tvorby koksu na materiáloch Incoloy 800HT a GX45 pri 800 $^{\circ}\text{C}$, 16Mo3 pri 540 $^{\circ}\text{C}$, pri pyrolýze benzínu na čistých platničkách (120 min) a na platničkách pokrytých koksom (240 min)

Zliatina	$t = 120 \text{ min}$				$t = 240 \text{ min}$			
	m [mg]	$\bar{m}$ [mg]	σ [mg]	δ [%]	m [mg]	$\bar{m}$ [mg]	σ [mg]	δ [%]
GX45	6,36	5,68	1,62	29	7,33	9,42	1,56	17
	7,65				10,10			
	5,15				10,62			
	4,70				9,47			
	4,56				9,57			
800HT	27,94	26,00	4,75	18	27,12	22,82	4,04	17
	26,55				20,27			
	31,06				23,82			
	21,80				23,94			
	22,64				18,94			
16Mo3	2,59	2,61	1,02	39	3,69	6,08	3,40	56
	2,29				5,23			
	2,35				8,14			
	3,22				7,26			

o 78 %, ale neuviedli, ako dlho vydržala táto vrstva na stenách reaktora.

Predkoksovanie stien reaktora

Pri meraniach, ktoré sme uskutočnili po neúspešnom nanášaní vrstvy SiO_2 , sme pozorovali, že sa na čistom kovom povrchu reaktora po odkoksovaní tvorilo počas prvých 120 min až 15 g koksu. Vysoká hmotnosť koksu bola spôsobená katalytickým vplyvom čistých stien reaktora. Táto zväčšená tvorba koksu mohla značne ovplyvniť aj ukladanie koksu na platničkách a spôsobiť vysokú relatívnu chybu pri ukladaní koksu na čistých platničkách. Množstvo koksu vytvoreného na stenách reaktora pri ďalších experimentoch v sérii sa ale zmenšilo a pohybovalo sa v intervale 0,5 až 5 g. Na základe týchto pozorovaní sme sa rozhodli, že pred začatím každej série meraní deaktivujeme čistý povrch reaktora koksom vytvoreným pri pyrolýze bez vzoriek zliatin a až potom začneme s meraniami na platničkách.

Stanovenie presnosti merania tvorby koksu

Autori, ktorí uvádzajú výsledky meraní tvorby koksu, robia priemer z dvoch, alebo troch meraní, ale len veľmi zriedkavo uvádzajú presnosť alebo chybový interval získaných výsledkov¹⁶. Po aplikovaní predkoksovania a po optimalizácii reakčných podmienok uskutočnili sme päť meraní s použitím primárneho benzínu a troch rôznych zliatin za rovnakých reakčných podmienok. Hmotnosti koksu, smerodajné odchýlky a relatívne chyby meraní na jednotlivých zliatinách sú uvedené v tab. II. Zavedením procesu predkoksovania reaktora sa nám podarilo znížiť relatívnu chybu merania zo 70 % pri prvých 120 minútach na 29 % pri GX45 a 18 % pre Incoloy 800HT. Počas nasledujúcich 240 minút mala relatívna chyba hodnotu 17 % pre obe

zliatiny.

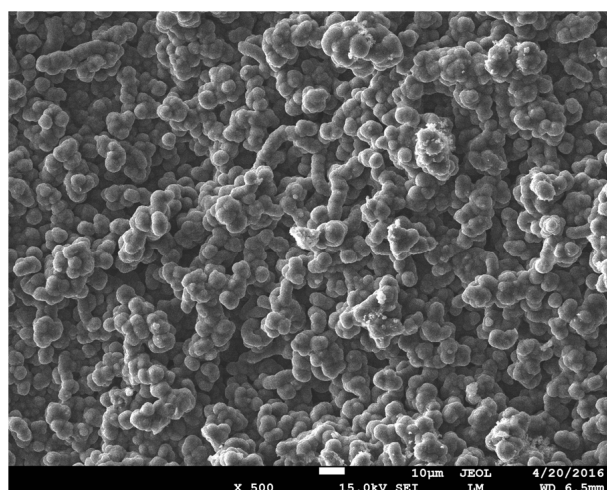
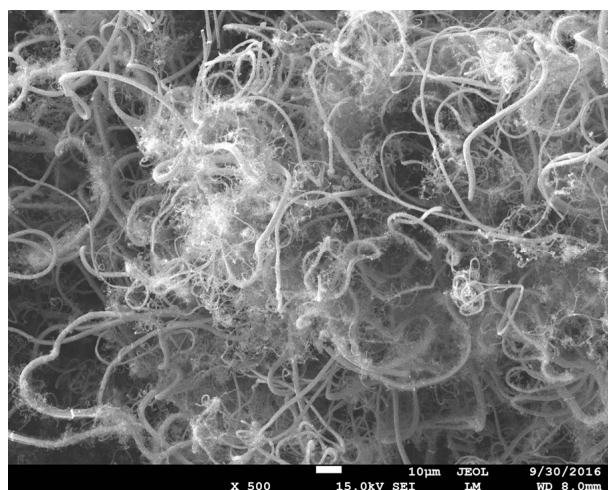
Z nameraných hodnôt hmotnosti koksu vyplýva, že najviac koksu sa tvorilo na zliatine Incoloy 800HT, čo umožnilo dosiahnuť aj najlepšiu presnosť pri meraní. Pri malých hmotnostiach relatívna chyba rástla. Na zliatine GX45 sa počas prvého 120 minútového experimentu tvorilo 4× menej koksu ako na zliatine Incoloy 800HT, čo je pravdepodobne výsledkom väčšieho obsahu chrómu a mangánu v tejto zliatine. Množstvo koksu vytvorené v ďalšom 240 minútovom experimente bolo menšie pri oboch zliatinách, čo svedčí o postupnom pokrývaní čistého povrchu platničky a o zmenšovaní katalytického vplyvu železa a niklu na ukladanie koksu. Pri Incoloy 800HT klesla rýchlosť tvorby koksu na menej ako polovicu z 1,4 na 0,6 $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$.

Pri experimentoch so zliatinou 16Mo3 sme stanovili relatívnu chybu 39 % pri 120 minútach a 56 % pri nasledujúcich 240 minútach. Stanovenie hmotnosti vytvoreného koksu na tejto zliatine nebolo dostatočne presné, čo mohlo byť zapríčinené koróziou tejto zliatiny v dôsledku redukcie oxidov v kyselinovom kúpeli. Potrebný je ešte ďalší výskum a optimalizácia predúpravy tohto materiálu. Ďalším nepriaznivým faktorom mohlo byť to, že hodnota maximálnej pracovnej teploty je 530 °C, pričom pri experimentoch bola dlhodobo vystavená teplote 540 °C.

Geometria platničiek, ktorú sme zvolili pri návrhu reaktora, je vhodná na sledovanie morfológie koksu, o čom svedčia zábery zo SEM. Na obr. 5 je viditeľná vrstva koksu vytvorená na zliatine Incoloy 800HT pri použití dvoch benzínov s rozdielnym skupinovým zložením a obsahom síry.

Záver

Vývoj laboratorného reaktora a experimentálneho postupu poskytujúceho dostatočne presné výsledky tvorby



Obr. 5. SEM snímky koksu vytvoreného na zliatine Incoloy 800HT pri použití dvoch typov benzínov; zväčšenie 500×

koksu při střednotepločné pyrolýze je veľmi náročný. Získané hodnoty relatívnych chýb na materiáloch Incoloy 800 HT a GX45 sú uspokojivé a porovnateľné s výsledkami Gandarillas a spol.¹⁶, ktoré boli merané s relatívnymi chybami do 30 %. Takto po použití predkoksovania stien a optimalizácii reakčných podmienok umožňuje nový laboratórny reaktor merať tvorbu koksu pri pyrolýze rôznych uhľovodíkových surovín s vyhovujúcou presnosťou. Vždy je však potrebné uskutočniť aspoň tri merania s jednou surovinou a vypočítať z nich priemer. Veľkou výhodou tohto reaktora je možnosť sledovať morfológiu koksu v závislosti od doby pyrolýzy, ako aj zmeny v zložení povrchov testovaných platničiek s narastajúcim počtom pracovných cyklov koksovania, vypaľovania.

LITERATÚRA

- Petrů J., Zámstný P.: Chem. Listy 110, 239 (2016).
- Zámstný P., Karaba A., Olahová N., Petrů J., Patera J., Hájeková E., Bajus M., Bělohav Z.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 109, 259 (2014).
- Crynes L. L., Crynes B. L.: Ind. Eng. Chem. Res. 26, 2139 (1987).
- Wang J., Reyniers M. F., Van Geem K. M., Marin G. B.: Ind. Eng. Chem. Res. 47, 1468 (2008).
- Chunlan L., Shaoping X., Yixiong G., Shuqin L., Changhou L.: Carbon 43, 2295 (2005).
- Wang D., Bierwagen G. P.: Prog. Org. Coat. 64, 327 (2009).
- Bělohav Z., Vobrátilová V.: Chem. Prum. 5, 140 (1994).
- Vasconcelos D. C. L., Carvalho J. A. N., Mantel M., Vasconcelos W. L.: J. Non-Cryst. Solids 273, 135 (2000).
- Zychlinski W., Wynns K. A., Ganser B.: Mater. Corros. 53, 30 (2002).
- Gandarillas A. E. M., Van Geem K. M., Reyniers M. F., Marin G. B.: Ind. Eng. Chem. Res. 53, 6358 (2014).
- Verdier G., Carpentier F.: Hydrocarbon Process. 90, 61 (2011).
- Shah Y. T., Stuart E. B., Sheth K. D.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 15, 518 (1976).
- Special Metals, Inspection Certificate, Incoloy 800HT.
- Brown D. E., Clark J. T. K.: USPTO 4 099 990 (1978).
- Zhou J., Xu H., Liu J., Qi X., Zhang L., Jiang Z.: Mater. Lett. 61, 5087 (2007).
- Gandarillas A. E. M., Van Geem K. M., Reyniers M. F., Marin G. B.: Ind. Eng. Chem. Res. 53, 13644 (2014).

B. Jambor and E. Hájeková (*Department of Organic Technology, Catalysis and Petroleum Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava*): **Development of Laboratory Reactor for Determination of Coke Formation during Pyrolysis of Hydrocarbons**

The development and testing of a new laboratory reactor, enabling the study of the coke formation, its morphology and changes in material composition during hydrocarbon pyrolysis are presented. The apparatus allows one to measure the coke deposition for liquid and gaseous hydrocarbon feedstocks on plates made of various materials, suspended in the steel reactor. Formation of an inert layer of SiO₂ on the inner wall of the reactor suppressing the catalytic effect of the reactor on the course of pyrolysis reactions was studied. Chemical vapor deposition and sol-gel coating method have been tested. In the former case, a non-uniform powder porous layer was formed on the reactor wall, whereas the latter method yielded a cracked film. Due to gradual falling of the created SiO₂ layer, pre-coking of the reactor walls, forming thin protective carbon layer before each set of experiments, was finally chosen. Accuracy of coke formation measurements was verified through pyrolysis of naphtha.