



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

214923
(11) (B1)

(22) Prihlásené 18 07 79
(21) (PV 5013-79)

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 30 10 84

(51) Int. Cl.³
C 10 G 9/16

(75)
Autor vynálezu

BAJUS MARTIN ing. CSc., VESELÝ VÁCLAV prof. ing. DrSc., BAXA JOZEF doc. ing. CSc., KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc., BUČKO MILOŠ ing., KRIVULKA IVAN ing., SLIMÁK JOZEF ing., METKE MARIÁN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob pasivácie reaktora pri pyrolýze

Vynález sa týka spôsobu pasivácie reaktora pri pyrolýze na olefiny.

Doteraz patria pyrolýzy na etylén k základným procesom v petrochémii. Pri tepelnom rozklade individuálnych uhľovodíkov a ropných frakcií na žiadané olefiny prebiehajú nielen primárne reakcie za vzniku vodíka, metánu, ľahkých alkánov a alkénov, ale i sekundárne reakcie, ktoré vedú k štiepnym, dehydrogenačným, hydrogenačným a kondenzačným produktom. Na výťažky plyných, kvapalných a tuhých pyrolýzných produktov tj. koksu vplýva okrem reakčných podmienok i druh použitého reaktora. Vlastnosti konštrukčného materiálu, pomer vnútorného povrchu k objemu a chemická aktivácia alebo pasivácia vnútorného povrchu reaktora rôznymi chemickými látkami sa prejavuje v kinetike procesu a v zložení pyrolýzných produktov. Za tým účelom sa študovala pyrolýza individuálnych uhľovodíkov i ropných frakcií v reaktoroch z nekovov (sklo, kremeň, porcelán), kovov (železo, nikel, zlato, striebro, kobalt, titán), zliatin (monel, ascology, incoloy 800) a nehrdzavejúcej ocele rozdielného zloženia. Efekt steny sa uplatňuje najmä tam, kde je pomer povrchu k obje-

mu reaktora zväčšený. V železnom reaktore je rýchlosť premeny väčšia než v kremennom alebo v zlatom reaktore. Železo, kobalt a nikel podporujú koksovanie, na rozdiel od kremeňa, porcelánu, striebra alebo zlata.

Tvorba pyrouhlíka, ktorý sa vo forme koksu usadzuje na vnútornom povrchu pecných rúr vedie k zhoršeniu prestupu tepla, k poklesu výťažku finálnych produktov, k poklesu výkonnosti pece pre pyrolýzu a k zníženiu životnosti pecných rúr. Z uvedeného je zrejmé, že znížením koksovania pri pyrolýze by sa dosiahlo podstatné zlepšenie ekonomických ukazovateľov. Mnoho úsilia sa venuje hľadaniu prísad s inhibičným účinkom na tvorbu koksu. Ako inhibítory sa odskúšali viaceré typy chemických zlúčenín, pričom ich širšie uplatnenie v prevádzkových podmienkach je najčastejšie limitované účinnosťou, dostupnosťou alebo cenou. Na odkoksovanie pyrolýzneho reaktora sa bežne používajú vzduch, vodná para alebo ich zmes. Tieto oxidačné činidlá reagujú s pyrouhlíkom na kysličníky uhlíka a vodík, pričom dochádza aj k naoxidovaniu vnútorného povrchu na kovové kysličníky. Takto naoxidovaný povrch vo zvýšenej miere fa-

vorizuje priebeh sekundárnych reakcií hlavne tvorbu pyrouhlíka. Prejavuje sa to najmä pri nábehu pyrolýzy uhľovodíkovej suroviny. Oxidačne aktivovaný povrch spôsobuje zvýšené koksovanie predovšetkým na exponovaných miestach, akými sú nerovnosti povrchu, ohyby, zúžené prierezy, tepelne namáhané časti. Tvorba koksu môže byť tak intenzívna, že dochádza na uvedených miestach až k zapchaniu reaktora.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom pasivácie reaktora pri pyrolýze individuálnych uhľovodíkov a ropných frakcií s teplotou varu 30 až 400 °C v prítomnosti vodnej pary, ktorého podstata spočíva v tom, že sa vnútorný povrch pyrolýzneho reaktora pred pyrolýzou pasivuje sírou alebo tepelne rozložiteľnými sírnymi zlúčeninami v teplotnom intervale 600 až 900 °C v trvaní od 10 až 180 minút pri priestorovej rýchlosti od 2 kg/m³.h do 3000 kg/m³.h vzhľadom na prítomnú síru v použitej zlúčenine.

Výhody spôsobu pasivácie reaktora podľa vynálezu spočíva v tom, že sa pasiváciou vnútorného povrchu pyrolýzneho reaktora sírnymi zlúčeninami pred pyrolýzou uhľovodíkovej suroviny účinne zabráňuje konverzii uhľovodíkov na pyrouhlík, takže sa neusadzuje vo forme koksu na vnútornom povrchu reaktora. To umožňuje predĺžiť dobu pyrolýzneho zariadenia, čím sa zlepši výkonnosť pece.

Experimenty sa uskutočnili v prietochom rúrkovom reaktore z nehrdzavujúcej ocele v teplotnom intervale od 600 do 900 °C. Tlak sa pohyboval od 0,05 do 0,5 MPa, výhodne od 0,1 do 0,2 MPa a zdržná doba bola kratšia ako 1 s. Pyrolyzovali sa individuálne uhľovodíky a ropné frakcie s teplotou varu od 30 do 400 °C, hlavne benzíny, petroleje a plynové oleje.

Na opracovanie pyrolýzneho reaktora sa vyskúšal väčší počet organických i anorganických zlúčenín síry. Z anorganických látok sa pridávali elementárna síra, sirovodík, sirouhlík, kyslíčnik siričitý, sirníky, sírany, tiosírany kovov prvej a druhej skupiny periodickej tabuľky, alebo amóniových zlúčenín. Z organických sírnych látok to boli zlúčeniny typu merkaptánov, sulfidov, sulfoxidov, disulfidov, xantátov, tiofénu a ich aromatických a alifatických derivátov pričom deriváty obsahujú 1 až 32 uhlíkových atómov. Ďalej to boli zlúčeniny fosforu a síry typu alkenyltiofosfóniových kyselín alebo 0,0' - dialkyl-ditiofosforečných kyselín prípadne ich anorganické a organické soli alebo estéry, najmä soli kovov prvej a druhej skupiny periodickej tabuľky alebo amóniové soli, pričom alkyly obsahujú 1 až 16 uhlíkových atómov.

Spôsob dávkovania do pyrolýzneho systému bol daný charakterom a vlastnosťami sírnych zlúčenín. Napríklad sirovodík sa dávkoval priamo do reaktora. Vodorozpustné

zlúčeniny (napríklad sirníky, sírany) sa dávkovali vo forme vodných roztokov. Sírne látky, ktoré sú rozpustné v uhľovodíkoch, sa pridávali vo forme uhľovodíkových roztokov.

Účinnosť sirovodíka a elementárnej síry na pasiváciu vnútorného povrchu reaktora sa sledoval pri pyrolýze u heptánu a benzínu za katalytického reformovania po extrakcii arómatov (benzínový rafinát). Benzínový rafinát mal teplotu varu 37 °C až 156 °C, hustotu 691 kg/m³. Teplota pyrolýzy a pasivácie reaktora bola 820 °C. Teplota predohrevu bola 400 °C vo všetkých experimentoch.

Výsledky experimentov sú uvedené v tabuľke 1, 2, 3 a 4.

T a b u ľ k a 1

Pyrolýza bez pasivácie:

Surovina	benzínový rafinát	heptán
Teplota (°C)	820	820
Zdržná doba (s)	0,25	0,25
Nástrek (g/h)	30,5	31,02
Doba experimentu (min.)	60	60
Hmotnosť koksu (g)	0,9	1,0
Prírastok koksu (% hm.)	2,9	3,2

Pasivácia reaktora sa robila čistým plyným sirovodíkom a roztokom elementárnej síry v heptáne (0,2 % hm.) a v benzínovom rafináte (0,1 % hm.).

T a b u ľ k a 2

Pasivácia sirovodíkom:

Prietok H ₂ S (ml/min.)*	50	50
Doba pasivácie (min.)	10	30
Prírastok hmotnosti reaktora po pasivácii (g)	0,25	0,42

* Prietok H₂S v kg/m³.h = 652,3

T a b u ľ k a 3

Pasivácia elementárnou sírou:

Pasivátor	benzínový rafinát + 0,1 % hm. elementár. síry	n-heptán + 0,2 % hm. elementár. síry
Prietok (g/h)	30,9 ÷ ^a	31,1 ÷ ^b
Zdržná doba (s)	0,25	0,24
Doba pasivácie (min.)	30	30
Prírastok hmotnosti reaktora po pasivácii (g)	0,5	0,7

÷ Priestorová rýchlosť pasivátora vzťahovaná na množstvo prítomnej síry:

a) 4,28 kg/m³.h

b) 8,57 kg/m³.h

Tabuľka 4

Pyrolýza po pasivácii reaktora:

Pasivácia	sirovodíkom		elementárnou sírou v			
			benzínový rafinát		heptáne	
Nástrek	heptán		benzínový rafinát		heptán	
Prietok (g/h)	31,4	30,6	30,2	30,1	30,6	30,6
Doba experimentu (min.)	60	60	30	60	30	60
Zdržná doba (s)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Hmotnosť koksu (g)	Ø	Ø	0,16	Ø	0,05	Ø

Z porovnania výsledkov pyrolýzy pred pasiváciou (príklad 1) a po pasivácii (príklad 4) kovového reaktora z nehrdzavejúcej ocele je vidieť rozhodujúci vplyv sírnych zlúčenín na tvorbu koksu v počiatočnej fáze po nábehu pyrolýzy. Koksovanie buď neprebiehalo, alebo len v minimálnej miere.

Predmet vynálezu

Spôsob pasivácie reaktora pri pyrolýze individuálnych uhľovodíkov a ropných frakcií s teplotou varu 30 až 400 °C v prítomnosti vodnej pary na olefiny vyznačujúci sa tým, že sa vnútorný povrch pyrolýzneho reaktora pred pyrolýzou pasivuje sírou alebo tepelne

rozložiteľnými sírnymi zlúčeninami v teplotnom intervale 600 až 900 °C v trvaní 10 až 180 minút pri priestorovej rýchlosti od 2 kg/m³.h do 3000 kg/m³.h vzhľadom na prítomnú síru v použitej zlúčenine.