



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

**Parciální oxidace vysokovroucích uhlovodíkových směsí na**

Hanika, Jiří  
2013

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-161348>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 17.04.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz).

# Parciální oxidace vysokovroucích uhlovodíkových směsí na poloprovorní jednotce

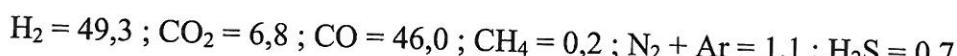
J. Hanika,<sup>1</sup>J.Lederer,<sup>2</sup>F., Nečesaný,<sup>2</sup>F. Nečesaný F.jr.,<sup>2</sup>W. Poslední,<sup>3</sup>V. Tukač, V. Veselý  
ÚCHP AV ČR, Praha; <sup>1</sup>VÚANCH, Ústí n.L.; <sup>2</sup>UNIPETROL RPA, Litvínov; <sup>3</sup>VŠCHT Praha

## Souhrn

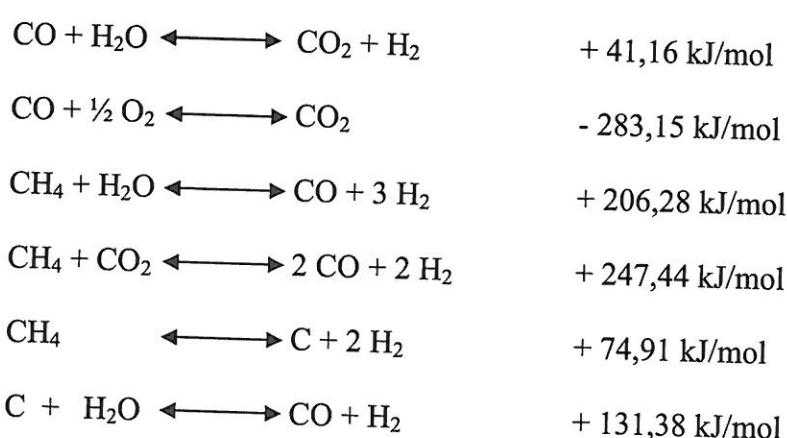
Výzkum parciální oxidace vysokovroucích uhlovodíků kyslíkem v přítomnosti vodní páry byl motivován zajistit zvýšenou poptávku na vodík, který je nezbytný pro hlubší hydrogenační rafinace ropných frakcí k zajištění kvalitnějších motorových paliv. Experimenty na vylepšené poloprovorní aparatuře instalované v UNIPETROL, a.s., Litvínov byly realizovány v součinnosti VÚANCH, a.s., Ústí n. L., ÚCHP AV ČR, v. v. i. a VŠCHT Praha. V průběhu testů byla prokázána dobrá funkčnost a požadovaný výkon poloprovorní aparatury i solidní reprodukovatelnost měření. Byl zjištěn výrazný vliv vodní páry na selektivitu parciální oxidace vysokovroucích uhlovodíků s ohledem na požadované složení výstupního plynu. Dále se ukázalo, že obsah vodíku v reakčním produktu při parciální oxidaci směsi visbreakingového zbytku a visbreakingového destilátu, ředěných pyrolyzním topným olejem dosahuje hodnoty 50 procent. Zastoupení složek v plynném produktu bylo ve velmi dobré shodě se složením syntézního plynu, produkovaného na provozní jednotce UNIPETROL RPA, vybudované dle licence společnosti Shell.

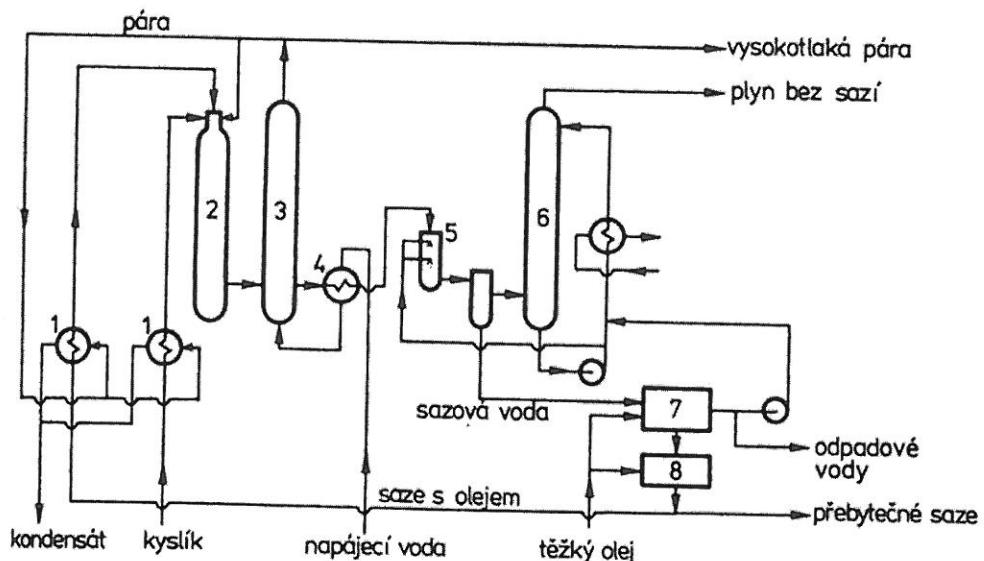
## Úvod

Procesy parciální oxidace uhlovodíkových surovin zaujmají významné místo v petrochemii a slouží k výrobě syntézního plynu a potažmo vodíku z destilačních zbytků při zpracování ropy<sup>1</sup>. Zjednodušené schéma jednotky POX, vyvinuté firmou Shell – obrázek 1, je provozováno ve společnosti UNIPETROL RPA v Litvínově. Surovina se zplyňuje vodní parou a kyslíkem při teplotě nad 1300 °C za tlaku 3,5 MPa. Výkon provozní jednotky umožňuje vyrobit v 1 m<sup>3</sup> reakčního prostoru 1500 m<sup>3</sup>/h plynu o typickém složení (% obj.):



Při parciální oxidaci se uplatňuje, vedle nedokonalého spalování uhlovodíků na oxid uhličitý, oxid uhelnatý, vodu a vodík, pyrolýzy suroviny na saze a metan, také řada rovnovážných endotermních, resp. exotermních reakcí (viz standardní reakční entalpie, 25°C):





Obr.1: Schéma procesu parciální oxidace mazutu podle postupu Shell<sup>1</sup>

Pro výrobu vodíku se oxid uhelnatý katalytickou konverzí s vodní parou přemění na oxid uhličitý, který se stejně jako sulfan odstraní následnou vypírkou. Zvýšená požádavka po vodíku, který je nezbytný pro hlubší hydrogenační rafinace ropných frakcí k zajištění mimo jiné kvalitnějších motorových paliv, byla impulzem k hledání dalších surovin pro proces parciální oxidace. Jednu variantu představovalo využití biologických odpadů<sup>2,3</sup>. V nedávné době byla vybudována poloprovozní aparatura na společnou parciální oxidaci odpadních uhlovodíků a řepkového šrotu<sup>4</sup>, na které byla ověřena možnost zplyňování suspenze řepkového šrotu ve vysokovroucím oleji<sup>5-10</sup>.

V této práci byla uvedená aparatura použita k výzkumu vlivu parametrů parciální oxidace několika uhlovodíkových surovin, které se lišily svými tokovými vlastnostmi (především bodem varu a viskozitou), na složení výstupního plynu (selektivitu procesu) a rovněž na tvorbu sazí, využitelných jako sorbentu či plniva v gumárenském průmyslu. Byla testována reproducibilnost a stabilita procesu a sledován byl také vliv průtoku páry, resp. jeho poměru k surovině a kyslíku.

## Popis technologického procesu a charakteristika surovin

K experimentům byla použita unikátní poloprovozní aparatura, vybudovaná v areálu poloprovozu UNIPETROL RPA. Vlastní průtočný reaktor pro parciální oxidaci uhlovodíků byl realizován válcovou nádobou, opatřenou žáruvzdornou vyzdívkou s přídavným elektrickým topným systémem, kompenzujícím významnou část tepelných ztrát. Vnitřní prostor reaktoru měl výšku 2 m a průměr 0,4 m. Uvnitř reaktoru byl ve třech pozicích měřen axiální teplotní profil reakční směsi. Ze změřených teplot byla určena střední teplota reakce.

V horním víku reaktoru byla zabudována vodou chlazená co-anulární tryska pro přívod suroviny, kyslíku a vodní páry. Surovina a voda dávkovaná do vyvíječe vodní páry byly nastřikovány kalibrovanými čerpadly. Reakční produkt byl mžikově zchlazován a propíráno vodou. Plynná směs byla uváděna do spalovací pece kvůli likvidaci vodíku a oxidu uhelnatého. Měření a regulace aparatury a archivace parametrů a dat byla prováděna digitálně s využitím programu WinControl 2005.

V průběhu měření byly v pravidelných intervalech odebírány vzorky plynného produktu pro GC analýzu a rovněž byl shromažďován vzorek sazové vody pro následné rozboru. Na základě chromatografické analýzy bylo kontrolováno dosažení ustáleného stavu aparatury. Po jeho dosažení byly následující 3 analýzy vzorků průměrovány kvůli zvýšení přesnosti měření.

Na poloprovozní jednotce POX byly zplyňovány 3 suroviny. V úvodu měření byl použit pyrolýzní topný olej (PTO) ze sjíždění výroby PTO, tzv. „sjížděcí PTO“, tj. s nižší viskozitou a hustotou (hmotnostní poměr prvků C:H=92:8; viskozita  $21,7 \text{ mm}^2/\text{s}$  při  $100^\circ\text{C}$ ; hustota  $1084 \text{ kg/m}^3$  při  $15^\circ\text{C}$ ). S použitím této suroviny byl vyzkoušen a otestován výkon nového hořáku (pokus A), proveden test reprodukovatelnosti měření (pokusy B1 a B2) a proměřen vliv poměru průtoku páry k nástřiku suroviny a dávkování kyslíku (pokusy A, B1, B2, C).

Další prověřovanou surovinou byla směs pyrolýzního topného oleje a vařákového zbytku kolony naftalenového koncentrátu PTO + ZNK (poměr 60 : 40). Vlastnosti této suroviny (pokus D) se příliš neliší od vlastností samotného PTO. V tomto případě však uvedená směs byla dávkována do reaktoru záložním čerpadlem ( místo hlavního čerpadla, použitého v ostatních pokusech), přičemž nástřik suroviny byl poloviční. To znamená, že v tomto pokuse byl aplikován dvojnásobný poměr kyslíku k surovině, což se projevilo ve sníženém obsahu vodíku a zvýšené koncentraci oxidu uhličitého v reakčním produktu.

V závěru provedené etapy měření (pokus E) byla jako surovina použita třísložková směs, obsahující visbreakingový zbytek, visbreakingový destilát (poměr 1 :1) a kvůli snížení viskozity produktů visbreakingu byly tyto dále zředěny pyrolýzním topným olejem. Úhrnný hmotnostní poměr třísložkové směsi činil VBZ : VBD : PTO =  $3,85 : 3,85 : 6$  (poměr C:H:S=89:9:2). V tomto případě se na základě hmotnostní bilance obsahu suroviny v zásobníku před a po testu ukázalo, že tato směs byla, kvůli své vyšší viskozitě než má pyrolýzní topný olej, nastřikována do reaktoru poněkud nižší rychlostí (1,21 místo 1,50 kg/hod.). Tento 20%ní rozdíl však nezpochybňuje pozitivní výsledky, dosažené při tomto testu.

## Výsledky a diskuze

### Přehled provedených testů

V tabulce 1 jsou uvedeny podmínky pokusů na poloprovozní aparatuře POX. Jsou zde uvedeny vzájemné poměry reakčních komponent a aktuální průtoky surovin, kyslíku a páry do reaktoru POX. Pokusy A a C se od ostatních odlišovaly jiným průtokem páry, přiváděné

do reaktoru. Při pokusu A byl průtok páry přibližně o polovinu vyšší, zatímco v pokusu C byl o třetinu snížen oproti ostatním pokusům.

Složení výstupního plynu a průměrná teplota uvnitř reaktoru v ustáleném režimu jsou pak pro tyto testy uvedeny v následující tabulce 2. Pro porovnání vlivu kvality suroviny a průtoku páry na proces parciální oxidace byl posuzován především obsah hlavních složek - vodíku a oxidu dusíku v reakčním produktu. Přítomnost dusíku ve vzorcích pocházela z kontaminace odebraného plynu vzduchem při vzorkování reakčního produktu.

**Tabulka 1.** Podmínky provedených pokusů

Pokus	Zplyňovací poměry			Dávkování složek		
	O <sub>2</sub> /sur. kg/kg	pára/sur. kg/kg	pára/O <sub>2</sub> kg/kg	surovina kg/h	O <sub>2</sub> m <sup>3</sup> /h	pára kg/h %
A	1,00	0,81	0,81	1,43	0,998	1,16 148
B1; B2	1,00	0,54	0,54	1,43	0,998	0,78 100
C	1,00	0,35	0,35	1,43	0,998	0,50 64
D	1,95	1,07	0,55	0,74	0,998	0,79 100
E	1,18	0,65	0,55	1,21	0,998	0,79 100

**Tabulka 2.** GC analýza plynitého produktu a střední teplota při provedených pokusech

Pokus	Surovina	Pára (%)	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	T <sub>prům.</sub> (°C)
A	PTO	148	41,3	22,2	0,27	0,95	34,1	1,21	0,01	0	1156
B1	PTO	100	42,6	12,7	0,71	1,97	39,8	1,16	0,02	0	1186
B2	PTO	100	42,5	14,1	0,35	1,14	41,5	0,45	0	0	1187
C	PTO	64	43,1	9,78	0,49	1,78	44,1	0,69	0,01	0	1220
D	PTO+ZNK	100	33,4	28,7	0,39	1,28	35,8	0,32	0	0	1197
E	VBZ+D+PTO	100	51,7	6,8	0,25	1,17	38,2	1,68	0,05	0,16	1202

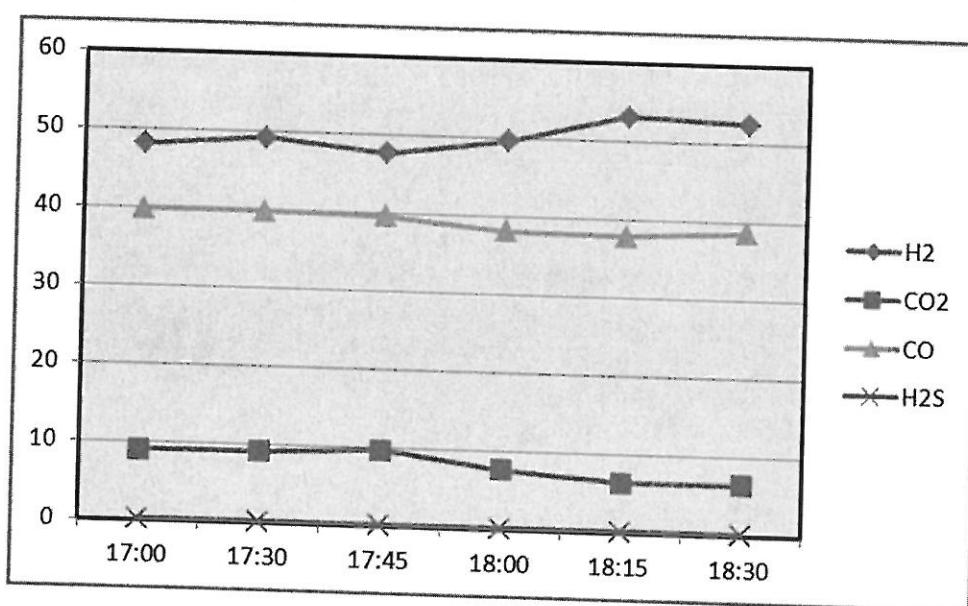
Z uvedených výsledků jednoznačně vyplývá očekávaný poznatek, že jak kvalita suroviny, poměr kyslíku k surovině, tak průtok páry reaktorem významně ovlivňují složení produktu v procesu parciální oxidace.

Časově nejdelší pokus při stejných podmínkách (15 hod., měření B1 a B2) byl využit rovněž k prověření reprodukovatelnosti měření na poloprovozní aparatuře POX. Při tomto testu byl jako surovina použit pyrolýzní topný olej, přičemž reakční podmínky jsou uvedeny v tabulce 2. Složení reakčního produktu a průměrná teplota v reaktoru, které jsou uvedeny v tabulce 3, svědčí o velmi dobré shodě hodnot koncentrací jak hlavních produktů – vodíku a oxidu uhelnatého, tak i dalších minoritních komponent. Rozdíly lze přičíst jen omezené přesnosti chromatografické analýzy. Rovněž rozdíl průměrných teplot při měření B1 a B2 ( $3^{\circ}\text{C}$ ) je bezesporu výborný a svědčí o solidní reprodukovatelnosti experimentu a časové stabilitě aparatury (nástrík suroviny, průtoky páry a kyslíku, tepelný režim reaktoru).

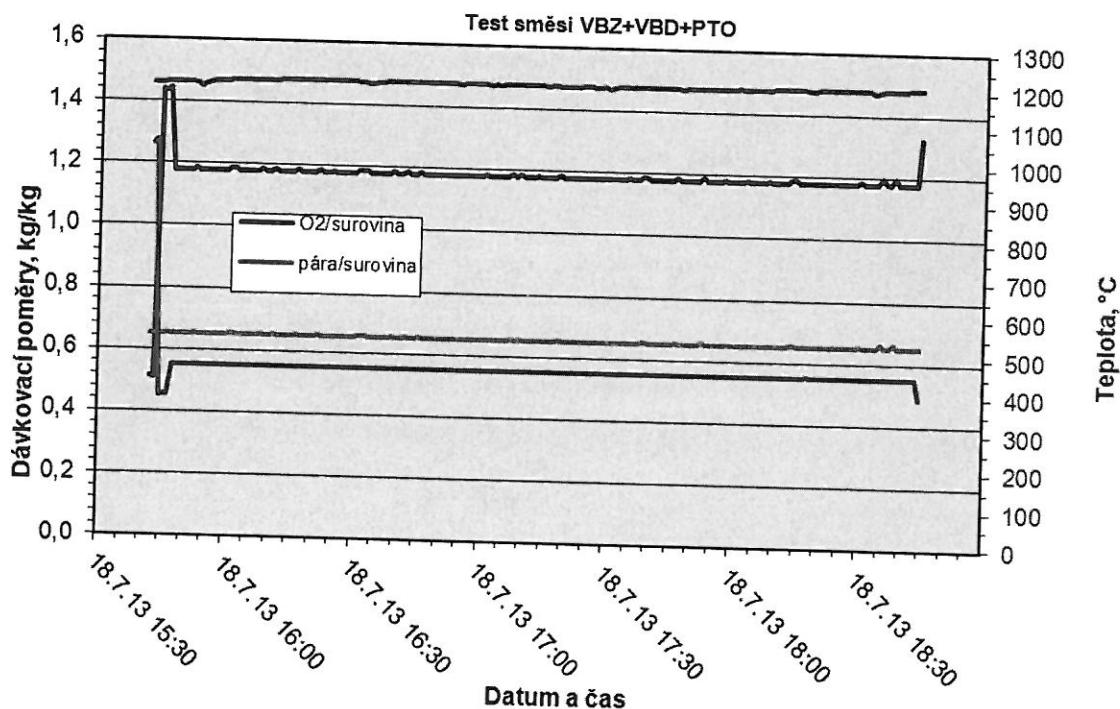
### Ustalování režimu reaktoru

Příklad ustalování režimu reaktoru při změně parametrů procesu z podmínek pokusu D na podmínky pokusu E (přechod na směsnou surovинu VBZ+VBD+PTO ) ilustrují údaje o klíčových složkách v produktu, uvedené v obrázku 1. Je evidentní, že minimální doba, potřebná k dosažení ustáleného stavu reaktoru po změně suroviny činí cca 1 hodinu.

Po ustálení režimu reaktoru bylo konstatováno, že průměrná teplota v reaktoru je při stabilizovaných podmínkách konstantní. Stabilita režimu reaktoru při tomto experimentu dokládají také data, snímaná řídícím počítačem v režimu „on-line“, která jsou pro ilustraci uvedena na obrázku 2. Je evidentní, že reaktor v tomto případě měl dobře stabilizované vstupní proudy a rovněž sledovaná reakční teplota svědčí o tepelně ustáleném režimu parciální oxidace.



Obrázek 1: Významné složky v reakčním produktu (% obj.) při ustalování reaktoru pokus E

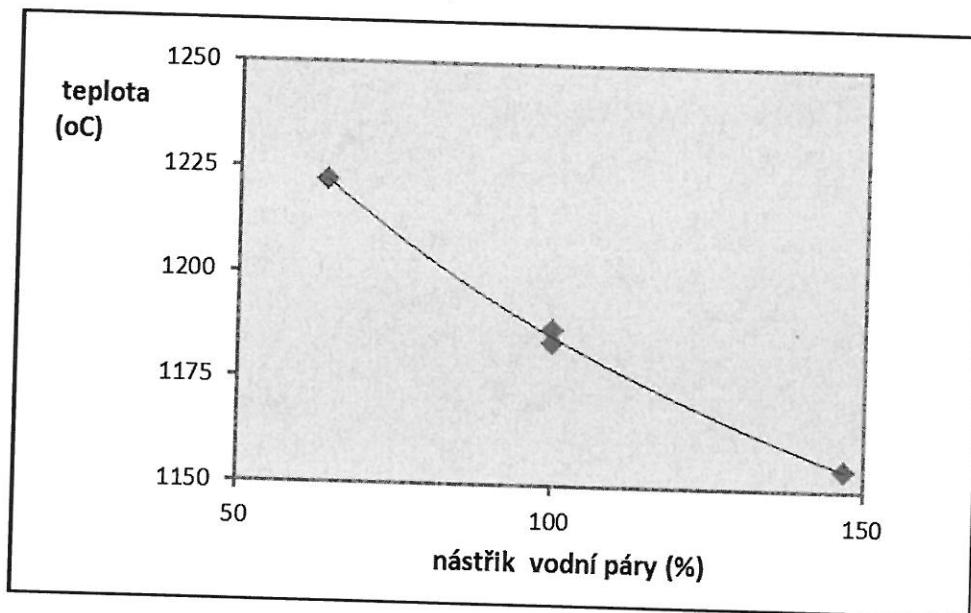


**Obrázek 2:** Záznam dat o hmotnostních poměrech nástříků reakčních složek a střední teplota v reaktoru POX; pokus E

### Vliv průtoku vodní páry

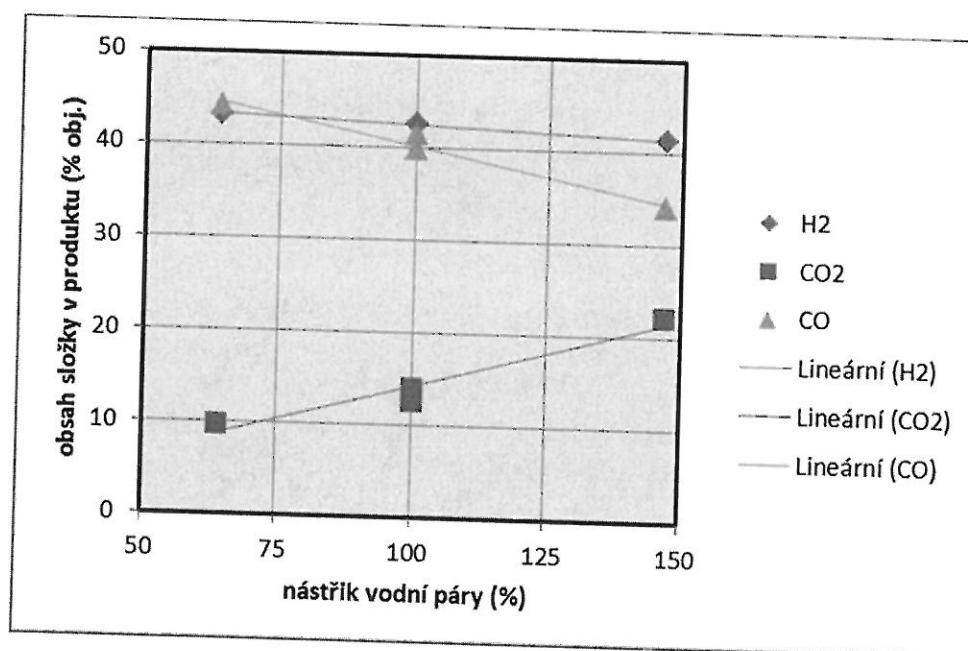
Při pokusech A, B1, B2 a C byl parciálně oxidován pyrolyzní topný olej a to při různé rychlosti dávkování páry do reaktoru. Vliv průtoku páry na střední teplotu v reaktoru je ukázán na obrázku 3. Z obrázku je patrné, že s rostoucím průtokem páry a tedy i s celkovým průtokem reakční směsi reaktorem dochází ke zřejmému poklesu střední teploty v reaktoru. Tento jev je kumulativním výsledkem složitých chemických přeměn v reaktoru, kde probíhá soustava oxidačně-redukčních reakcí s exotermním a endotermním průběhem. Je evidentní, že při vyšším průtoku páry se zvýší rychlosť proudění reakční směsi reaktorem a současně také tepelná kapacita reakční směsi. Důsledkem je pak kratší doba zdržení reakční směsi v reaktoru a současně snížená reakční rychlosť kvůli nižšímu parciálnímu tlaku hlavních reakčních komponent – kyslíku a uhlovodíků.

Zmíněné kinetické jevy významně ovlivňují složení reakčního produktu, jak dokumentuje obrázek 4. Zatímco obsah vodíku v produktu se s rostoucím nástříkem vodní páry téměř nemění, vyšší koncentrace vodní páry v reakčním prostoru podporuje vyšší tvorbu oxidu uhličitého na úkor oxidu uhelnatého. Nižší parciální tlak vodní páry v reakční směsi tak potlačuje konverzi CO na CO<sub>2</sub>.



Obrázek 3: Vliv průtoku páry na střední teplotu v reaktoru; Pokusy A, B1+B2, C

Z uvedených výsledků však zatím nelze potvrdit, či vyvrátit, zda výstupní složení reakční směsi, opouštějící poloprovozní reaktor odpovídá ustavení termodynamické rovnováhy, nebo je výsledkem složitých kinetických procesů. Určitý závěr bude možné přjmout na základě porovnání naměřených experimentálních dat se simulačními výpočty (prováděnými ovšem právě na základě předpokladu o dosažení termodynamické rovnováhy).



Obrázek 4: Vliv nástřiku vodní páry na hlavní složky produktu; Pokusy A, B1+B2, C

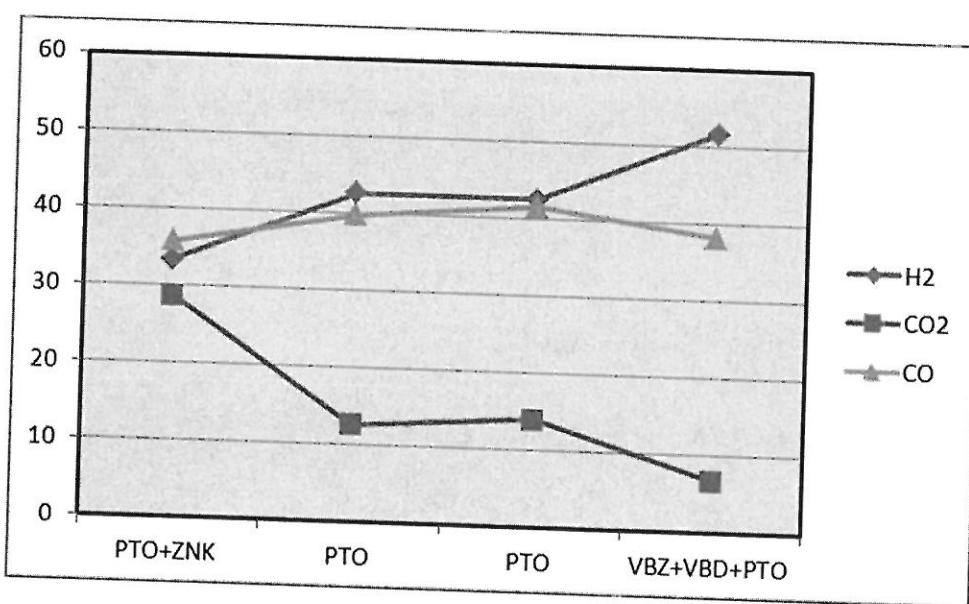
## Porovnání uhlovodíkových surovin

Vliv povahy suroviny na obsah hlavních složek produktu byl sledován v pokusech B1+B2, D a E. Reakční podmínky při těchto pokusech jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3. Získaná data jsou porovnána v tabulce 3 a znázorněna na obrázku 5. Podstatně nižší obsah vodíku a zvýšená koncentrace oxidu uhličitého v reakčním produktu z pokusu D má příčinu v polovičním nástřiku suroviny do reaktoru a tedy v dvojnásobném poměru kyslíku k surovině, než byl aplikován v ostatních pokusech.

**Tabulka 3:** Vliv suroviny na tvorbu vodíku a oxidů uhlíku (% obj.) v procesu POX

Pokus	Surovina	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
D	PTO+ZNK	33,4	28,7	35,8
B1	PTO	42,6	12,7	39,8
B2	PTO	42,5	14,1	41,5
E	VBZ+VBD+PTO	51,7	6,8	38,2

Ze získaných výsledků pokusů B1, B2 a E je zřejmé, že kvalita suroviny dramaticky ovlivňuje složení produktu. Tato skutečnost je v souladu s následující představou. Je pravděpodobné, že vyšší těkavost suroviny (nižší "střední" bod varu) a tedy také nižší obsah uhlíku vede k menší tvorbě radikálů, nezbytných pro reakce při procesu POX. Vzniká tak především méně oxidu uhličitého.

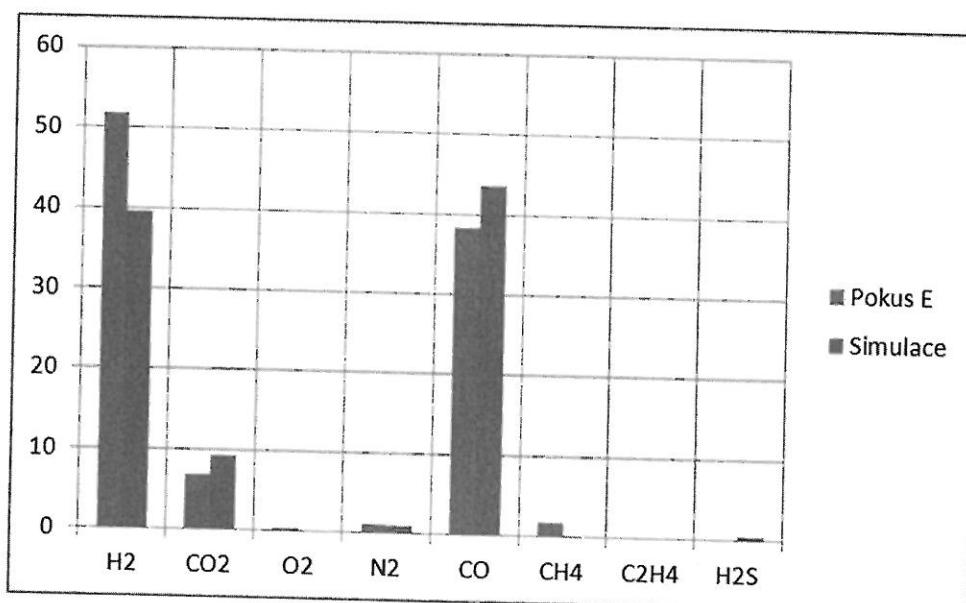


**Obrázek 5:** Vliv povahy suroviny na obsah hlavních složek produktu; Pokusy B1+B2, D, E

## Simulační model procesu parciální oxidace

V naší předcházející studii<sup>8</sup> byl použit simulační model procesu parciální oxidace, založený na představě termodynamické rovnováhy mezi všemi reakčními složkami a produkty, dosažené v reaktoru. Výpočet je založen na minimalizaci Gibbsovy funkce. Pro experiment E bylo prvkové složení suroviny nahrazeno zástupnými složkami – antracen (0,666), antrachinon (0,013), dodekan (0,224), benzothiofen (0,097), chinolin (0,001) a to v hmotnostních poměrech stejného prvkového složení jako měl nástřik suroviny do reaktoru. Simulační výpočet byl proveden s použitím programu AspenPlus®. Porovnání experimentálních výsledků se simulačním výpočtem je ukázáno na obrázku 6. Je zřejmé, že rovnovážný model dobře vystihuje chování reakčních složek za podmínek parciální oxidace. Podobný souhlas byl zjištěn i v případě ostatních provedených pokusů.

Dále bylo konstatováno, že složení plynného produktu významně ovlivňuje parametr lambda (molární poměr kyslíku k oxidované surovině), jehož mezní hodnota rovná 1 odděluje redukční a oxidační režim procesu (při termické pyrolýze je hodnota parametru rovna 0). Vznik žádaného vodíku při procesu POX je samozřejmě možný jen v redukčním režimu, kdy také vzniká podstatně méně oxidu uhličitého oproti oxidu uhelnatému<sup>8</sup>. V redukčním režimu se část uhlíkaté suroviny přeměňuje na saze, coby vedlejšího reakčního produktu. V případě pokusu E hodnota parametru lambda činila 0,472 .



**Obrázek 6:** Složení plynného produktu (%mol), experiment versus simulační výpočet pokus E (parametr lambda = 0,472)

## Sazový produkt

Při všech provedených experimentech docházelo k výrazné tvorbě sazí. Jejich produkce byla monitorována vypouštěním sazové vody, která vzniká při mžikovém chlazení odpunu z reaktoru vstřikem vody s malým obsahem tenzidu (cca několik promile). Následující obrázek 7 dokumentuje hydrofobní charakter sazí, které ani po opakovaném přidání tenzidu stále pluly na vodní hladině na které se rovněž tvořily jejich shluky.



**Obrázek 7:** Detail plovoucí vrstvy sazí na hladině sazové vody po vypuštění ze zásobníku pokus D (parametr lambda = 0,795)

V další etapě výzkumu bude žádoucí prověřit bilanci uhlíku, přeměněného ze suroviny při parciální oxidaci na plynné produkty, tj. oxidy uhlíku s metanem a na saze, vznikající při redukčním režimu procesu. Kromě toho bude také zajímavé posoudit granulometrii, porézní strukturu a adsorpční vlastnosti sazí v závislosti na charakteru zpracovávané suroviny a reakčních podmínek parciální oxidace.

## Závěr

Experimenty na poloprovozní jednotce POX, provedené v 1. pololetí 2013 proběhly úspěšně a s nadějnými výsledky s použitím reálné suroviny. Prokázala se solidní funkčnost a výkon vylepšené aparatury, prověřila se dobrá reprodukovatelnost měření.

Byl zjištěn výrazný vliv vodní páry na selektivitu parciální oxidace vysokovroucích uhlovodíků. Dále se ukázalo, že obsah vodíku v reakčním produktu při parciální oxidaci směsi visbreakingového zbytku a visbreakingového destilátu, ředěných pyrolýzním topným olejem dosahuje hodnoty 50 procent. Zastoupení složek v plynném produktu bylo ve velmi dobré kvalitativní shodě se složením syntézního plynu, produkovaného na provozní jednotce UNIPETROL RPA, vybudované dle licence společnosti Shell.

## **Poděkování**

Tato práce vznikla v souvislosti s realizací projektu „Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum“ ev. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0071, který je financován, prostřednictvím Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, z prostředků Strukturálních fondů EU (konkrétně Evropský fond pro regionální rozvoj) a státního rozpočtu ČR.

## **Literatura**

1. Veselý V., Mostecký J. a kol.: *Petrochémia*, Alfa Bratislava, 1989, kap. 3.1.3 Parciální oxidace uhlovodíkových surovin, str. 256-260.
2. Tukač V., Hanika J., Veselý V., Lederer J., Nečesaný V.: *Termodynamický rozbor parciální oxidace biodepadu a rafinerských zbytků*. 17. Konference Chemické technologie APROCHEM 2008, Sborník, pp. 1174-1181, Milovy, 14-16.4. 2008.
3. Tukač V., Hanika J., Veselý V., Lederer J., Nečesaný F.: *Možnosti produkce vodíku parciální oxidací odpadní biomasy*, CHEMagazín 19(3), 8-9 (2009).
4. Lederer J., Kovač D., Veselý V., Hanika J., Nečesaný F.: *Způsob výroby vodíku parciální oxidací vysokovroucích uhlovodíkových směsí a biomasy, a zařízení k provádění způsobu*. Pat. No. 303392/PV 2010-653. Appl.: 10.09.02, Pat: 12.08.29.
5. Hanika J., Lederer J., Nečesaný F., Tukač V., Veselý V.: *Produkce vodíku současnou parciální oxidací odpadní biomasy a ropných zbytků*. 56. Konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2009, (10 pp. Plný text CD-ROM), Srní, Šumava, 19-22.10. 2009.
6. Hanika J., Lederer J., Tukač V., Veselý V.: *Produkce vodíku parciální oxidací řepkového šrotu a ropných zbytků*. 62. Sjezd Asociací českých a slovenských chemických společností, Pardubice, 28-30.6.2010. Chemické listy 104(6), 561, 2010.
7. Tukač V., Hanika J., Veselý V., Kovač D., Lederer J.: *Modelování parciální oxidace olejové suspenze biomasy*. 58. Konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2011, Sborník, 8 pp. Plný text CD-ROM, p. 56 (C2.6), Srní, Šumava, 24-27. 10. 2011.
8. Hanika J., Lederer J., Tukač V., Veselý V., Kováč D.: *Hydrogen Production via Synthetic Gas by Biomass/Oil Partial Oxidation*. Chem. Eng. J. 176-177(1), 286– 290 (2011); doi: 10.1016/j.cej.2011.06.050.
9. Hanika J., Lederer J., Tukač V., Veselý V., Kovač D.: *Synthetic Gas Production by Biomass/Oil Partial Oxidation*. 39th International Conference of SSCHE, Tatranské Matliare, Slovakia, 21-25 May 2012, Proceedings, pp. 1062-1066 on CD-ROM, (ISBN 978-80-89475-04-9).
10. Hanika J., Lederer J., Nečesaný F., Poslední W., Tukač V., Veselý V.: *Catalytic Partial Oxidation of Biomass/Oil Dispersion*. Proceedings of the 1st International Conference on Chemical Technology, (ICCT 2013), pp. 9-12 , Mikulov, 8.-10.4. 2013, (ISBN-978-80-86238-55-5).