

INTENZIFIKACE PYROLÝZNÍCH PECÍ V CHEMOPETROLU LITVÍNOV

JAN DOSKOČIL^a, ZDENĚK BĚLOHLAV^b,
TOMÁŠ HERINK^a a PETR ZÁMOSTNÝ^b

^aChemopetrol a.s., 436 70 Litvínov, ^bVysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: doskocij@chemopetrol.cz

Došlo 7.1.03, přijato 18.4.03.

Klíčová slova: pyrolýza uhlovodíků, ethylenová jednotka, ethylen

Obsah

1. Úvod
2. Produkce ethylenu v západní a střední Evropě
3. Intenzifikace ethylenové jednotky v Chemopetrolu Litvínov
 - 3.1. Rekonstrukce pyrolýzních pecí
 - 3.2. Pyrolýzní reaktor Gradient Kinetics GK 6
4. Provoz rekonstruovaných pecí
5. Závěr

1. Úvod

Pyrolýzou uhlovodíků (ethylenovou pyrolýzou) se označuje tepelný rozklad celého spektra ropných frakcí na nízkomolekulární alkenové produkty, především ethylen a propylen. Rozkladné pyrolýzní reakce probíhají hlavně radikálovým mechanismem. Protože rozkladné reakce jsou velmi rychlé a silně endotermní, je pro dokonalé, selektivní štěpení suroviny třeba dodat do reakční směsi v krátkém časovém intervalu značné množství tepla. Pyrolýzní reaktory jsou proto konstruovány jako tenké trubky s velmi vysokým průtokem reakční směsi ohříváné radiací v komoře se žhavými spaliny. Případné zvýšení produkce průmyslové jednotky zpracováním většího množství surovin při zachování původního objemu pyrolýzních reaktorů a původní konverze surovin vyžaduje zvýšit zatížení reaktorů (a tím zkrátit dobu zdržení pyrolyzované směsi v reaktorech) a zároveň zvýšit teplotu v reaktorech. Základem řešení intenzifikace pyrolýzní jednotky je proto změna architektury pyrolýzních vlásenek s cílem zvýšit plochu reaktorů pro intenzivnější přenos tepla z radiální komory.

Pyrolýza ropných frakcí je základním procesem petrochemického průmyslu. Na území České republiky je jediná významná ethylenová jednotka v Chemopetrolu Litvínov a. s., která byla uvedena do provozu v roce 1980. Jednotka zahrnující deset pyrolýzních pecí byla postavena na základě projektu firmy Lummus s kapacitou 453 kt ethylenu ročně a s vysokou flexibilitou z hlediska využívaných surovin (recyklovaný ethan, LPG – zkapalněné rafinérské plyny, primární benziny,

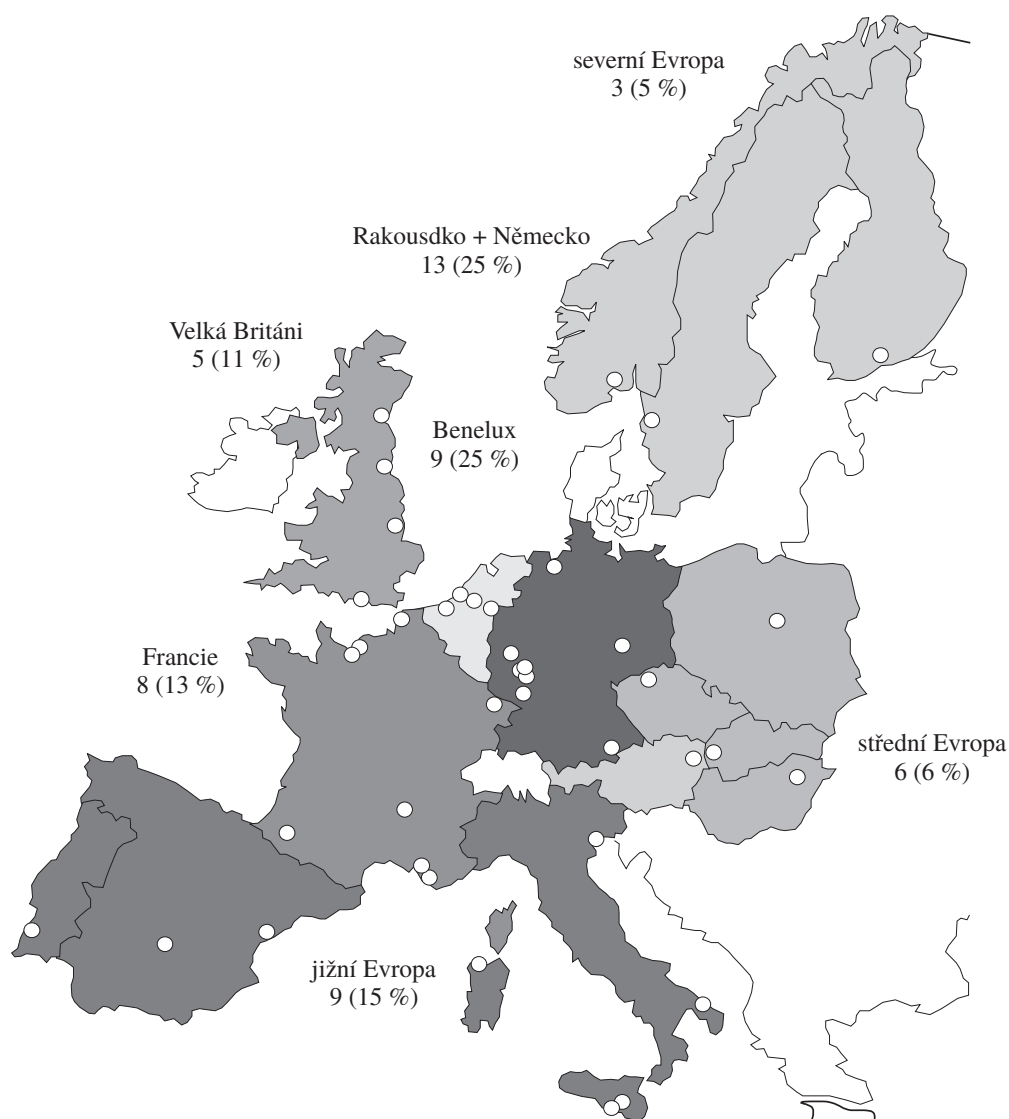
petrolej a nafta). Náhrada petroleje destilačním zbytkem z hydrokrakování vakuových destilátů (HCVD) si vyžádala úpravy konvekčních částí poloviny pyrolýzních pecí. Kapacita jednotky se tak snížila asi na 428 kt ethylenu ročně. Posledním významnějším zásahem do původního projektu byla v roce 1994 celková rekonstrukce jedné z pecí používané pro pyrolýzu HCVD firmou Chempex Brno. Maximální výroby 466 kt ethylenu ročně bylo dosaženo v roce 1999.

Vzhledem k intenzifikaci a modernizaci ethylenových jednotek v sousedních zemích nemohl ani Chemopetrol, pokud nechtěl pozbyť svého postavení v regionu, dále odkládat zvýšení kapacity své jednotky. V souvislosti s výstavbou nových výroben polyolefinů byla proto na rok 2000 naplánována první etapa intenzifikace a modernizace ethylenové jednotky. Výběrovým řízením, které proběhlo v roce 1999, byla pro intenzifikaci určena mezinárodní firma TECHNIP – COFLEXIP (dříve KTI). Plánovaná kapacita ethylenové jednotky po ukončení první etapy intenzifikace byla stanovena na 485 kt ethylenu při fondu pracovní doby 8000 hodin.

2. Produkce ethylenu v západní a střední Evropě

Z přehledu o současném stavu a možnostech výroby ethylenu v západní a střední Evropě¹ (obr. 1) je patrné zcela dominantní postavení výrobců z Beneluxu a Německa, kteří těží z logistických výhod spojených s vysokou kapacitou jednotek. Trojice největších evropských producentů (Enichem, Dow Chemicals a BASF) má své velké ethylenové jednotky situované v blízkosti velkých přístavů (Antverpy, Rotterdam, přístavy v Itálii), další výrobci umísťují ethylenové jednotky do blízkosti velkých přístavů nebo do míst s dobrou dopravní dostupností, např. Porúří. Značná kapacita spolu s intenzifikací jednotek umožňuje producentům z těchto zemí získat téměř padesátiprocentní podíl na produkovaném množství ethylenu. Více než třetina ethylenu pak připadá na Velkou Británii, Francii a země jižní Evropy. Středoevropský region produkuje množství ethylenu srovnatelné s výrobci z Rakouska a zemí severní Evropy. Až na výjimky je ethylen v západní a střední Evropě vyráběn pyrolýzou primárních benzinů. Současné zpomalování hospodářského růstu v Evropě se promítlo i do produkce ethylenových jednotek. Meziroční nárůst produkce ethylenu byl tak zaznamenán pouze britskými, německými a středoevropskými výrobci. Není bez zajímavosti, že v relativním nárůstu množství vyráběného ethylenu předstihli středoevropští producenti německé výrobce.

Ethylenová jednotka Chemopetrolu Litvínov patří v porovnání s evropskými jednotkami mezi větší zařízení. Mezi více než šedesáti západoevropskými a středoevropskými jednotkami zaujímá v současné době litvínovská jednotka sedmácté místo z hlediska dosahované kapacity. I když produkční možnosti jednotky Chemopetrolu Litvínov nedosahují v evropském měřítku nejvýznamnějších jednotek belgických, nizozemských a německých, v prostoru střední Evropy jde o zařízení s největší kapacitou. Zcela unikátní je však možnost



Obr. 1. Současný stav výroby ethyleny v západní a střední Evropě. První údaj – počet jednotek, údaj v závorce – podíl na celkové produkci regionu

zpracovávat s výjimkou plynových kondenzátů všechny v současnosti využívané suroviny. Výhodou jednotky je také její propojení 137 km dlouhým ethylenovodem s ethylenovou jednotkou v německém Böhleu (nedaleko Lipska).

3. Intenzifikace ethylenové jednotky v Chemopetrolu Litvínov

Ethylenová jednotka Chemopetrolu Litvínov byla při svém uvedení do provozu vybavena celkem deseti pyrolýzními pecemi. Před zahájením přípravných prací pro první etapu intenzifikace bylo zřejmé, že dosavadní pece nedisponují dostatečnou provozní rezervou pro dosažení cílové roční kapacity 485 kt ethyleny. Na základě provedených studií bylo rozhodnuto rekonstruovat čtyři pece zpracovávající primární benzin.

Úprava těchto pecí představovala hlavní náplň intenzifikace jednotky. Cílem ostatních prací bylo odstranění technologicky úzkých míst zjištěných předchozími studiemi, které by zneemožnily dosáhnout plánované výroby ethyleny. Např. původní vodní pračka zajišťující chlazení plyných produktů pyrolýzy vstupujících do sání prvního stupně kompresoru by při zvýšení kapacity svým výkonem nezajistila jejich dostatečné ochlazení. Nedostatečný výkon pračky se podařilo odstranit její rekonstrukcí, která zahrnovala demontáž původních pater, prodloužení hlavové části kolony a především montáž tří vrstev orientované výplně a přídavného výměníku pro dodatečné snížení teploty chladicí vody zaváděné na vrchní lože výplně. Dále byly vyměněny opotřebované hnací turbíny kompresoru plyných produktů pyrolýzy a kompresoru ethylenového chladicího okruhu. Také problémy s nedostatečnou kapacitou demethanizéru (separace methanu z plyných pro-

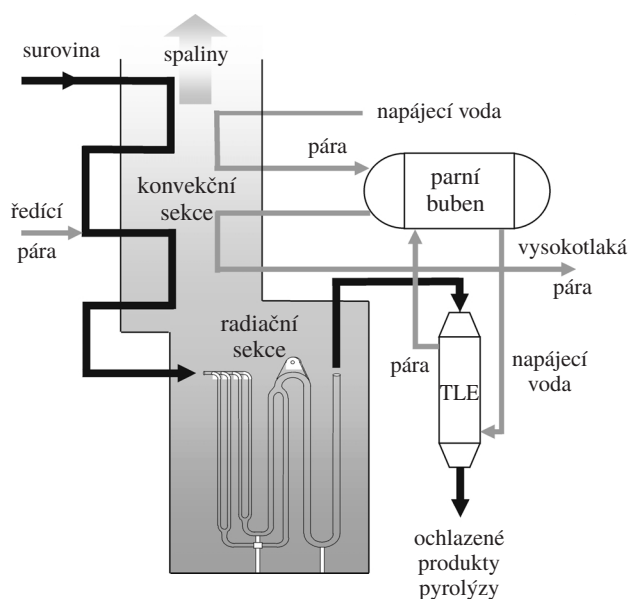
duktů pyrolýzy), která by při provozu na maximální výkon vedla k zahlcování kolony, byly odstraněny instalací přídatné kolony – predemethanizéru. Predemethanizér odlehčil původnímu zařízení rozdělením proudu plyných produktů. Výševroucí uhlovodíky tak odcházejí přímo do deethanizéru (separace ethanu z plyných produktů), zatímco proud bohatý na methan je zaváděn předchozí technologickou cestou do demethanizéru. Technologie ethylenové jednotky byla rovněž rozšířena o jednotku, která odstraňuje z vodíku zbytky methanu a zajišťuje tak zdroj čistého vodíku pro hydrogenační procesy.

3.1. Rekonstrukce pyrolýzních pecí

Pyrolýzní pec představuje zařízení, jehož výkon je limitován celou řadou faktorů. Každá pyrolýzní pec (obr. 2) se skládá z konvekční a radiační části. V radiační části je umístěna soustava pyrolýzních reaktorů – vlásenek, ve kterých probíhá vlastní štěpení suroviny. Vysoká teplota v radiační komoře je zajišťována spalováním topného plynu. Spaliny o vysoké teplotě odcházejí do konvekční části pece, kde předávají své teplo postupně směsi suroviny a procesní páry, vyrobené supervysokotlaké páře, napájecí vodě a samotné surovině. Tah v peci zajišťuje ventilátor kouřových plynů, který odsává spaliny do komínu. Produkty pyrolýzy jsou ochlazovány v kotlích na odpadní teplo (TLE – transfer line exchanger), kde předávají své teplo napájecí vodě, která se přeměňuje na supervysokotlakou páru. Napájecí voda předehřátá v konvekční části pece vstupuje do parního bubnu, který má zároveň funkci zásobníku napájecí vody a vyrobené supervysokotlaké páry. Supervysokotlaká pára odchází z parního bubnu na přehřátí do konvekční části pece a odtud do parovodu. Následné chlazení reakční směsi je zajištěno jejím zkrápěním pracím olejem. Ochladená směs pak opouští pec soustavou hraničních armatur umožňujících odpojení pece od ostatního zařízení ethylenové jednotky.

Z původních deseti pyrolýzních pecí bylo devět vybaveno reaktory typu Lummus SRT III, zbylá, používaná na pyrolýzu recyklovaného ethanu, byla osazena reaktorem typu Lummus SRT I. Podstatou rekonstrukce pyrolýzních pecí byla výměna vlásenek umístěných v radiační části pece za nové vlásenky typu Gradient Kinetics GK6 spojená s úpravou stropu a podlahy radiační části pece. Významným přínosem byla montáž Venturiho trubíc zajišťujících stejný průtok každou ze 48 samostatných vlásenek. Odlišný tvar vlásenek spolu s jinou soustavou vodících tyčí si vyžádal montáž nových závěsů radiační sekce a přechodových potrubí a rovněž instalaci nových průvlaků ve sníženém středovém kanálu dna radiační části pece. Prováděné úpravy byly spojeny se zásahem do nosné konstrukce pece, demolicí a obnovou vyzdívky radiační části pece, úpravou potrubí rozvodu topného plynu a instalací nových prvků měření a regulace. Modifikací pyrolýzních pecí bylo rovněž zabezpečeno další zvýšení flexibility ethylenové jednotky z hlediska zpracování surovin. Jedna z rekonstruovaných pecí je po vybavení novými regulačními ventily na potrubí řídící páry schopna zpracovávat plynový olej v množství o třetinu vyšším než před rekonstrukcí. U jiné rekonstruované pece bylo umožněno zpracovávat směsný nástřik, tedy směs plyného propanu, LPG a kapalného primárního benzínu.

Rekonstruované pyrolýzní pece však nedosahovaly tepel-



Obr. 2. Schéma pyrolýzní pece

ného výkonu a objemu výroby garantované kontraktorem. Proto bylo nutno provést další úpravy – výměnu všech spodních hořáků, výměnu části bočních hořáků, montáž větších oběžných kol ventilátorů kouřových plynů a vsazení mezikusu do kouřovodu nad komínovou klapkou zabezpečující její plné otevření. Zlepšení přestupu tepla v konvekční části pece bylo docíleno omytím vnější strany potrubí a žeber potrubí všech přehříváků umístěných v konvekci. Jed notlivé úpravy pyrolýzních pecí byly prověřovány provozními testy spojenými se vzorkováním horké reakční směsi na výstupu z reaktoru. Intenzifikace pecí byla poté ukončena garančními testy a oficiálním převzetím pecí. Po převzetí jsou rekonstruované pyrolýzní pece zatěžovány obvykle blízko svého maximálního výkonu. Provoz pecí je řízen systémem vyššího řízení², uvedeným do provozu v roce 2001.

3.2. Pyrolýzní reaktor typu Gradient Kinetics GK 6

Rozsáhlým výzkumem a hodnocením provozních zkušeností bylo potvrzeno, že výtěžky žádaných produktů pyrolýzy ovlivňují vlastnosti použité suroviny, technologický režim zařízení a geometrie (uspořádání) vlásenek pyrolýzní pece³. Vývoj užívaných typů pyrolýzních vlásenek vychází ze základního požadavku dodat dostatečné množství tepla do suroviny uvnitř trubkového reaktoru. Tento požadavek vedl k přechodu od dlouhých jednoduchých vlásenek velkého průměru (např. Lummus SRT I) k soustavám rozvětvených vlásenek o proměnném průměru trubek (Lummus SRT III, cit.⁴) a dále k soustavám jednoduchých U-trubek menšího průměru, popřípadě až ke zcela rovným krátkým trubkám malého průměru u tzv. milisekundových pecí.

Základem rekonstrukce pyrolýzních pecí byla náhrada dosavadního reaktoru typu Lummus SRT III pyrolýzní vlásenkou typu Gradient Kinetics GK 6. Nově zavedený typ

představuje v současnosti nejúčinnější systém s režimem podobným milisekundovým pecím (například Lummus SRT V a SRT VI, popřípadě předchozí typ vlásenek Gradient Kinetics GK 5, cit.^{5,6}). Rozdíl geometrie předchozího a nového typu reaktoru intenzifikovaných pecí je znázorněn na obr. 3. Z obrázku je patrné, že původní uspořádání trubek (rozvětvený systém 4-2-1) o různém průměru je nahrazeno soustavou 8 U-trubek stejného průměru poloviční délky. Jediný výstup z vlásenek je zabezpečen soustavou Y-kusů, spojujících vždy dvě sousední trubky. Mechanická stabilita celého systému v radiační komoře je zajištěna složitou soustavou závěsů a vodících tyčí. Celý systém je tak mnohem stabilnější než starý typ reaktoru s jedním závěsným okem a dvojicí vodících tyčí. Vzhledem k tomu, že původní počet šesti nastříkovaných proudů suroviny zůstává nezměněn, tvoří nový reaktorový systém soustava 48 samostatných U-trubic. Každá z těchto trubek je vybavena Venturiho trubicí spojenou se vstupním kolektorem společným vždy pro čtveřici vlásenek. Uspořádání vlásenek uvnitř radiační komory je obdobné původnímu projektu – výstupní potrubí umístěné na podélné ose radiační sekce je napojeno na vstup do kotle na odpadní teplo, avšak na rozdíl od původního typu reaktoru je udržováno vlastní dvojicí závěsů. Jednotlivé čtveřice U-trubic každého z proudů jsou umístěny symetricky s podélnou osou radiační komory.

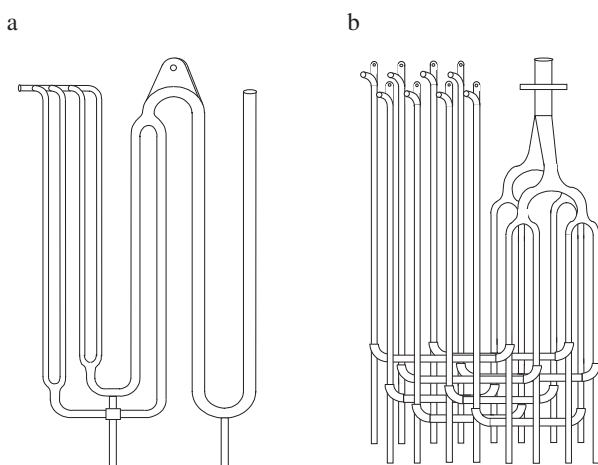
Porovnání vybraných technologických parametrů obou typů reaktorů je uvedeno v tabulce I. Hodnoty v tabulce jsou vzhledem k uzavření dohody o utajení mezi Chemopetroleem a kontraktorem normovány na původní typ reaktoru SRT III. Uvedená data potvrzují výhody nového typu reaktoru. Při poloviční délce a menším průměru trubek vykazuje nový reaktor nejenom kratší dobu zdržení pyrolyzované směsi, ale i o třetinu větší teplosměnnou plochu. Doba zdržení reakční směsi v reaktoru dosahuje méně než dvou třetin doby zdržení v reaktorovém systému SRT III. Maximální trvale provozovaný nástřik ukazuje způsob, jakým bylo dosaženo zvýšené kapacity ethylenové jednotky – při provozu tří intenzifikovaných pecí představuje zvýšení prosazení asi 85 % kapacity původní pece, při provozu všech čtyř intenzifikovaných pecí představuje zvýšení více než 100 % kapacity neinten-

zifikované pece. V provozní praxi je vzhledem k různým typům nastříkovaných surovin situace samozřejmě složitější, řešení použité kontraktorem však ve všech případech umožňuje navýšení produkce při menším počtu provozovaných pyrolyzních pecí. Zavedení těchto typů reaktoru spojené s rekonstrukcí pecí je tak kromě výstavby zcela nové pece jediným způsobem jak navýšit produkci jednotky. V porovnání s výstavbou nové pece je to však přístup méně investičně náročný.

Pro ilustraci základních vlastností nové a původní vlásenky byly počítačově simulovány teplotní a tlakové profily a distribuce výtěžků v obou typech reaktorů (obr. 4 až 6). Pro simulační výpočty byl použit matematický model pyrolýzy uhlovodíků vyvinutý na Ústavu organické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze⁷. Teplotní profil podél vlásenek u obou porovnávaných reaktorů v závislosti na době zdržení ukazuje obrázek 4. U reaktoru GK 6 je dobře patrný strmější nárůst teploty a podstatně kratší celková doba zdržení v porovnání s reaktorem SRT III. Relativně krátká vlásenka typu GK 6 s méně ohyby a Y kusy než vlásenka typu SRT III vykazuje při srovnatelných rychlostech proudění reakční směsi podstatně nižší tlakovou ztrátu (obr. 5). Nižší tlak ve vláseňce GK 6 tak snižuje vliv nežádoucích kondenzačních reakcí a v konečném důsledku se tak podílí na vyšších výtěžcích plyných produktů pyrolýzy na úkor nežádoucích vyšších nenasycených a aromatických uhlovodíků. Na obr. 6 jsou vyneseny hodnoty výtěžků vybraných produktů pyrolýzy na konci vlásenek. Při běžném provozním režimu je zejména produkce ethylenu a propylenu vyšší u reaktoru GK 6 než u původního typu SRT III. Vyšší výtěžek butadienu a výrazně nižší výtěžek benzenu ve vláseňce GK 6 je především důsledkem potlačení cykloadiční reakce butadienu s ethylenem, jejíž konečným produktem je benzen.

4. Provoz rekonstruovaných pecí

Po ukončení garančních testů jsou rekonstruované pece provozovány s maximálním zatížením. Po uvedení všech pecí do provozu se však objevila určitá provozní omezení, která nebyla před intenzifikací uvažována. Jde zejména o problémy s regulačními nástřikovými ventily a fyzické opotřebení materiálu trubek konvekčních částí pecí. Nejvíce problémů během dvouletého používání intenzifikovaných pecí způsobila prokazatelně vyšší citlivost zařízení na mimořádné provozní stavy. Při nouzových odstaveních ethylenové jednotky spoje-



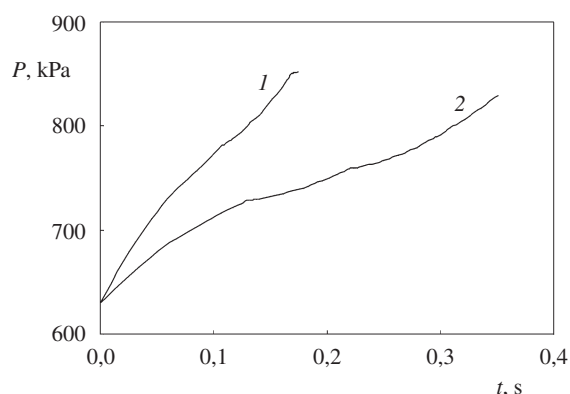
Obr. 3. Pyrolyzní vlásenky typu SRT III (a) a GK 6 (b)

Tabulka I

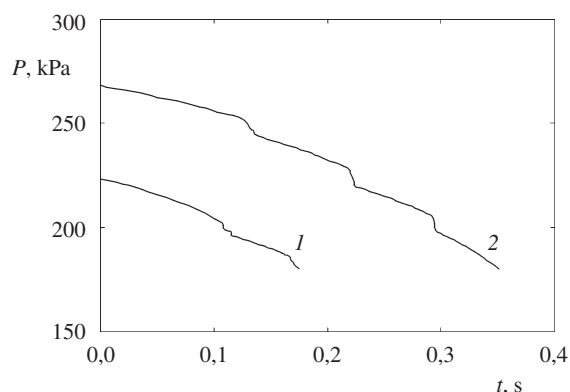
Relativní hodnoty parametrů reaktoru GK 6 (vztažené na reaktor SRT III) pro pyrolýzu primárních benzinů

Parametr	Hodnota
Délka vlásenky	0,50
Teplosměnná plocha vlásenky	1,4
Průměrná doba zdržení (vlásenka včetně TLE)	0,61
Průměrná výstupní rychlost z vlásenky	0,64
Maximální provozovaný nástřik	1,3
Maximální provozní teplota	+20 °C

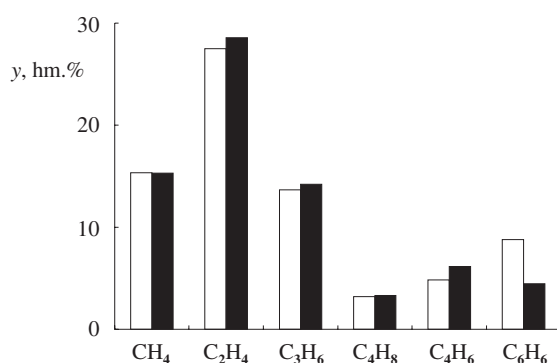
ných s výpadkem dodávky energií došlo k úplnému zanesení několika U-trubic rekonstruovaných pecí uhlíkatými úsadami, které vznikly rychlým ochlazením vlásenek. Uvolněné úsady nebylo možno odstranit oxidací, pece musely být ochlazeny, vlásenky rozříznuty a mechanicky vyčištěny. Nebezpečí zanesení vlásenek lze však částečně potlačit oxidacemi vlásenek



Obr. 4. Teplota reakční směsi T v závislosti na době zdržení t ve vlásenkách GK 6 (1) a SRT III (2)



Obr. 5. Celkový tlak P reakční směsi v závislosti na době zdržení t ve vlásenkách GK 6 (1) a SRT III (2)



Obr. 6. Výťažky vybraných produktů (y) při pyrolýze primárního benzínu ve vlásenkách GK 6 (■) a SRT III (□)

pokaždé, měnil-li se typ suroviny nastříkované do pece. Výraznou změnou prošel také způsob vlastní oxidace vlásenek. V porovnání s postupem užívaným u pecí s původním typem reaktoru jde o komplikovaný a delší postup skládající se z několika etap. Optimalizace procesu oxidace si proto vyžádala další investice do nového rozvodu procesního vzduchu spojeného s montáží analyzátoru spalín na společném potrubí pro odvod produktů oxidace.

5. Závěr

Rekonstrukce čtyř pyrolýzních pecí umožnila dosáhnout plánovanou cílovou kapacitu I. etapy intenzifikace ethylenové jednotky Chemopetrolu Litvínov. Zvýšení prosazovaného množství suroviny a zavedení směsného nástřiku na jedné z pecí rovněž zvýšilo flexibilitu ethylenové jednotky.

Nový typ reaktoru Gradient Kinetics GK 6 použitý při rekonstrukci pecí představuje kvalitativně odlišnou technologii v porovnání se stávajícími pyrolýzními vlásenkami typu Lummus SRT III. Vyšší výkon rekonstruovaných pecí je však spojen se značnou citlivostí zařízení na mimořádné provozní stavy.

LITERATURA

1. Cefic Statistic Service: *Monthly Report*. London 2001.
2. Malecký M., Doskočil J., Doskočilová L.: *Konference Aprochem 2001, Rožnov p. Radhoštěm, 22.– 24. října 2001*, sborník přednášek, str. 69.
3. Dente M., Ranzi E., v knize: *Pyrolysis – Theory and Industrial Practice* (Albright L. F., ed.), str. 256. Academic Press, New York 1983.
4. Fernandez J.: *Lummus 4th Seminar on Safety and Reliability of Large Single Train Ethylene Plants*, sborník, str. 1. Lummus Company, New York 1974.
5. Albright L. F., Marek J. C.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 743 (1988).
6. Erkelens L.: *Ethylene – KTI Group Presentation*, str. 4. KTI Public Relations Department, Hengelo 1991.
7. Bělohav Z., Zámstný P., Herink T.: *Chem. Eng. Process.* 42, 461 (2003).

J. Doskočil, Z. Bělohav, T. Herink and P. Zámstný
(Chemopetrol Co., Litvínov and Institute of Chemical Technology, Prague): **Improvement of Pyrolysis Reactors in Chemopetrol Co. Litvínov**

The results of intensification of pyrolysis reactors in Chemopetrol Litvínov are evaluated. The reasons for intensification are analyzed on the basis of current production of ethylene in Western and Central Europe. Basic technological description of equipment and the performed modifications are given. Special attention is paid to comparison of original pyrolysis reactors SRT III and new reactors GK 6. A comparison of basic construction parameters is supplemented by the results of simulation calculations performed for both reactors using a mathematical model. Finally, complex evaluation of the intensification results is given.