



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012111938/04, 27.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.03.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.03.2012

(45) Опубликовано: 10.11.2013 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4136015 А, 23.01.1979. Кталхерман М.Г., Намятов И.Г., Емелькин В.А., Поздняков Б.А. Исследование высокотемпературного пиролиза пропана в реакторе быстрого смешения, Теплофизика высоких температур, 2009, т. 47, №5, с.741-751. ВУ 7932 С1, 30.04.2006. SU 1778146 А1, 30.11.1992.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, ул. Институтская, 4/1,
ФГБУН Институт теоретической и
прикладной механики им. С.А.
Христиановича Сибирского отделения
Российской академии наук (ИТПМ СО РАН)

(72) Автор(ы):

Кталхерман Марат Григорьевич (RU),
Емелькин Владимир Андреевич (RU),
Поздняков Борис Алексеевич (RU),
Намятов Игорь Геннадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

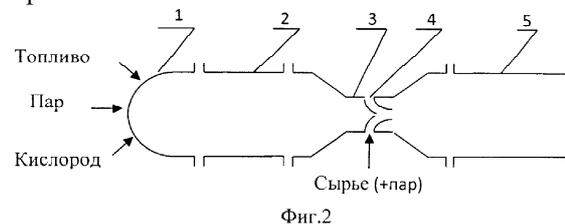
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт теоретической и
прикладной механики им. С.А.
Христиановича Сибирского отделения
Российской академии наук (ИТПМ СО
РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к термическому пиролизу углеводородного сырья и может быть использовано в нефтехимической промышленности. Изобретение касается способа пиролиза углеводородного сырья, включающего генерацию высокотемпературного потока теплоносителя путем сжигания в камере сгорания стехиометрической топливокислородной смеси, разбавленной перегретым водяным паром, смешение потока теплоносителя и углеводородного сырья в смесителе, пиролиз сырья в реакторе и последующую закалку продуктов реакции. Газообразное или жидкое углеводородное сырье, предварительно смешанное с водяным паром, инжестируют в зону смешения струями так, что струи

сталкиваются между собой на оси смесителя, при этом время смешения струй с дозвуковым потоком теплоносителя составляет 0,05-0,2 мс, затем сырье подвергают пиролизу при параметрах процесса, обеспечивающих максимальный выход целевых продуктов: давление 0,1-1 МПа, температура 1200-1500К, время пребывания сырья в зоне пиролиза 5-100 мс. Технический результат - повышение выхода целевых продуктов пиролиза. 5 ил., 5 табл., 2 пр.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2012111938/04, 27.03.2012**(24) Effective date for property rights:
27.03.2012

Priority:

(22) Date of filing: **27.03.2012**(45) Date of publication: **10.11.2013 Bull. 31**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, ul. Institutskaja, 4/1,
FGBUN Institut teoreticheskoj i prikladnoj
mekhaniki im. S.A. Khristianovicha Sibirskogo
otdelenija Rossijskoj akademii nauk (ITPM SO
RAN)**

(72) Inventor(s):

**Ktalkherman Marat Grigor'evich (RU),
Emel'kin Vladimir Andreevich (RU),
Pozdnjakov Boris Alekseevich (RU),
Namjatov Igor' Gennad'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut teoreticheskoj i
prikladnoj mekhaniki im. S.A. Khristianovicha
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk
(ITPM SO RAN) (RU)**

(54) PROCEDURE FOR PYROLYSIS OF HYDROCARBON STOCK

(57) Abstract:

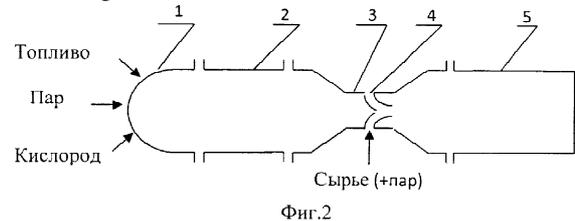
FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention is related to thermal pyrolysis of hydrocarbon stock and can be used in hydrocarbon processing industry. Invention is referred to procedure for hydrocarbon stock pyrolysis that includes generation of high-temperature heat medium flow by burning in combustion chamber of stoichiometric fuel and oxygen mixture diluted by superheated water steam, mixing of heat medium flow and hydrocarbon stock in the mixer, pyrolysis of raw material in the reactor and subsequent quenching of reaction products. Gaseous or liquid hydrocarbon stock mixed preliminary with water steam is injected to mixing area in jets so that jets collide with each other at the mixer axis, at that time of jets mixing

with subsonic flow of heat medium is equal to 0.05-0.2 ms; thereafter raw material is subjected to pyrolysis at parameters providing maximum output of the target products: pressure of 0.1-1 MPa, temperature of 1200-1500 K, stay period of raw material in pyrolysis area is 5-100 ms.

EFFECT: increasing output of the target pyrolysis products.

5 dwg, 5 tbl, 2 ex



Изобретение относится к термическому пиролизу углеводородного сырья, в частности, нефти, газойлей, этана, пропана, бутана и может быть использовано в нефтехимической промышленности.

В настоящее время нефтехимическая промышленность в больших объемах потребляет продукты пиролиза, которые используются для производства пластмасс, синтетических нитей, резины и т.д. При этом наибольшим спросом пользуются низшие олефины и, в первую очередь, этилен

Общая схема пиролиза описана в книге [Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Меньшиков В. А., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. - М.: Химия, 1987]. Сырьем для процесса пиролиза служат газообразные (этан, пропан, бутан) и жидкие (нафта. газойли). углеводороды. Процесс состоит в том, что сырье, подогретое в конвекционной части печи, смешивается с перегретым водяным паром и поступает в реакционный змеевик, расположенный в радиантной части печи. За счет тепла продуктов сгорания топливовоздушной смеси, подведенного к стенкам змеевика, происходит разложение сырья с образованием различных (в основном, более легких) продуктов. При этом температура реагирующего потока постепенно повышается до 1100-1200К, после чего смесь быстро охлаждается, чтобы предотвратить потерю наиболее ценных продуктов в ходе вторичных реакций. Затем охлажденная смесь поступает в узлы компримирования, сепарации и газоразделения.

Производство низших олефинов характеризуется большим потреблением углеводородного сырья, и сырьевая составляющая является основной в структуре цены этилена, определяющая эффективность всего процесса. Возможности увеличения выхода этилена в рамках современной схемы пиролиза в настоящее время исчерпаны.

Один из наиболее перспективных альтернативных способов увеличения выхода этилена связан с увеличением температуры в реакторе с одновременным снижением времени пребывания сырья в зоне реакций. Росту температур в зоне реакции препятствует ограничение по теплостойкости материала труб змеевика. Это ограничение можно преодолеть, если тепло к сырью подводить не со стенок труб змеевика, а передать его ему путем смешения с высокотемпературным теплоносителем, запаса тепла в котором достаточно для осуществления реакций пиролиза при повышенных температурах.

Известен метод иницирования реакций пиролиза по патенту США №5300216 (опубл. 05.04.1994). В качестве теплоносителя используется перегретый пар с давлением 2,7 МПа и температурой 1009°C, нагреваемый сторонним источником тепла. Пиролизуемое сырье (этан, пропан) подогревается до 627°C под давлением 0,76 МПа. В секции смешения оба потока ускоряются в сверхзвуковых соплах, расположенных поочередно. При этом их температура снижается до значений, при которых реакции пиролиза не идут. Перемешивание сырья с теплоносителем осуществляется за счет различия скоростей потоков. После завершения смешения течение в системе скачков уплотнения переходит в дозвуковое и соответствующий рост температуры инициирует начало реакций. На выходе из реактора продукты реакций быстро охлаждаются. Важным элементом данной схемы является клапан, расположенный ниже по потоку, с помощью которого регулируется давление на выходе реактора, определяющее положение зон смешения и реакций в установке пиролиза.

Данный метод применим для пиролиза только газообразного сырья. Способ генерации теплоносителя не позволяет вести процесс при более высоких температурах, а большие потери давления в скачках уплотнения снижают энергоэффективность

процесса.

Известны данные экспериментов, проведенных ВНИИОС и опубликованные в монографии [Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Меньшиков В. А., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. - М.: Химия, 1987. С.199-200]. На пилотной установке исследовался процесс пиролиза тяжелых нефтяных фракций (вакуумного газойля и мазута) в потоке теплоносителя с температурой 1600-1900°C, получаемого путем смешения перегретого водяного пара с продуктами сгорания водородовоздушной смеси с избытком водорода. Сырье вводилось в поток по оси цилиндрического канала. Температура в зоне реакции 1050-850°C, время пребывания в реакторе 1-40 мс. Результаты экспериментов близки к полученным на установке Union Carbide с реактором ACR.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ термического крекинга углеводородов в реакторе ACR, описанный в патенте США №4136015 (23.01.1979). Способ заключается в следующем. Теплоноситель генерируется в камере сгорания, куда подаются топливо (водород, метан) и кислород. Продукты сгорания разбавляются перегретым паром, при этом формируется поток теплоносителя с температурой к 2200°C. Поток теплоносителя поступает в сужающе-расширяющийся канал (сопло Лавалья), в дозвуковой части которого в поток теплоносителя со стенок сопла инжектируются струи подогретого сырья (дистилляты нефти). Проходя критическое сечение сопла, смесь сырья с теплоносителем ускоряется до сверхзвуковых скоростей. При этом температура потока (по направлению течения) снижается. После завершения идущих одновременно процессов испарения капель, смешения и частичного пиролиза сырья сверхзвуковой поток в системе скачков уплотнения быстро переходит в дозвуковой. В результате температура потока увеличивается, и начинается заключительная стадия пиролиза. Температура на выходе реактора составляет 820-900°C. Далее смесь быстро охлаждается в теплообменнике. Время пребывания в реакторе 15-18 мс, давление ≈0,5 МПа.

Недостатками рассмотренных процессов пиролиза углеводородного сырья является: в экспериментах ВНИИОС процесс пиролиза протекает полностью, а в способе термического крекинга углеводородов в реакторе ACR частично и одновременно с процессами испарения сырья и его смешения с теплоносителем, и поэтому он плохо поддается контролю и управлению. В результате реакции пиролиза частично идут в области температур, превышающих оптимальные значения, что снижает выход целевых продуктов.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение выхода целевых продуктов пиролиза и, в первую очередь этилена, за счет увеличения температуры процесса и одновременного уменьшения времени смешения сырья с теплоносителем.

Для достижения такого технического результата в предлагаемом способе пиролиза углеводородного сырья, включающем генерацию высокотемпературного потока теплоносителя путем сжигания стехиометрической топливо-кислородной смеси, разбавленной перегретым водяным паром, смешение потока теплоносителя и углеводородного сырья, пиролиз и последующую закалку продуктов реакции, новым является то, что газообразное или жидкое углеводородное сырье, предварительно смешанное с водяным паром, инжектируют в зону смешения струями так, что струи сталкиваются между собой на оси смесителя, при этом время смешения струй с дозвуковым потоком теплоносителя, составляет 0,05-0,2 мс, затем сырье подвергают пиролизу при параметрах процесса, обеспечивающих максимальный выход целевых продуктов: давление 0,1-1 МПа, температура 1200-1500К, время пребывания сырья в

зоне пиролиза 5-100 мс. Смешение углеводородного сырья с дозвуковым потоком теплоносителя осуществляют в интервале 0,05-0,2 мс, и в связи с малым временем перемешивания сырья с теплоносителем, реакции в области смешения не успевают пройти.

5 Процесс пиролиза углеводородного сырья осуществляют при давлении в реакторе от 0,1 до 1 МПа, что позволяет выбирать нужное значение давление в зависимости от состава оборудования и необходимой производительности установки пиролиза.

10 Время пребывания сырья в реакторе составляет 5-100 мс, что позволяет оптимизировать и в определенных пределах менять состав продуктов пиролиза.

Процесс пиролиза углеводородного сырья осуществляют при температуре на входе в реактор 1250-1500К, что позволяет увеличить выход наиболее ценных для нефтехимической промышленности продуктов.

15 В предлагаемом способе термическое разложение углеводородного сырья осуществляется в дозвуковом потоке, сформированном в результате быстрого и эффективного смешения сырья с высокотемпературным теплоносителем, запаса тепла в котором достаточно для проведения реакций пиролиза в диапазоне высоких температур. Причем скорость нагрева сырья настолько велика, что в процессе
20 перемешивания степень конверсии сырья остается незначительной, в результате чего процесс в реакторе идет при полностью контролируемых условиях.

Предлагаемый способ поясняется чертежами, на которых изображены:

на фиг.1 - блок-схема процесса, где показаны основные узлы установки пиролиза: камера сгорания, смеситель, реактор и закалочно-испарительный аппарат;

25 на фиг.2 - схема устройства для осуществления предложенного способа, на которой показано горелочное устройство 1, камера сгорания 2, соединенная со смесителем 3, представляющий собой цилиндрический канал, в стенках которого имеются отверстия 4 для подачи в поток теплоносителя смеси углеводородного сырья с перегретым водяным паром, смеситель соединен с реактором 5, представляющий собой цилиндрический канал и закалочно-испарительный аппарат (на фиг.2 не
30 показан);

на фиг.3 - представлен график иллюстрирующий ход процесса пиролиза;

35 на фиг.4 - показан состав продуктов пиролиза в реакторе быстрого смешения при использовании в качестве сырья сжиженных нефтяных газов, а на фиг.5 то же при использовании нефти.

Способ реализуется следующим образом

40 В горелочное устройство 1 (фиг.2) камеры сгорания 2 подают топливо (например, водород и/или метан, выделяемые из пирогаза, либо жидкие дистилляты нефти), и окислитель - кислород. Перегретый водяной пар, также подаваемый в камеру сгорания 2, генерируется за счет утилизации тепла продуктов пиролиза. В процессе сгорания топлива, температура потока на выходе камеры сгорания 2 составляет 1700-2100К, а предпочтительное его значение находится в интервале 1750 - 1850К.

45 Полученный дозвуковой поток теплоносителя из камеры сгорания 2 поступает в смеситель 3. Далее углеводородное сырье (нафта, газойль, этан, пропан, бутан) или смесь сырья с водяным паром, через отверстия 4 в стенках смесителя 3, инжектируется в зону смешения струями, сталкивающимися между собой на оси смесителя 3 с
50 дозвуковым потоком теплоносителя, получаемым в камере сгорания 2 при сжигании топлива с кислородом и разбавлении продуктов сгорания перегретым водяным паром. Углеводородное сырье в смеситель 3 подают в газообразном виде, а в случае, если при работе используют жидкое сырье, то оно предварительно испаряется в потоке

перегретого водяного пара. Причем пар добавляют и при пиролизе газообразного сырья, когда это необходимо для улучшения качества смешения. Диаметр канала смесителя 3, диаметр и количество отверстий 4 для вдува сырья, а также количество подмешиваемого к сырью водяного пара определяют из условия проникновения струй в центр смесителя 3, при этом количество отверстий 4 должно быть не менее четырех, а предпочтительно 6-8. Отверстия 4 располагают строго равномерно по периметру сечения канала смесителя 3, так чтобы обеспечить лучшее смешение струй с дозвуковым потоком теплоносителя в режиме их столкновения на оси. Длина зоны смешения в смесителе 3 составляет $1 \div 1,5$ его диаметра. При этом время пребывания сырья в зоне смешения смесителя 3, определяемое длиной смесителя 3 и средней скоростью в нем, которое составляет 0,05-0,2 мс. За это время осуществляется быстрое перемешивание сырья с теплоносителем. Температура на выходе смесителя 3 (на входе в реактор 5) составляет 1200-1500К. Время пребывания сырья в реакторе 5-100 мс определяется длиной реактора и скоростью потока в нем, а давление в реакторе поддерживают на уровне от 0,1 до 1 МПа. На всем протяжении процесс высокотемпературного пиролиза ведут при дозвуковой скорости потока. Использование в предлагаемом способе пиролиза параметров процесса, таких как: ультракороткое время смешения сырья с теплоносителем и высокая температура на входе в реактор, позволяют разделить пространственно зоны смешения и осуществления реакций пиролиза и, таким образом, вести процесс в полностью контролируемых оптимальных условиях, при повышенной температуре на входе в реактор. Это позволяет увеличить выход целевых продуктов, и, в первую очередь этилена.

Ниже приведены примеры практического использования предлагаемого способа на экспериментальной установке. Отличие условий экспериментов от предлагаемых в изобретении, состоит лишь в замене состава теплоносителя: вместо продуктов сгорания углеводоро-докислородной смеси, разбавленных водяным паром ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), в экспериментах использовались продукты сгорания смеси водород - воздух, т.е. $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Однако, поскольку компоненты теплоносителя в реакциях не участвуют, такая замена практически не влияет на выход целевых продуктов, но значительно упростила проведение экспериментов. Подтверждением этого служат данные фиг.3. Здесь результаты экспериментов с модельным теплоносителем (продукты сгорания водородовоздушной смеси) сопоставлены с результатами расчета процесса при использовании реального теплоносителя (продукты сгорания метаноокислородной смеси, разбавленные водяным паром). Расчет выполнен по разработанной авторами программе. Температура смеси нефтяного пара/теплоноситель (1320К) в обоих случаях одинакова. Все остальные исходные параметры за исключением состава теплоносителя также одинаковы. Из фиг 3 следует, что отличие модельного состава теплоносителя, используемого в наших экспериментах, от реального (соответствующего предлагаемой схеме процесса) слабо влияет на ход процесса: зависимости концентраций целевых продуктов пиролиза от времени пребывания в реакторе в обоих случаях практически одинаковы. На. фиг.3 точки - эксперимент с модельным теплоносителем, линии - расчет с реальным теплоносителем, соответствующим заявляемой схеме процесса.

Пример 1. В эксперименте использовали сырьё - сжиженный природный газ, а теплоносителем являлись продукты сгорания смеси водород - воздух, т.е. $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

	Диаметр реактора, мм:	
	1-я секция	40
	2-я секция	80
	Общая длина реактора, мм	2810
5	Диаметр смесителя, мм	15
	Длина смесителя, мм	25
	Диаметр сопел вдува, мм	0,75
	Количество сопел	8

10	Таблица 2	
	Массовый состав сырья (сжиженный природный газ)	
	C ₃ H ₈ , %	71,3
	n-C ₄ H ₁₀ , %	4,1
	i-C ₄ H ₁₀ , %	4,2
15	C ₂ H ₆ , %	19,7
	C ₃ H ₆ , %	0,3
	C ₄ H ₈ , %	0,4

20	Таблица 3	
	Условия эксперимента	
	Давление в камере сгорания, МПа	0,125
	Температура продуктов сгорания, К	2400
	Температура на входе в смеситель, К	1750
25	Температура на выходе смесителя (на входе в реактор), К	1400
	Давление в реакторе, МПа	0,1
	Время смешения сырья с теплоносителем, мс	0,05
	Время пребывания в реакторе, мс	до 125

30 Результаты эксперимента при температуре смеси на входе в реактор 1400К и времени смешения 0,05 мс показаны на фиг.4, где представлен состав основных продуктов пиролиза сжиженных природных газов при времени пребывания в реакторе 0,125 с.

35 Пример 2. Использовали углеводородное сырье - прямогонный бензин (нафта): плотность 0,720 кг/м³, начало кипения 35°С, конец кипения 167°С. Теплоноситель - продукты сгорания водородовоздушной смеси. Сырье перед подачей испарялось в потоке нагретого азота. Азот, используемый для испарения сырья, является составной частью общего потока теплоносителя.

40	Таблица 4	
	Геометрические размеры установки	
	Диаметр реактора, мм	40
	Длина реактора, мм	1520
	Длина смесителя, мм	15
45	Диаметр сопел вдува, мм	1,0
	Количество сопел вдува, шт	8

50	Таблица 5	
	Условия эксперимента	
	Давление в камере сгорания, МПа	0,152
	Температура продуктов сгорания, К	2400
	Температура на входе в смеситель, К	1750
	Температура на выходе смесителя (на входе в реактор), К	1320

Давление в реакторе, МПа	0,1
Температура вдуваемой смеси (нафта+N ₂), К	560
Время смешения сырья с теплоносителем, мс	0,05
Время пребывания в реакторе, мс	до 35

5

Результаты эксперимента по пиролизу нефти представлены на фиг.5, где показан состав продуктов при времени смешения сырья с теплоносителем 0,05 мс, времени пребывания в реакторе 35 мс и температуре на входе в реактор 1320К.

10

Выход наиболее ценного продукта нефтехимии - этилена в приведенных выше примерах, существенно превышает достигнутый в традиционном методе печного пиролиза.

Формула изобретения

15

Способ пиролиза углеводородного сырья, включающий генерацию высокотемпературного потока теплоносителя путем сжигания в камере сгорания стехиометрической топливокислородной смеси, разбавленной перегретым водяным паром, смешение потока теплоносителя и углеводородного сырья в смесителе, пиролиз сырья в реакторе и последующую закалку продуктов реакции, отличающийся тем, что газообразное или жидкое углеводородное сырье, предварительно смешанное с водяным паром, инжигируют в зону смешения струями так, что струи сталкиваются между собой на оси смесителя, при этом время смешения струй с дозвуковым потоком теплоносителя составляет 0,05-0,2 мс, затем сырье подвергают пиролизу при параметрах процесса, обеспечивающих максимальный выход целевых продуктов: давление 0,1-1 МПа, температура 1200-1500 К, время пребывания сырья в зоне пиролиза 5-100 мс.

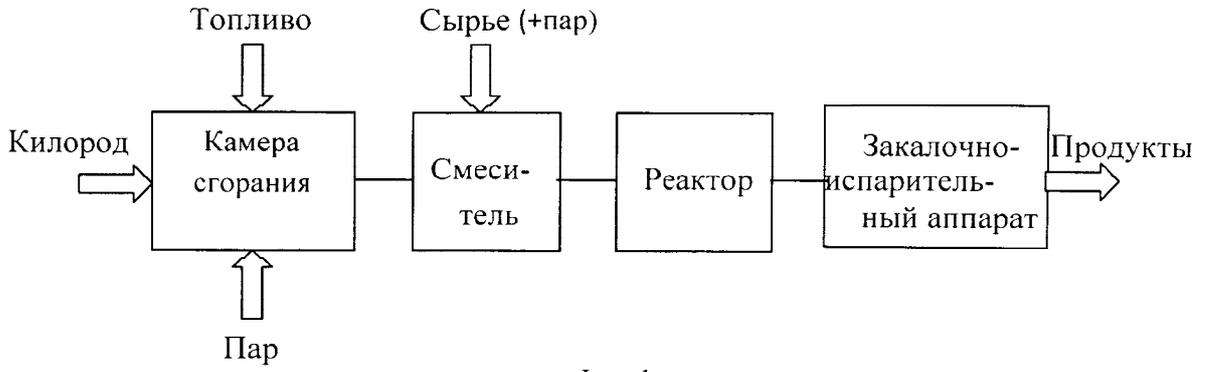
30

35

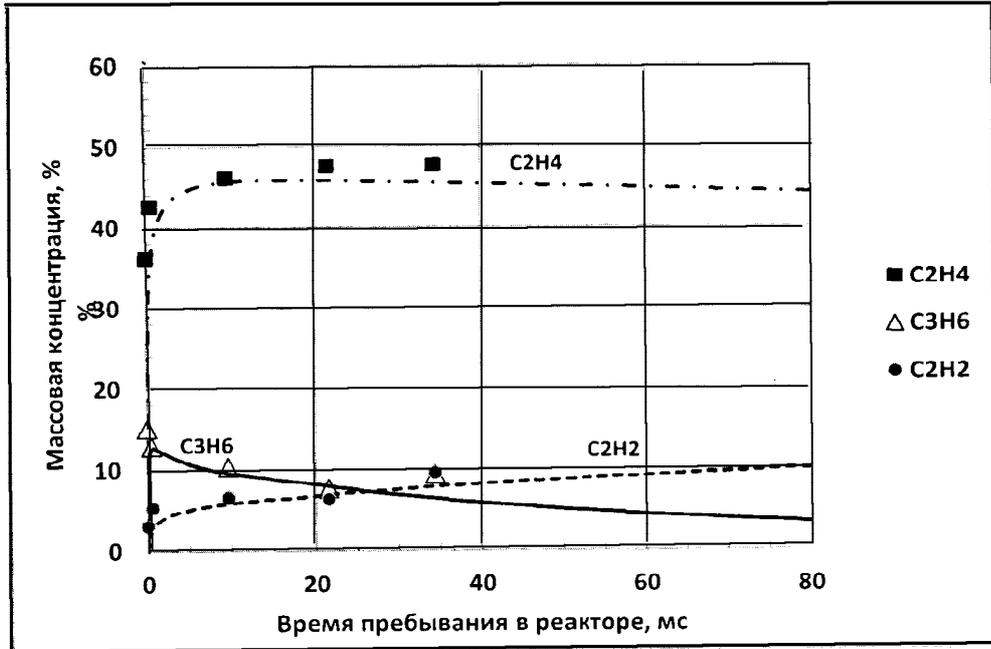
40

45

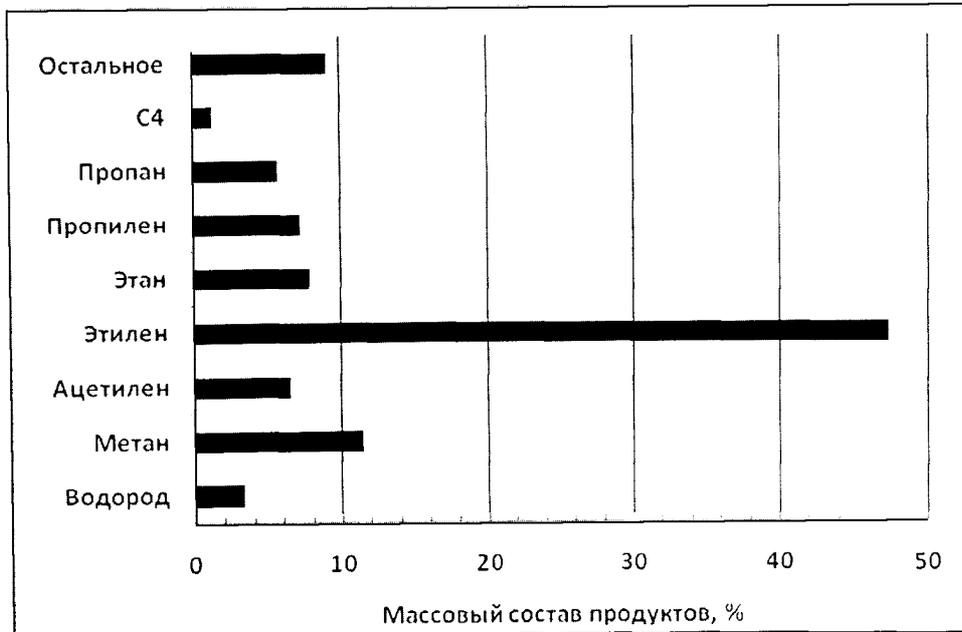
50



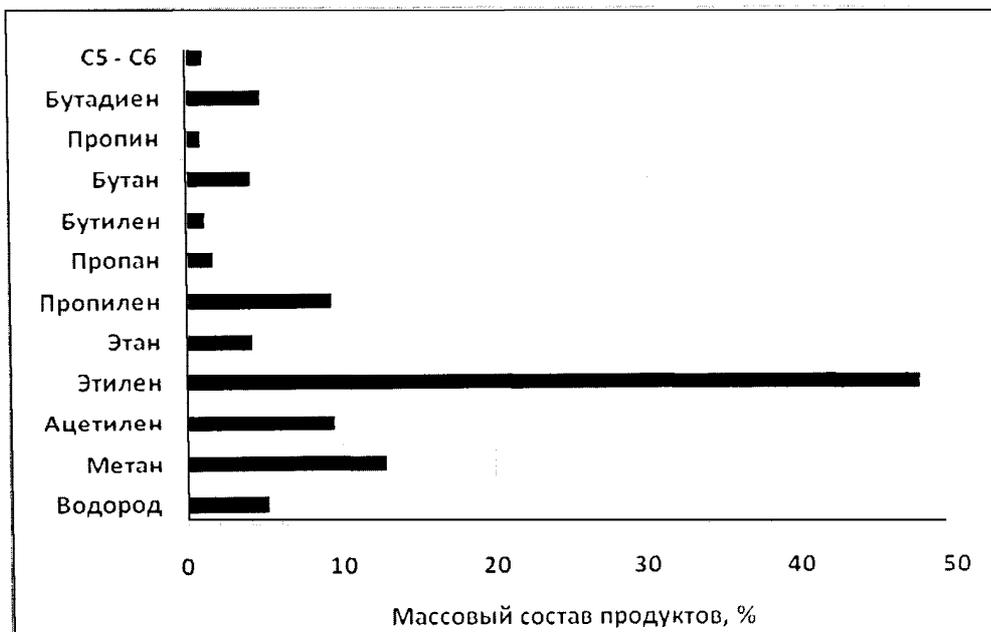
Фиг.1



Фиг.3



Фиг.4



Фиг. 5