

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU⁽¹¹⁾

145336⁽¹³⁾ U1

(51) МПК
C10G15/08 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ПАТЕНТ НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ**

Статус: по данным на 27.02.2015 - действует
Пошлина: учтена за 1 год с 26.05.2014 по 26.05.2015

(21), (22) Заявка: **2014120945/04**, **26.05.2014**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.05.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **26.05.2014**

(45) Опубликовано: [20.09.2014](#)

Адрес для переписки:

**630090, г. Новосибирск, пр. Академика
Лаврентьева, 5, Директору ООО "Уникат"
Снытникову П.В.**

(72) Автор(ы):

**Снытников Валерий Николаевич (RU),
Снытников Владимир Николаевич (RU),
Стояновская Ольга Петровна (RU),
Стадниченко Ольга Алексеевна (RU),
Пармон Валентин Николаевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Общество с ограниченной
ответственностью "Уникат" (RU)**

(54) **ПЕЧНОЙ ТРУБЧАТЫЙ БЛОК ДЛЯ ПИРОЛИЗА ЛЕГКИХ АЛКАНОВ**

(57) Реферат:

Полезная модель относится к химической промышленности, а именно, к устройствам для пиролиза легких алканов с получением олефинов и водорода. Полезная модель касается печного трубчатого блока для пиролиза легких алканов, который содержит топочную камеру со змеевиками из труб, конвекционную зону змеевика, радиантную зону змеевика, входное излучение лазера, лазерный излучатель CO₂, оптический распределитель лазерного излучения, по крайней мере, одно оптическое окно, систему изоляции оптического окна, закально-испарительный аппарат, патрубки для ввода сырья для пиролиза и вывода продуктов пиролиза, патрубков подачи изолирующего газа, диафрагмы смешения газовых потоков, внетопочную камеру ввода лазерного излучения с тепловой изоляцией и системой изоляции оптического окна, зона поглощения сырьем излучения лазера. Технический результат - снижение температуры проведения процесса пиролиза с сохранением выхода целевых продуктов. 4 з.п. ф-лы, 2 ил., 2 табл.

Полезная модель относится к химической промышленности, а именно, к устройствам для пиролиза легких алканов (этана, пропана, бутана) с получением олефинов и водорода.

Известен реактор пиролиза, включающий систему параллельных труб, соединенных ретурбентами и помещенных в радиантную секцию трубчатой печи. Типичная традиционная схема процесса для получения этилена из этана основана на высокотемпературном термическом пиролизе этана [Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш, В.А. Меньщиков, Г.Л. Аврех. Пиролиз углеводородного сырья. М, Химия, 1987, 240 с]. Недостатками такой технологии являются существенное коксообразование, заметно осложняющее реализацию процесса и требующее проведения регулярных регенерационных процедур; заметное количество отходов высокомолекулярных продуктов, а также содержащих их сточных вод; высокие удельные капитальные затраты, связанные со сложным процессом пост-реакционного разделения продуктов реакции.

Известен способ повышения надежности и эффективности работы пиролизной печи, при котором осуществляется более равномерный обогрев излучающих стен топки за счет выполнения акустических горелок двухступенчатыми (РФ 2231713, F23C 1/08. 27.06.2004). Горелки устанавливаются на излучающих стенах топки с шагом 48-58 диаметра первичной смесительной камеры.

Известна пиролизная печь, которая выполнена в виде цельного металлического корпуса с футеровкой (РФ 30747, С10 В1/04, F23G5/027, 10.07.2003). Нагревательные элементы, равномерно расположены на внутренней поверхности в каналах футеровки печи. В устройстве предусмотрена сменная пиролизная камера с отводом продуктов пиролиза.

Известно изобретение, которое позволяет создать условия для сочетания гидродинамической и термической деструкции углеводородного сырья, обеспечивающие высокий процент выхода непредельных углеводородов (РФ 2369431, В01J 7/00, С07С 11/00. 10.10.2009). В генератор горячих газов подают окислитель и горючее, после чего полученную смесь поджигают. Выходная часть генератора горячих газов сужается в сторону реакционной камеры с образованием сопла, а патрубки подачи углеводородного сырья расположены в зоне критического сечения сопла и ориентированы радиально. Сырье, движимое потоком из генератора горячих газов, поступает в реакционную камеру, в которой происходит высокоскоростной нагрев сырья. Далее продукты пиролиза поступают в закалочную камеру.

Наиболее близким является устройство, описанное в Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш, В.А. Меньщиков, Г.Л. Аврех. Пиролиз углеводородного сырья. М, Химия, 1987, 240 с.

Типичные характеристики известного процесса пиролиза в таблице 1.

Выход продуктов, мас. %			
H ₂	3,3	C ₂ H ₄	44,2
CO	0,2	C ₃ H ₈	0,1
CO ₂	0,15	C ₃ H ₆	1,0
CH ₄	6,7	C ₃ H ₄	0,25
C ₂ H ₂	0,2	Σ C ₄	1,2
C ₂ H ₆	41,0	Σ C ₅ +	1,7
Степень превращения этана			59%

Подобная технология используется для современного многотоннажного производства этилена. В то же время ей присущи определенные недостатки, в частности:

- Существенное коксообразование, заметно осложняющее реализацию процесса и требующее проведения регулярных регенерационных процедур;

- Заметное количество отходов высокомолекулярных продуктов, а также содержащих их сточных вод;

- Высокие удельные капитальные затраты, связанные со сложным процессом пост-реакционного разделения продуктов реакции.

Преодоление этих недостатков возможно за счет применения нового процесса пиролиза, в котором в реакционную зону вводится дополнительно излучение CO₂ лазера с плотностью мощности выше 10 Вт/см².

Полезная модель решает задачу снижения капитальных затрат на строительство печного блока.

Технический результат, достигаемый предлагаемым решением, заключается в повышении степени конверсии углеводородного сырья при более низких температурах, а также в снижении требований к крио-жаропрочным материалам для изготовления труб печей пиролиза за счет снижения диапазона рабочих температур; снижении энергозатрат на первичное фракционирование и разделение продуктов за счет исключения из схемы блоков первичного фракционирования, дебутанизации и депентанизации и снижении тепловых потерь с дымовыми газами, связанных с тем, что за счет снижения общей температуры реакции возможно снижение температуры отходящих дымовых газов без существенного снижения эффективности теплообмена.

Задача решается следующей конструкцией печного трубчатого блока для пиролиза легких алканов.

Полезная модель поясняется Фиг. 1-2.:

Фиг 1. Блок-схема печного блока пиролиза с дополнительным вводом лазерного излучения.

На Фиг. 1 представлена блок-схема печного трубчатого блока с лазерным управлением пиролизом легких алканов, где: 1 - топочная камера со змеевиками из труб; 2 - сырье для пиролиза; 3 - конвекционная зона змеевика; 4 - радиантная зона змеевика; 5 - продукты пиролиза; 6 - закально-испарительный аппарат; 7 - оптический распределитель лазерного излучения; 8 - CO₂ лазерный излучатель; 9 - система изоляции оптического окна; 10 - стенка топочной камеры; 17 - змеевик.

Фиг 2. Участок змеевика с внешним обогревом и с дополнительными вводами лазерного излучения в трубу пиролиза.

На Фиг. 2 изображен участок радиантной зоны змеевика и системы изоляции оптического окна, где: 11 - участок трубы радиантной зоны змеевика; 12 - патрубок подачи буферного (изолирующего) газа (CH₄, N₂, H₂, Ar); 13 - оптическое окно (ZnSe, NaCl, KBr); 14 - диафрагмы смешения газовых потоков; 15 - входное излучение лазера; 16 - внетопочная камера ввода лазерного излучения с тепловой изоляцией и системой изоляции оптического окна; 17 - зона поглощения сырьем излучения лазера.

Предложенная конструкция печного трубчатого блока для пиролиза легких алканов включает, в частности, следующие элементы: топочная камера со змеевиками из труб; конвекционная зона змеевика; радиантная зона змеевика; лазерный излучатель CO₂, оптический распределитель лазерного излучения, по крайней мере, одно оптическое окно, систему изоляции оптического окна, закально-испарительный аппарат, патрубки для ввода сырья для пиролиза и вывода продуктов пиролиза, патрубок подачи защитного газа, диафрагмы смешения газовых потоков; внетопочная камера ввода лазерного излучения с тепловой изоляцией и системой изоляции оптического окна, зона поглощения сырьем излучения лазера.

В качестве материала для изготовления оптического окна ввода лазерного излучения используются материалы, оптически прозрачные для излучения ИК-диапазона, например, ZnSe, KBr, NaCl и другие.

В качестве лазерного излучателя используют излучение CO₂ лазера с плотностью мощности излучения в диапазоне 50-10000 Вт/см² или в качестве излучения используется излучение импульсно-периодического CO₂ лазера с плотностью мощности излучения в диапазоне 50-10000 Вт/см².

В качестве материала для змеевика используют сталь низкой жаропрочности типа 12X18H10T.

Процесс пиролиза легких алканов ведут в трубчатой печи, в которой реакционные трубы змеевиков снаружи обогреваются за счет сжигания углеводородного топлива. Внутри труб поддерживается температура порядка 630-700°C. В радиантной зоне пиролиза внутрь труб змеевика подается дополнительно излучение CO₂ лазера с плотностью мощности до 10000 Вт/см² через внетопочную камеру ввода лазерного излучения с оптическим окном и системой тепловой изоляции оптического окна. Для распределения лазерного излучения по участкам труб змеевика

используется оптический распределитель лазерного излучения.

Выходящая из печи пиролиза реакционная смесь охлаждается в закалочно-испарительном аппарате. Охлажденная смесь подвергается сепарации. Далее газовый поток компримируется до давления порядка 20 атм, после чего осушается и подается на разделение. Ожидаемая производительность печного блока по перерабатываемому сырью 10÷50 тыс.тонн в год.

Благодаря излучению CO₂ лазеров в трубах змеевиков создаются локальные зоны высоких температур, которые служат дополнительным источником радикалов, что приводит к снижению пороговой температуры реакции и температуры выхода целевых продуктов приблизительно на 150°C (в пристеночной зоне) по сравнению с прототипом. Характерной особенностью этого процесса является скачок конверсии этана при пристеночной температуре около 500÷550°C при воздействии осевого излучения. При этом сечение пучка излучения составляет около 2% от сечения трубы змеевика. Технологическая схема процесса пиролиза с лазерным излучением существенно проще. В этой схеме может не использоваться вода для разбавления сырья. Схема содержит меньше единиц основного оборудования, что обуславливает заметное снижение капитальных затрат (по предварительным оценкам, на величину до 20-25%) по сравнению со схемой прототипа.

Важным следствием отказа от разбавления реакционной смеси водяным паром является существенное (в 1.7-1.8 раза) уменьшение объема реакционной смеси в печи пиролиза в пересчете на единицу объема подаваемого этана. Это позволяет либо повысить производительность существующих печных блоков, либо уменьшать габариты новых печей при сохранении прежней мощности по сырью.

Повышение плотности мощности лазерного излучения даже на фоне снижения вводимой мощности ведет к сдвигу температурного порога реакции в сторону более низких значений и к повышению глубины переработки сырья. Так, уровень конверсии этана около 60% обеспечивается при пристеночной температуре примерно на 150 градусов ниже, чем при стандартном нагреве газа через стенки.

По данным экспериментов [V.N. Snytnikov, T.I. Mishchenko, V.N. Snytnikov, S.E. Malykhin, V.I. Avdeev, V.N. Parmon. Autocatalytic gas-phase dehydrogenation of ethane. Res. Chem. Intermed, 2011, DOI 10.1007/s11164-011-0449-x.], в таком процессе можно достичь конверсии этана порядка 85% при относительно невысоких температурах (600-700° C) и атмосферном давлении. Такое снижение рабочей температуры весьма заметно уменьшает образование кокса, а также тяжелых продуктов пиролиза. За счет этого процесс можно вести без разбавления исходного этана водяным паром.

В Таблица 2 приведены характеристики процесса пиролиза этана с лазерным стимулированием при температуре в печи пиролиза 630°C.

Таблица 2. Характеристики процесса пиролиза этана с лазерным стимулированием при температуре в печи пиролиза 630°C.			
Выход продуктов, мас. %			
H ₂	3,7	C ₂ H ₄	54,1
CO	-	C ₃ H ₈	0,1
CO ₂	-	C ₃ H ₆	1,1
CH ₄	10,7	C ₃ H ₄	0,2
C ₂ H ₂	2,5	Σ C ₄	-
C ₂ H ₆	27,6	Σ C ₅ +	-
Степень превращения этана		65%	

Видно, что в составе продуктов реакции практически отсутствуют среднемолекулярные и тяжелые продукты C₄ и C₅ +, кроме того, из-за отсутствия водяного пара не происходит образования оксидов углерода.

С учетом этих характеристик из технологической схемы процесса можно исключить блоки первичного фракционирования, а также блоки разделения фракций C₄ и C₅.

В качестве лазера предлагается использовать непрерывный и/или импульсно-периодический CO_2 лазер мощностью до $700\div 4000$ Вт с длиной волны $10,6$ мкм. Система изоляции оптического окна от перегрева горячим газом представляет собой камеру, заполненную защитным газом, и систему диафрагм - 14, формирующих газовые потоки и минимизирующих смешивание реагирующей смеси с защитным газом. Основная энергия подводится для пиролиза внешним нагревом реакционной зоны - 4. В качестве защитного газа для окон используется метан, водород и их смеси. Предполагаемый диапазон температур в объеме реактора $300\div 700^\circ\text{C}$. Рабочие температуры на внешней стенке реакционной зоны составляют $500\div 900^\circ\text{C}$.

Расчет удельного потребления энергии в печи пиролиза, произведенный в предположении о том, что тепло выходящего потока эффективно рекуперировано для нагрева исходного газа, показывает, что теоретическое энергопотребление на 1 т произведенного этилена в данном процессе составляет 5.14 ГДж/т, что несколько ниже энергопотребления в традиционном процессе (~ 5.3 ГДж/т). Такое снижение связано с уменьшением образования побочных продуктов пиролиза этана.

В предложенном процессе в энергопотребление печного трубчатого блока при осуществлении пиролиза вносит свой вклад энергопотребление лазеров. При применяемых CO_2 лазерах с мощностью до 1 кВт излучения их потребляемая мощность электрической энергии составляет порядка 20 кВт. С учетом 40% общего КПД преобразования тепловой в электрическую энергию потребляемая лазером энергия эквивалентна 50 кВт тепловой энергии при сжигании топлива. Таким образом, в процессе пиролиза с использованием лазерного излучения дополнительный расход энергии на лазерное излучение составляет около 2% энергии энергопотребления в традиционном процессе, что сравнимо с потерями тепловой энергии в процессе пиролиза. Кроме того, в процессе пиролиза с использованием лазерного излучения возможно реальное снижение энергозатрат в результате 1, снижения энергозатрат на первичное фракционирование и разделение продуктов за счет исключения из схемы блоков первичного фракционирования, дебутанизации и депентанизации; 2, снижения тепловых потерь с дымовыми газами, связанных со снижением температуры отходящих дымовых газов.

Формула полезной модели

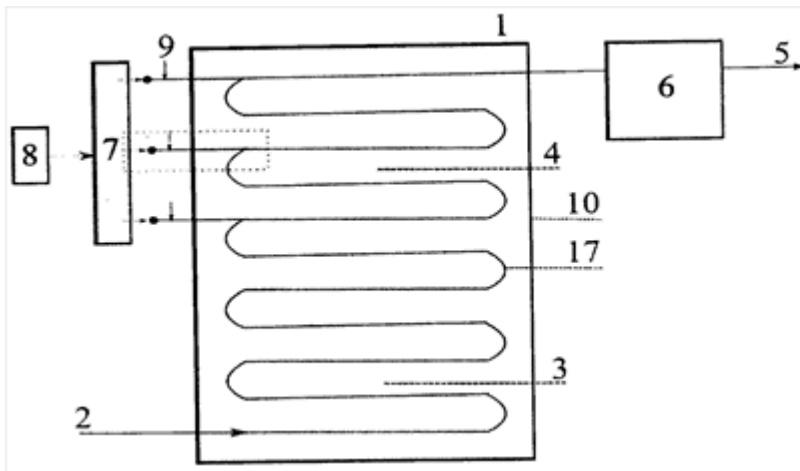
1. Печной трубчатый блок для пиролиза легких алканов, характеризующийся тем, что содержит топочную камеру со змеевиками из труб; конвекционную зону змеевика; радиантную зону змеевика; входное излучение лазера, лазерный излучатель CO_2 , оптический распределитель лазерного излучения, по крайней мере одно оптическое окно, систему изоляции оптического окна, закалочно-испарительный аппарат, патрубки для ввода сырья для пиролиза и вывода продуктов пиролиза, патрубков подачи изолирующего газа, диафрагмы смешения газовых потоков; внетопочная камера ввода лазерного излучения с тепловой изоляцией и системой изоляции оптического окна, зона поглощения сырьем излучения лазера.

2. Печной блок по п. 1, отличающийся тем, что в качестве материала для изготовления оптического окна ввода лазерного излучения используют материалы, оптически прозрачные для излучения ИК-диапазона, например, ZnSe , KBr , NaCl и другие.

3. Печной блок по п. 1, отличающийся тем, что в качестве лазерного излучателя используют излучение CO_2 лазера с плотностью мощности излучения в диапазоне $50 - 10000$ Вт/см².

4. Печной блок по п. 1, отличающийся тем, что в качестве излучения используется излучение импульсно-периодического CO_2 лазера с плотностью мощности излучения в диапазоне $50 - 10000$ Вт/см².

5. Печной блок по п. 1, отличающийся тем, что в качестве материала для змеевика используют сталь низкой жаропрочности типа 12X18H10T.



ФАКСИМИЛЬНОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ

Описание:



Рисунки:



<div></div>