



УКРАЇНА

(19}

27897 (i3)

(51)6C10G9/00, 9/14

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І  
НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ТЕРМІЧНОГО КРЕКІНГУ ВУГЛЕВОДНІВ

(21)94119037

(22)30.04.1993

(24)16.10.2000

(31)9210655.8

(32)19.05.1992

(33)GB

(46)16.10.2000, Бюл. №5, 2000р

(72)ГафАртур, GB, Ремшоу Колін, GB

(73)ІМПЕРІАЛ КЕМІКАЛ ІНДАСТРІЗ ПЛС, GB

(86)PCT/GB93/00920, 30.04.1993

(56)EP, заявка 0208359, C 10 G9/14, 1987

(57) 1. Способ термического крекинга углеводородов путём пропуска углеводородного сырья, содержащего насыщенные углеводороды с 2 или более углеродными атомами, через обогреваемую снаружи реакционную зону, свободную от катализатора, **отличающийся** тем, что поток сырья, пропускаемый через реакционную зону, содержит менее 0,1 вес. частей пара на 1 вес. часть углеводородного сырья, а реакционную зону обогревают снаружи до температуры 700-1100°C причем реакционная зона имеет отношение нагретой поверхности к объёму выше 3 см<sup>-1</sup>, при этом указанный поток сырья пропускают через реакционную зону с такой скоростью, что поток является ламинарным и имеет критерий Рейнольдса ниже 3000.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что поток реагента, пропускаемый через реакционную зону, содержит водород или метан в качестве разбавителя.

3. Способ по пп. 1 или 2, **отличающийся** тем, что поверхности реакционной зоны, открытые воздействию крекируемого газа, выбраны не проявляющими каталитической активности в отношении реакций углеводородов при температуре реакции.

4. Способ по п. 3, **отличающийся** тем, что по поверхности реакционной зоны, открытые воздейст-

вию крекируемого газа, выполнены из окиси кремния, карбида кремния, меди или имеют непористое покрытие из этих материалов.

5. Способ по любому из пп. 1-4, **отличающийся** тем, что реакционную зону нагревают путем пропускания теплоносителя через греющую зону, отделенную от реакционной зоны тонкой стенкой.

6. Способ по п. 5, **отличающийся** тем, что используют греющую зону с покрытием из катализатора горения на своих поверхностях, при этом смесь топлива/воздух пропускают через греющую зону таким образом, что, по крайней мере, часть тепла получают за счёт горения, происходящего в греющей зоне.

7. Способ по любому из пп. 1-6, **отличающийся** тем, что используют множество расположенных параллельно реакционных зон.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что реакционные и греющие зоны располагают параллельно, реакционные и греющие зоны имеют удлиненную прямоугольную конфигурацию, при этом попеременно за счет промежутков между примыкающими пластинами комплекта пластин, разделенных распорками.

9. Способ по п. 8, **отличающийся** тем, что используемые пластины имеют входы и выходы для потока реагента и теплоносителя.

10. Способ по пп. 8 или 9, **отличающийся** тем, что используемый комплект пластин тела располагают по диагонали в противоположных углах их соответствующих зон, причём входы располагают на углах, примыкающих к более короткой стороне прямоугольника, скрепляют вместе с входным и выходным трубопроводами и заключают в сосуд или оболочку, в которую подают газ под давлением выше реакционного давления.

Изобретение относится к термическому крекингу, и в частности, к термическому крекингу углеводородов. Углеводороды, содержащие 2 или более атомов углерода, например, этан, пропан, бутан, LPG и нефть (лигроин), обычно подвергают крекингу для получения олефинов путем пропускания смеси углеводорода и пара через трубы, свободные от внутренней набивки, нагретые до высокой температуры в печи в отсутствие катализатора. Пример такого способа описан в [1] Трубы

обычно имеют внутренний диаметр от 25 до 100 мм и более, и смесь-сырье, идущее на переработку/пар пропускают через трубы с высокой скоростью, чтобы поток через трубы был максимально турбулентным для обеспечения хорошей теплопередачи. Обычно скорость потока соответствует числу Рейнольдса порядка 500,000 и выше.

Присутствие пара способствует передаче тепла от стенок печи углеводороду, температура стенок трубы, контактирующих с технологическим по-

O

O

OO CM

током, обычно на 100°C и более выше, чем температура газа. Пар также уменьшает образование отложений углерода и действует как разбавитель для снижения парциального давления (поскольку реакция крекинга для олефинов поддерживается при низких парциальных давлениях углеводородов). Обычно используют от 0,3 до 0,5 тонн пара на тонну углеводородного сырья, и давление на выходе обычно ниже, чем 2,5 бар аба, например, в диапазоне от 1,7 до 2,1 бар абс.

Однако, использование пара неэффективно в тепловом отношении и ставит проблемы окружающей среды. Так, пар не является абсолютно инертным при применяемых условиях: обычно стоки крекинга содержат небольшой процент органических насыщенных кислородом соединений, например, уксусного альдегида, ацетона, карбоновых кислот и фенолов, полученных в результате реакции пара с углеводородом. После реакции крекинга отходящий газ охлаждают для конденсирования пара и в результате этого некоторые из этих соединений проходят в жидкую водную фазу. Хотя большую часть воды рециркулируют для образования большого количества пара, присутствие этих соединений неизбежно влечет за собой добавку основных материалов, например, аммиака, к воде для снижения коррозии. Некоторое количество воды спускается в качестве прочистки для исключения образования накипи нежелательных компонентов. Такая прочистка, обычно в количестве около 10% сконденсированной воды, должна быть обработана перед выпуском для исключения проблем загрязнения окружающей среды.

Трубы крекинг-установки обычно изготовлены из стали, содержащей долю никеля для того, чтобы обеспечить требуемые механические свойства при расчетных температурах. Никель и небольшое количество некоторых других компонентов стали катализируют реакцию углеводородов с паром и также катализируют разложение отложений углерода, которые прилипают к поверхностям труб и снижают теплопередачу. Для облегчения этих проблем обычно принято вводить некоторое количество соединений серы (которые снижают каталитическую активность никеля, действуя как каталитический яд) в подлежащее переработке сырье. Однако соединения серы впоследствии должны быть удалены из отходящего технологического газа: это часто осуществляется посредством скруббера, где технологический газ контактирует с водным щелочным раствором. Утилизация щелочных стоков также представляет проблему для окружающей среды.

В основу изобретения поставлена задача создания способа термического крекинга углеводородов, в котором, путем изменения технологических операций и параметров процесса, исключались бы проблемы загрязнения окружающей среды отходами производства.

Поставленная задача достигается в способе термического крекинга углеводородов, включающем пропускание углеводородного сырья через обогреваемую снаружи реакционную зону, в которой, согласно изобретению, пропускают углеводородное сырье, свободное от пара, через обогреваемую снаружи, свободную от катализатора реакционную зону, имеющую нагретую поверх-

ность, с объемным отношением около 3 см<sup>3</sup> при скорости, обеспечивающей ламинарное течение через реакционную зону.

Способ осуществляется при реальном отсутствии пара, хотя мы не исключаем присутствие небольших количеств пара, например, до 0,1 частей по весу пара на часть по весу перерабатываемого углеводородного сырья. Предпочтительнее, поток реагента содержит менее, чем 0,05 частей по весу пара на часть по весу углеводородного сырья, идущего на переработку.

Реакция может осуществляться при парциальных давлениях углеводорода, подобных тем, которые обычно используются. Необязательно может быть использован разбавитель, например, водород или метан, но возможно, и часто предпочтительнее, крекировать углеводородное перерабатываемое сырье в отсутствие разбавителя.

Температура реакции обычно находится в диапазоне температур, обычно используемых при крекинге углеводорода: предпочтительнее, реакционная зона нагрета до температуры в диапазоне 700-1100°C, в особенности, в диапазоне 700-900°C.

Для того, чтобы реакция крекинга проводилась эффективно и чтобы обеспечить хорошую теплопередачу, реакцию осуществляют, пропуская газ, по существу, ламинарным потоком, через реакционную зону, имеющую высокое отношение нагретой поверхности к объему. В трубчатом реакторе, т.е. при осуществлении крекинга в трубах, отношение поверхности к объему равно  $4/d$ , где  $d$  - внутренний диаметр трубы. Как упоминалось выше, крекинг обычно осуществляется в трубах с внутренним диаметром, лежащим в диапазоне от 25 до 100 мм: в таких трубах отношение поверхности к объему находится в пределах 0,4-1,6 см<sup>-1</sup>. В настоящем изобретении используемое отношение поверхности к объему намного выше, например, выше 3 см<sup>-1</sup>, и предпочтительнее, находится в пределах 4-20 см<sup>-1</sup>. В результате увеличения отношения поверхности к объему разность температур между поверхностью реактора и пропускаемым через него газом уменьшается. Скорость потока при этом такова, что поток, по существу, является ламинарным, т.е. имеет число или критерий Рейнольдса ниже 3000.

Вследствие небольшой доли или отсутствия пара важно снизить до минимума образование отложений углерода; поскольку образование отложений углерода катализируется никелем или другими металлами, поверхность реактора, открытая газу, подвергаемому крекингу, является, предпочтительнее, инертной, т.е., по существу, не проявляет каталитической активности в отношении реакций углеводородов при температуре реакции. Это может быть обеспечено путем конструирования реактора из каталитически инертных материалов, например, окиси кремния или карбида кремния, или из металлов, например, меди, которая не проявляет каталитической активности при используемых условиях или путем выполнения непористого покрытия из таких материалов на подходящих конструкционных материалах, например, стали. Прежде покрытия из инертных материалов, таких как окись кремния, не имели большого успеха вследствие абразивного воздействия

турбулентных газовых потоков и заметной летучести окиси кремния в паре при высоких температурах. Ламинарный поток при отсутствии пара делает в настоящем изобретении такие покрытия возможными. Альтернативно к подаваемому в реактор потоку реагента может быть добавлен коксовый ингибитор В отсутствие пара такой коксовый ингибитор может более эффективно сохраняться на поверхностях реактора.

В настоящем изобретении реактор имеет поверхности, обогреваемые снаружи, т.е. пропусканием теплоносителя через греющую зону, смежную с реакционной зоной и отделенную от реакционной зоны относительно тонкой стенкой.

Теплоноситель может быть продуктом сгорания любого приемлемого топлива. Альтернативно греющая зона может иметь покрытие из катализатора горения на своих поверхностях, при этом смесь воздух/топливо пропускают через греющую зону таким образом, что, по крайней мере, часть тепла получают за счет горения, происходящего в греющей зоне. Альтернативно теплоноситель может быть горячим гелием из охлаждающей системы ядерного реактора.

Для увеличения пропускной способности и полезного выхода предпочтительнее иметь множество реакционных зон, расположенных параллельно. Например, реактор может иметь конфигурацию хонейкомба или пчелиных сот, для того, чтобы сотовые каналы являлись попеременно реакционными зонами и греющими зонами, через которые пропускают теплоноситель.

Альтернативно и предпочтительнее, реактор имеет форму комплекта, например, стопы, параллельных пластин. Угледородное сырье и теплоноситель в определенном порядке проходят через чередующиеся зазоры или промежутки между пластинами. Таким образом, угледородное сырье пропускают через одну пару пластин, в то же время теплоноситель пропускают через зазор или промежуток на другой стороне этой же пары пластин. Поэтому при использовании в качестве греющей зоны пластин, несущих катализатор горения, катализатор горения расположен на одной стороне пластины, при этом поверхности пластин, покрытые катализатором, обращены лицом друг к другу смесь воздух/топливо пропускают через зазор между противоположными покрытыми катализатором поверхностями таким образом, что, по крайней мере, часть тепла получают за счет каталитического горения, происходящего на этих поверхностях, и тепло передается через пластину угледородному сырью, проходящему в зазорах или промежутках между поверхностями пластин, не имеющих катализатора горения.

Для того, чтобы получить высокое отношение нагретой поверхности к объему для области, в которой осуществляется крекинг-реакция, в таком реакторе с пластинчатой конфигурацией, пластины, ограничивающие зону, через которую пропускают угледородное подлежащее переработке сырье, предпочтительнее размещать с интервалом или промежутком между ними в 1-5 мм. Размещение с таким промежутком обеспечивает отношение поверхности к объему, приблизительно равное  $4\text{--}20\text{ см}^{-1}$ . Промежуток между пластинами, ограничивающими зазоры, через которые пропус-

кают теплоноситель, может иметь подобную величину, но не обязательно точно такую же, как промежутки между пластинами, через которые пропускают угледородное сырье.

Теплоноситель может течь в одном направлении с потоком, противотоком или поперек потока угледородного сырья. Однако для реакции крекинга предпочтительнее, с точки зрения тепловых требований, поток в одном направлении. Хотя конструкция может способствовать этому, течение потока теплоносителя в направлении, поперечном направлению потока угледородного сырья, может создать проблемы, поскольку одна сторона установки реактора имеет тенденцию нагреваться намного сильнее, чем другая сторона.

Один из вариантов конструкции пластинчатого реактора, используемого в настоящем изобретении, представлен на приложенных чертежах, на которых фигура 1 является вертикальным разрезом комплекта пластин и распорок; фигура 2 является видом сверху одной пластины и связанных с ней распорок, фигура 3 является видом сверху пластины и ее распорок, примыкающих к пластине и распоркам фигуры 2.

Согласно чертежам, реактор собран из множества прямоугольных пластин 1, у каждой из которых срезаны углы, и распорок между соседними пластинами. Каждая распорка имеет два края 2, 3, соответствующих длине и ширине, соответственно, пластин до срезованных узлов и один интегральный, т.е. выполненный за одно целое, элемент, соединяющий два края 2 и 3. С каждой пластиной связаны две распорки 4 и 5, расположенные таким образом, что одна распорка 4 проходит вдоль двух примыкающих краев пластины и срезанный угол, а другая распорка 5 проходит вдоль противоположных краев пластины и противоположный угол, таким образом, каждая пластина с парой ее распорок образует полкообразную конструкцию со щелями при паре противоположных углов. Распорки, связанные с последующей примыкающей пластиной, расположены таким образом, что зазоры или щели расположены при другой паре противоположных углов. К углам комплекта прикреплены трубопроводы, (не показанные) для обеспечения течения реагента по диагонали через полкообразную конструкцию одной пластины от входного канала для реагента на одном углу и к выходному каналу для продукта на расположенном по диагонали противоположном углу, при этом теплоноситель течет по диагонали через полкообразную структуру примыкающих пластин выше и ниже этой пластины от входного канала для теплоносителя на другом углу комплекта к выходному каналу для теплоносителя на расположенном по диагонали противоположном углу.

Предпочтительнее, чтобы пластины и, следовательно, реакционная и греющие зоны имели удлиненную прямоугольную конфигурацию, а не квадратную конфигурацию, с входами и выходами для потоков реагентов и теплоносителя, расположенных на диагонально противоположных углах их соответствующих зон, при этом входы расположены на углах, примыкающих к более коротким сторонам прямоугольных пластин. Следовательно, входные каналы и для теплоносителя, и для угледородного сырья расположены на углах, примы-

кающих к более коротким сторонам прямоугольников как показано на фигуре 2, теплоноситель течет в направлении стрелки 6, тогда как поток реагента течет обычно в спутном потоке в направлении пунктирной стрелки на другой стороне пластины Аналогично, согласно фиг 3, поток реагента течет в направлении стрелки 7, тогда как теплоноситель течет в направлении пунктирной стрелки 6 на другой стороне пластины

Отдельные пластины и распорки не обязательно должны быть сварены или сплавлены друг с другом Поэтому комплект установки может быть закреплен или зажат вместе с входными и выходными трубопроводами и помещен в сосуд или оболочку, в которую подают подходящий газ, например, метан, с давлением, немного превышающим реакционное давление Герметизирующий газ будет проходить через любую неплотность в соответствующую реакционную или греющую зону и, следовательно, становится частью реагентов в этой зоне В *таких* неплотностях постепенно происходит нарастание отложений углерода или кокса, в результате чего такие неплотности или места протечек снижаются до минимума

Хотя сера в загрузке сырья не вредит реакции, предпочтительнее, чтобы загрузка сырья не содержала серу и ее соединения таким образом исключается необходимость последующих очистных операций по удалению серы По этой причине предпочтительнее использовать такое сырье как этан, пропан, бутан, LPG или рафинаты от производства ароматических веществ Нефтяное сырье обычно содержит значительное количество серы, но может быть использовано в том случае, когда включен этап десульфуризации Сырье содержит насыщенные углеводороды, включающие 2 или более атомов углерода, но также может содержать небольшую долю ненасыщенных углеводородов, загружаемое сырье также может содержать водород и/или метан в качестве разбавителя

Понятно, что как и при обычном крекинге, происходит образование отложения углерода или кокса Отложения углерода должны удаляться так же, как в обычной практике путем таких приемов, как, например, коксоудаление паром при высокой температуре или обжигание кислородсодержащим газом Последний способ является предпочтительным там, где реакционная зона имеет покрытие из таких материалов, как окись кремния, обладающих заметной летучестью в паре Настоящее изобретение обеспечивает ряд преимуществ Преодолеваются не только *вышеупомянутые* проблемы окружающей среды, но также исключается обработка технологическим паром, что обеспечивает экономию капиталовложений, при использовании несодержащего серы загружаемого сырья

исключаются щелочные скрубберы, что обеспечивает дополнительное снижение капиталовложений, кроме того, за счет исключения необходимости в увеличении технологического пара обеспечивается экономия энергетических затрат

Далее изобретение иллюстрируется следующими примерами Для каждого примера использовали трубу из окиси кремния длиной 2 м с внутренним диаметром 2 мм Отношение поверхности к объему составляло около 20 см Трубу нагревали в печи с равномерным одинаковым температурным профилем Загружаемое сырье, не содержащее пар и серу, предварительно не подогревали Давление на выходе составляло 1,4 бар абс и падение давления в реакторе составляло менее, чем 0,05 бар Скорость потока была такова, что критерий Рейнольдса составлял около 500

#### ПРИМЕР 1

В печи устанавливали температуру 890°C и в течение 2 часов через трубу пропускали поток этана со скоростью 84 г/час Продукт резко охлаждали и исследовали через различные интервалы в процессе эксперимента Типичные результаты анализа представлены в таблице ниже Спустя два часа пропускание этана заканчивали, отложения углерода или кокса обжигали в воздухе и измеряли выделившуюся двуокись углерода Измерения показали, что в течение двухчасовой длительности реакции отложилось 15 мг кокса Экстраполирование показало, что реактор может оставаться включенным в течение 8 дней при этих условиях, прежде чем за счет образования отложений кокса поперечное сечение трубы уменьшится на 10%

#### ПРИМЕР 2

Повторяли пример 1, используя загрузку пропана со скоростью 79 г/час при температуре печи 875°C Как и в примере 1, количество отложений кокса в течение двух часов составило 15 мг

#### ПРИМЕР 3

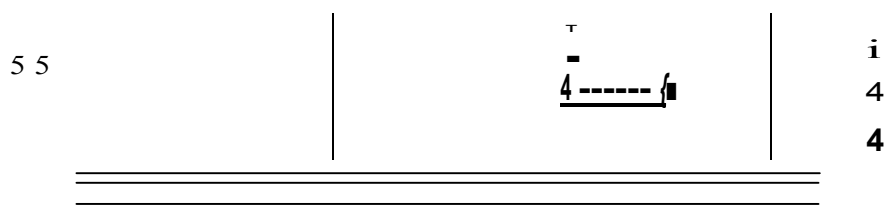
Повторяли пример 1 при температуре печи 840°C и подавая со скоростью 8 г/час жидкое углеводородное сырье со средней молекулярной массой 94 и полимерным весовым составом

п - парафины - 22%, i - парафины - 67%, циклопарафин - 4%, ароматические вещества - 7%

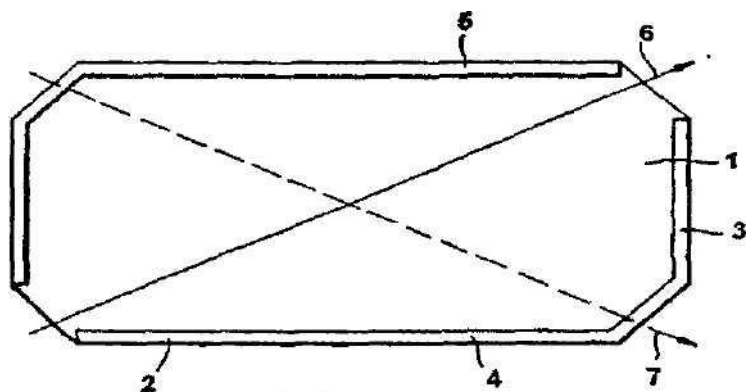
Реакция была остановлена через 1 час и, как и в примере 1, определяли количество отложившегося кокса Измерения показали, что в течение одночасовой длительности реакции отложилось 12 мг кокса Экстраполирование показало, реактор может оставаться включенным около 3,5 дней при этих условиях, прежде чем поперечное сечение трубы за счет образования отложений кокса уменьшится на 10%

ТАБЛИЦА

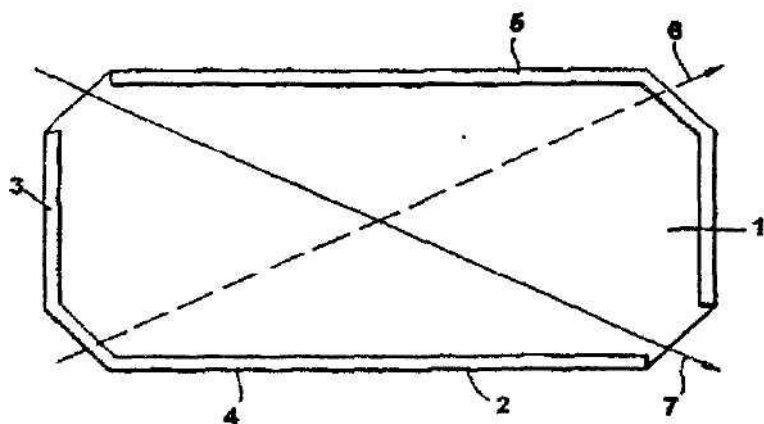
	Состав продукта, вес		
	пример 1	пример 2	пример 3
Водород	3,84	1,41	0,83
Метан	3,98	19,76	15,07
Этилен	53,30	33,55	25,53
Этан	33,97	2,34	4,26
Пропилен	1,07	17,25	17,32
Пропан	0,14	18,09	0,68
Бутадиен	1,80	2,42	4,41
Другие соединения C4	0,45	1,56	8,30
Бензол	0,35	0,86	3.10
Мазут	1,10	2,76	3,93
Прочие	0,00	0,00	16,52



Фиг.1



Фиг.2



Фиг.3

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
 Бульв. Лесі Українки, 26, Київ, 01133, Україна  
 (044)254-42-30,295-61-97

Підписано до друку /^^^2001 р. Формат 60x84 1/8  
 Обсяг п \$tf обл.-вид.арк. Тираж 50 прим Зам. 3Ed?

УкрІНТЕІ  
 Вул. Горького, 180, Київ, 03680 МСП, Україна  
 (044) 268-25-22