



(19) **HU**

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG
Magyar Szabadalmi Hivatal

(11) Lajstromszám: **225 699**

(13) **B1**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 01 00875**

(22) A bejelentés napja: **1999. 02. 11.**

(40) A közzététel napja: **2001. 06. 28.**

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlöny és Védjegyértesítőben: **2007. 06. 28.**

(51) Int. Cl.: **C10G 9/00** (2006.01)

C10G 9/36 (2006.01)

F28D 7/10 (2006.01)

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

PCT/RU 99/00038

(87) A nemzetközi közzétételi szám: **WO 9943765**

(30) Elsőbbségi adatok:

98104821 1998. 02. 27. RU

(72) Feltaláló:

Bushuev, Vladimir Andreevich, Moszkva (RU)

(73) Jogosult:

Coolbrook Limited, Road Town/Tortola, British Virgin Islands (GB)

(74) Képviselő:

Derzi Katalin, S. B. G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

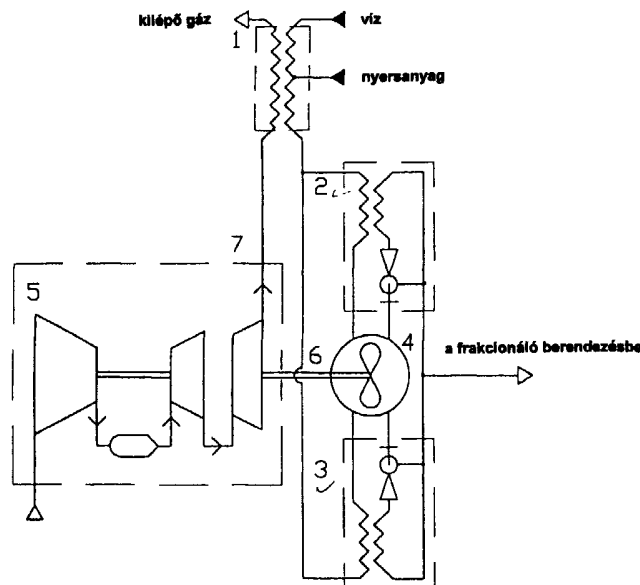
(54)

Eljárás kis molekulájú olefinek gyártására, reaktor szénhidrogének pirolízisére és berendezés krakkolt gáz lehűtésére

(57) Kivonat

A találmány tárgya eljárás kis molekulájú olefinek szénhidrogének pirolízise útján történő előállítására, melynek során egy kiindulási nyersanyagot előmelegítenek és elpárologtatnak, azt egy gőzhígítónyaggal keverik össze, a kapott elegyet pirolízis-hőmérsékletre melegítik egy forgólapátos reaktorban, a krakkolt gázt hirtelen lehűtik, azt ezután elválasztják.

A reakcióelegy pirolízis-hőmérsékletének emelését úgy végzik, hogy a keveréket a pirolízis-hőmérsékletre úgy melegítik, hogy a forró pirolizált gázt a forgólapátos reaktor munkaüregében cirkuláltatják.



1. ábra

HU 225 699 B1

A leírás terjedelme 14 oldal (ezen belül 5 lap ábra)

A találmány tárgya

A találmány a petrokémiai iparra vonatkozik, közelebbről kis molekulájú olefinek szénhidrogének termikus krakkolásával (pirolízisével) történő gyártására.

A technika állása

Jelenleg a szénhidrogének termikus pirolízise az alapvető eljárás a kis molekulájú olefinek, az etilén és propilén ipari termelésére. Nyersanyagként olyan szénhidrogéneket használnak, melyeknek molekulája két vagy több szénatomot tartalmaz. Az iparban általában ásványolaj rafinálási gázokat, valamint könnyűbenzin- és gázolajfrakciókat használnak.

Az általánosan elfogadott technológiával egy elpárologtatott és gőzzel összekevert nyersanyagot egy pirolíziskemence sugárzórészében elhelyezett krakkolócsőbe táplálnak, ahol a keveréket gyorsan melegítik. Pirolízisreakciók folynak, melyeknek nagy a hőabszorpciója. Egy 750–950 °C hőmérsékletű krakkolt gázt hűtenek le és egy gázfracionáló üzembe szállítanak, amelyben etilént, propilént, butadiént, metánt, hidrogént és egyéb pirolízistermékeket választanak szét. A pirolízis legértékesebb terméke az etilén.

A szénhidrogének pirolízisének során mindig képződik egy piroszén, melynek egy részét koromszemcsék formájában a krakkolt gázáram hordja el, de egy másik része szénlerakódásokat képez mind a krakkolócsövek, mind az azok utáni berendezések falán. A szénlerakódások növelik a nyomásesést a krakkolócsövekben, és gátolják a hőátadást a reakciózónába, ami a krakkolócsövek túlfűtését, a pirolízis üzemteltetésének csökkenését és a kis molekulájú olefinek kitermelésének csökkenését eredményezi. Ezért a koromszemcsék lerakódásokat időnként eltávolítják, ezt szokásos módon a levegővel vagy levegő-gőz keverékkel való kiégetéssel végzik.

A termikus pirolízisreakciók közül megkülönböztethetők: a primer reakciók, melyek olefinek képződését eredményezik, és a szekunder reakciók, melyeknek során a képződött olefinek hulladékká alakulnak. A hőmérséklet növekedésével ezek a reakciók felgyorsulnak, úgy a primer, mint a szekunder reakciók, de a primer reakciók sebessége jobban gyorsul, mint a szekunder reakcióké. A primer reakciók sebessége független a nyomástól, míg a szekunder reakciók sebessége a nyomás csökkenésével csökken. Ezért az olefinkitermelések növelésének érdekében igyekeznek csökkenteni a szénhidrogének parciális nyomását a reakcióterben, és növelni az eljárási hőmérsékletet a szabályozott határok között. A szénhidrogén parciális nyomás egy áramlást hígító anyag hozzáadásával csökkenthető. Az áramlást hígító anyag optimális mennyisége a betáplált szénhidrogén összetételétől függ. Könnyű betáplált anyag – etán vagy propán – esetében a gőzmennyiség általában a betáplált anyag tömegének 20–40%-a. Nehéz betáplált anyag esetében, mint gázolajok esetében, a gőzmennyiség a betáplált anyag 80–100%-át teheti ki. Nem kívánatos a pirolízis-hőmérsékletet 950–1000 °C fölé emelni, mert ez erősen meggyorsítja a kokszképződést és az etilén

rovására a kevésbé értékes acetilénkitermelést növeli meg.

Az ipari, csöves krakkolóreaktor hátrányai közül a következők említésre méltóak:

5 a) nagy mennyiségű hőt kell átvezetni a reakciózónába a krakkolócsövek falán át. A nagy hőáramlás miatt a krakkolócső falhőmérséklete jelentős mértékben meghaladja az eljárási áram hőmérsékletét, ami erőteljes kokszképződést és a kívánt termékkitermelésnek szignifikáns csökkenését okozza. A pirolíziszónában nem lehet csökkenteni a nyomást, mert nagy nyersanyag-áramlási sebességet kell biztosítani ezen a zónán keresztül, amit a hőátadási körülmények követelnek meg;

15 b) a krakkolócsövön keresztül történő nyersanyagfűtés nem elegendő. Ezért a kívánt olefinek egy viszonylag alacsony hőmérsékleten képződött és a nyersanyagáram által egyre több, erőteljesen fűtött zónán át áramló kiindulási mennyisége hosszabb ideig olyan körülmények között tartózkodik, ahol a szekunder reakciók nagy intenzitással folynak. Ez a hátrány igen észrevehetővé válik olyan, nagy ásványolaj-frakciók, mint könnyűbenzin vagy gázolaj pirolízise esetén, amelyek könnyen krakkolt, nagy molekulájú szénhidrogéneket és magasabb hőmérsékleten krakkolt, kis molekulájú szénhidrogéneket tartalmaznak.

Az USP 5,300,216 számú szabadalmi irat módszert és berendezést ismertet szénhidrogének gőz jelenlétében végzett krakkolására oly módon, hogy azokat egy nagy intenzitású, stacioner rázóhullámon (shock wave) vezetik át. Egy sorban elrendezett keverő- és pirolíziszónákat tartalmazó reaktorba ultrahangszelepen át körülbelül 2,7 MPa nyomáson csőhevíítő berendezésben körülbelül 1000 °C hőmérsékletre melegített túlhevített gőzt vezetnek be, ahol a reaktor sorban elrendezett keverő- és pirolíziszónákat tartalmaz. A keverőzónában a betáplált szénhidrogént – etánt – körülbelül 627 °C-ra melegítik elő, majd azt keverőkészülékeken át az ultrahangos anyagáramba vezetik be. A kapott keverék egy ultrahangos anyagáramot képez, amelynek hőmérséklete alacsonyabb, mint az, ami a pirolízisreakciók beindításához szükséges. A keverő- és pirolíziszónák között egy kompressziós sokk – folytonosan fennálló sokk – hullám képződik. Amikor ezen a kompressziós sokkon áthaladt, akkor a szuperszonikus eljárási áram kinetikai energiája a hővé alakul át. Közvetlenül a kompressziósokk után az eljárási anyagáram szubszonikus szintre esik, a hőmérséklet körülbelül 1000 °C-ra, a nyomás körülbelül 0,9 MPa abszolút értékre nő. Az eljárási anyagáram 0,005–0,05 s alatt halad át a pirolíziszónán, mialatt hőmérséklete körülbelül 863 °C-ra csökken a pirolízisreakciók hőelnyelése következtében. Az etán etilénné való konverziója 70%-ot ér el. A krakkolt gáz hűtőberendezésen és alatta lévő hőcsereelőzőn halad át, és azt további gázválasztásnak vetik alá. Ebben a berendezésben a csöves pirolízisreaktorok valamennyi fenti hátránya kiküszöbölhető. A betáplált anyag a maximális pirolízis-hőmérsékletet igen gyorsan éri el, és a pirolízisszekció falait nem használják fel a reakciózónába történő hőátadás-

ra. Ugyanakkor azonban a szénhidrogéntömeg-sebesség által megkívánt gőzmennyiségnek körülbelül 500–667%-nak kell lennie. A termelt etilénegységre számítva ez az energiaráfordítás rendkívül nagy, és az lényegében nem csökkenthető. Ez a jelenlegi energia-olefin költségek mellett a berendezést versenyképtelenné teszi.

Az US 4,426,278 számú szabadalmi leírás egy csöves pirolízisreaktort ismertet, ami egy gőztúlhevítő készüléket, egy, a túlhevített gőznek a szénhidrogénnel történő összekeverésére szolgáló keverőberendezést és a sugárzási tömbben elhelyezett krakkolócsövet tartalmaz. A túlhevítőkészülékből kiáramló 1000–1500 °C-os gőzt a betáplált szénhidrogénnel keverik össze úgy, hogy azonnal egy olyan hőmérsékletű keveréket kapnak, amely a pirolízisreakciók beindításához szükséges. Ebben a reaktorban a fentiekben b) alatt említett hátrányt részben kiküszöbölik. 1100 °C hőmérsékleten azonban az anyagáramot 185–278%-os szénhidrogénmennyiség-sebességgel, és 1430 °C-on körülbelül 120%-ossal kell biztosítani. Az ilyen magas hőfokú túlhevített gőz előállítására rendkívül nehéz, és az energiaköltség igen nagy.

Az US 3,579,601 számú szabadalmi leírás olyan cső alakú pirolízisreaktort ismertet, amiben a nyersanyagot a hossza mentén elrendezett krakkolócső több pontján vezetik be. A bevezetett nyersanyagoknak mindegyik része egyszerre olyan hőmérsékletet ér el, ami elegendő a pirolízisreakciók beindítására, annak következtében, hogy azok egyszerre olyan hőfokot érnek el, ami elegendő ahhoz, hogy az a felső krakkolócső áramból bevezetett forró, pirolizált gázzal gyakorlatilag azonnal összekeveredjen. A pirolízist továbbá a krakkoló csőfalakon át leadott hő tartja fenn. Ez a megoldás részben kiküszöböli a b) alatti hátrányt, de az a) alatti hátrány továbbra is fennmarad. Az olefinnek és más, telítetlen szénhidrogének kitermelése nő, és a koromlerakódás és metánképződés csökken. Ennek a találmánynak a hátránya a krakkolócső bonyolult alakja, ami nehézséget támaszt abban a tekintetben, hogy azt egy fűtőberendezés hőszugárzó kamrájába helyezzük el.

Az USSR 0 089 871 számú szerzői tanúsítvány eljárást ismertet könnyűbenzin és gázolaj termikus krakkolására. Egy nyersanyagot több olyan frakcióra választanak szét, amelyek mindegyike 20–40 °C intervallumban forr. Az így előállított, szűk frakciókat egyedi krakkolócsövekben pirolizálják, mindegyik frakció esetében alkalmas termikus körülmények között. Ez az eljárás lehetővé teszi a b) hátrány csökkentését, a kis molekulatömegű olefinek kitermelésének növelését és a kokszképződés csökkentését, de az eljárás technikai kivitelezése a sugárzókamra-szerkezet alapvető komplikációjával jár, mert ehhez az szükséges, hogy számos krakkolócsőben – változó nyersanyag-áramlási sebességek mellett – egyedi termikus körülményeket létesítsünk.

Az US 4,265,732 számú szabadalmi leírás eljárást ismertet gáz alakú szénhidrogén-nyersanyag hőbontására egy olyan reaktorban, amely axiális típusú, többlapátos gép alakjában konstruált. A pirolízishez szüksé-

ges hőt közvetlenül a reagálógáz egy térfogatában fejlesztik, az abban egy hajtómű által forgatott rotorlapátok hidrodinamikai mozgásával. A megoldás teljesen kiküszöböli az a) hátrányt, de a b) hátrányt nem. Az eljárás megvalósításához szükséges axiális típusú többszakaszos lapátkészüléket, ami a szénhidrogén pirolízishőfokán működni képes, nem gyártották le.

Az US 5,271,827 számú szabadalmi leírás olyan cső alakú pirolíziskemencét ismertet, ami a krakkolócső kilépőnyílása és a hűtőberendezés belépőnyílása között elhelyezett adiabatikus csőreaktorral van ellátva. Az adiabatikus csőreaktorban a pirolízist a reagálóanyag belső hőjével kívülről történő hőközlés nélkül végzik. Az adiabatikus csőreaktor használatára energia-költség-megtakarítást tesz lehetővé a pirolízisnél.

A pirolízisüzemek lényeges komponense a reaktor elhagyó krakkolt gáz olyan hőmérsékletre történő lehűtésére szolgáló eszköz, hogy elkerüljék a nem kívánt szekunder reakciókat. A lehűtés történhet direkt úton – gőz, víz vagy könnyű pirolíziskátrány injektálással – vagy indirekt úton, egy hőcserélő alkalmazásával. A gázolajok termikus krakkolásánál általában direkt hűtést alkalmazunk. A könnyű szénhidrogének termikus krakkolásánál általában a hőcserélő berendezésben történő indirekt hűtést alkalmazzák, ahol egyidejűleg nagy nyomású gőzt fejlesztenek.

A WO 95/32263 számú közzétett nemzetközi szabadalmi bejelentés egy krakkológázhűtésre szolgáló berendezésre vonatkozik. Ez a berendezés két, egymástól fallal elválasztott térből áll. A terek egyikét képező csöveken egy krakkolt gáz áramlik, és a másik térben egy hűtővizet forralnak. Ezeknek a csöveknek a kis átmérője következtében az ilyen típusú berendezés nagy áramlási ellenállást idéz elő, és kokszképződésnek van kitéve. A tisztított berendezésen át a nyomásesés nem kisebb, mint 0,02–0,03 MPa, és elkocszosodott állapotban 0,07 MPa és még magasabb értéket ér el, ami növeli a pirolízisreaktor belső nyomását, és ezáltal csökkenti az olefin-kitermelést. A nyomásesés csökkenthető lenne a berendezésben oly módon, hogy növelik a hőcserélő csöveinek az átmérőjét, de az ilyen megoldás megengedhetetlen, mert a hűtési sebesség csökkenését idézi elő.

A találmány összefoglalása

A találmány célja egy eljárás létrehozása kis molekulájú olefinek szénhidrogének termikus pirolízise útján történő gyártására, reaktor kifejlesztése szénhidrogének pirolíziséhez és olyan berendezés kifejlesztése krakkolt gáz hűtésére, ami ennek az eljárásnak a megvalósítására szolgál.

Ennél az eljárásnál:

a) hőt nem juttatunk be a reakciózónába az ezt a zónát záró falakon át;

b) a szénhidrogén pirolízis-hőmérsékletre melegítését a pirolízisreakciók időtartamához képest elhanyagolható idő alatt végezzük;

c) a betáplált gőzhígítóanyagot a betáplált szénhidrogén tömegére számított mennyisége nem haladja meg a meglévő pirolízisüzemek szabályozási korlátait.

A találmány szerinti eljárással kis molekulású olefineket szénhidrogének pirolízisével gyártunk. Az eljárás során egy kiindulási nyersanyagot előmelegítünk és elpárologtatunk; azt összekeverjük egy gőzhigítóanyaggal; a kapott elegyet egy forgólapátos reaktorban pirolízishőfokra melegítjük egy forgólapátos reaktorban; a krakkolt gázt hirtelen lehűtjük, majd szeparáljuk; az eljárás lényege, hogy a keveréket a pirolízis-hőmérsékletre úgy melegítjük, hogy a forró pirolizált gázt a forgólapátos reaktor munkaüregében cirkuláltatjuk.

A nyersanyag és a gőzhigítóanyag előmelegítését két lépésben végezhetjük, ahol a második lépésben az előmelegítést egy hőcserélőben folytatjuk le úgy, hogy a keverőlappátos reaktorból távozó krakkolt gáz hőtartalmát használjuk fel.

Az US 4,265,732 számú szabadalmi leírás szerinti eljárással összehasonlítva ez az új eljárás növeli a kívánt olefinek kitermelését, annak következtében, hogy a reagálóelegyet úgy melegítjük fel a maximális pirolízishőfokra, hogy azt az éppen pirolizált, de még a munkaüregében cirkuláltatott forró gázokkal hirtelen melegítjük fel. A keverőlappátos reaktorból távozó krakkolt gáz hőjét használjuk fel a nyersanyag és a reaktorba belépő gőzhigítóanyag előmelegítésére, ami lehetővé teszi a hőcserélő szerkezetének az egyszerűsítését, annak következtében, hogy csökken a nyomáskülönbség a fűtött és hűtött szekciók között, és csökkenti az eljárás végrehajtásához szükséges energiaköltségeket is.

A csoport másik találmánya egy új reaktor a szénhidrogének pirolíziséhez. A reaktor lényege, hogy stationer irányítólappal ellátott házat, a nyersanyag-betáplálásra szolgáló betáplálócsonkot, a krakkolt gáz ki-hordására szolgáló kiléptetőcsonkot és egy munkake-
rékkel ellátott lapkoronát tartalmaz.

A reaktor háza egy köpenyből és ahhoz erősített hőálló belső héjből állhat. A köpeny belső felülete hőszigetelt lehet.

Az US 4,265,732 számú szabadalmi leírás szerinti reaktortól eltérő módon ez a reaktor lehetővé teszi, hogy a nyersanyag és a gőzhigítóanyag keveréket gyakorlatilag azonnal maximális pirolízis hőfokra melegítsük, annak következtében, hogy azt forró pirolizált gázokkal keverjük össze, ami nagyobb kis molekulájú olefinkitermelést eredményez. Ennek a reaktornak egy másik előnye a zsalus szabályozószelep konfiguráció, ami lehetővé teszi, hogy egylépéses változatként lehessen készíteni, valamint az, hogy a technikában széles körben ismert és használt anyagokból lehet gyártani.

A csoportba tartozó harmadik találmány a krakkolt gáz hűtésére szolgáló berendezés, amely hűtött és fűtött folyadékok egy fallal történő elválásztására szolgáló hőcserélőből áll, azzal jellemezve, hogy a berendezés egy T elágazással és szelepet tartalmazó ejektorral, betáplálókamrával és keverőkamrával van ellátva úgy, hogy az ejektor keverőkamrája, valamint a T elágazó egyik csőcsontja a hűtőfolyadék-térrel és az ejektor betáplálókamrája a T elágazás másik csőcsontjával áll összeköttetésben.

A krakkolt gáz hűtésére szolgáló ilyen készülék-konfiguráció a berendezésben egyrészt rövid hűtési időt,

másrészt kis nyomásesést biztosít, úgyhogy a reakció során nyomásesés lép fel, ami hozzájárul a fő célunkhoz, nevezetesen a kis molekulájú olefinek kitermelésének növeléséhez.

A rajzok rövid leírása

Az 1. ábra a kis molekulájú olefinek gyártási eljárásának megvalósítására szolgáló berendezés vázlatos képe.

A 2. ábra a szénhidrogén-pirolízisre szolgáló reaktor metszeti képe.

A 3. ábra a 2. ábra A–A vonala menti keresztmetszeti kép.

A 4. ábra a reaktor sugárirányú munkalapátjának metszeti képe.

Az 5. ábra a 4. ábrán lévő B nyíl irányába mutató kép.

A 6. ábra a krakkolt gáz hűtésére szolgáló berendezés metszeti képe.

Az előnyös kiviteli alakok leírása

Az eljárás megvalósítására szolgáló, 1. ábra szerinti berendezés 1 előmelegítőt, a krakkolt gáz hűtésére szolgáló 2 és 3 készüléket, 4 reaktort, a 4 reaktorttal 6 tengellyel összekapcsolt és az 1 előmelegítővel a 7 kipufogócsővel összekötött 5 gázturbinagépet tartalmaz.

A nyersanyag és a gőzhigítóanyag előmelegítését az első lépésben az 1 előmelegítő készülékben végezzük. A külső (az ábrákon nem szereplő) forrásból betáplált szénhidrogént nyomással a köpenyes-csőves hőcserélőként ábrázolt előmelegítő készülékbe tápláljuk. Az 5 gázturbinagépből a kipufogógázt ennek a hőcserélőnek a csövek közötti terébe vezetjük el. Külső forrásból (amit a rajz nem tüntet fel) nyomással vizet szállítunk az 1 előmelegítő készülékbe, ahol a víz elpárolog, és a kapott gőzhigítóanyagot összekeverjük a betáplált szénhidrogénnel.

A második lépésben a nyersanyag és a gőzhigítóanyag előmelegítését a 2 és 3 készülékben hajtjuk végre, hogy a krakkolt gázt a reaktorból távozó krakkolt gáz hőjének felhasználásával hűtsük le. A krakkolt gáz hűtésére szolgáló berendezés részletes leírását az alábbiakban közöljük.

A 2 és 3 készülékből a krakkolt gáz lehűtésére szolgáló nyersanyag-gőzhigítóanyag keveréket a 4 lapátkeverős reaktorba tápláljuk. A reaktor gyűrű alakú üregében forró, pirolizált gázokat cirkuláltatunk, és a pirolízishez szükséges hő közvetlenül a reagálóelegy térfogatában fejlesztjük a forgó, lapátokkal ellátott kerék hidrodinamikus vonszolóhatása következtében. A reakcióelegy pirolízishőfokra történő melegítését úgy végezzük, hogy azt a forró, pirolizált gázzal keverjük a pirolízisreakciók időtartamához képest elhanyagolható ideig. A reaktor szerkezetét részletesen az alábbiakban írjuk le.

A 4 reaktorból a krakkolt gázt összekötő csöveken át a 2 és 3 hűtőkészülékbe továbbítjuk, ezeknek a csöveknek sima az alakja, hogy elkerüljük áramlás akadályozó zónák képződését. Valamennyi összekötő cső azonos térfogatú.

A krakkolt gázt a 2 és 3 készülékben hűtjük le, majd egy (az ábrán fel nem tüntetett) gázfrakcionáló üzembe szállítjuk. Az 1. ábrán két, a krakkolt gázt hűtő készülék van feltüntetve, de ezeknek a számát a találmány gyakorlati megvalósítása folyamán nem korlátozzuk.

A reaktor meghajtóműveként az 5 gázturbina-készülék szolgál. Mint az 1. ábra mutatja, a gázturbina-készülék egy egyszerű termodinamikai ciklus a feldolgozott folyadék közbenső fűtő-, hűtőelemei nélkül. Meghajtóműként összetettebb ciklusban működő gázturbina-készülékek, valamint gőzturbina vagy villanymotor is használható.

A szénhidrogén-nyersanyaggal összekevert víz mennyisége és a végső tolerancia-hőmérséklet a nyersanyag összetételétől függ. Ha a nyersanyag a szokásos gáz alakú szénhidrogén, akkor a hozzáadott vízmennyiség a szénhidrogén tömegének 30–40%-a lehet, és a második előmelegítés után a reakcióelegy hőmérséklete nem lépheti túl a 650 °C-ot. Ha szokásos folyékony szénhidrogéneket, mint könnyűbenzint vagy gázolajat használunk nyersanyagként, akkor a víz a szénhidrogén tömegére számított 80–100% arányban használható fel, és a második előmelegítés után a reakcióelegy hőmérséklete nem lépheti túl az 550–600 °C-ot.

A reaktor működését meghatározó alapvető paraméterek között a következő összefüggés áll fenn:

$$\tau = V \cdot d \cdot H/P,$$

ahol

τ (s-ban) a reakcióelegy átlagos tartózkodási ideje a reaktorban;

V (m³-ben) a reaktor munkaterének a térfogata;

d (kg/m²-ben) a reakcióelegy átlagsűrűsége a reaktor munkaterében;

H (J/kg-ban) a reakcióelegybe bevitt energia a reaktor munkaterében;

P (W-ban) a reaktor munkaterébe bevitt erő.

A reakcióelegybe befektetendő energia a reaktor munkaterében közel áll az eljárási anyagáramba betáplált azon hőmennyiséghez, mely anyagáram egy hagyományos, ugyanezzel a nyersanyaggal üzemelő cső alakú pirolíziskemencében fennáll. Ezután pirolízis esetén ennek az energiának körülbelül 2,5–3,4 MJ-nak kell lennie, 1 kg gőzzel hígított nyersanyagra számítva. Másfajta szénhidrogének esetében ennek az energiának körülbelül 1,7–2,3 MJ/kg-nak kell lennie.

A reakcióelegy átlag tartózkodási ideje a reaktor munkaterében körülbelül 0,03–0,1 s lehet.

A betáplált nyersanyag/gőz elegynek a melegítési idejét a reaktorba lépés hőmérsékletétől a pirolízis hőmérsékletéig a feldolgozandó reakcióeleggyel történő összekeverésig terjedő időtartam határozza meg, ami nem lépi túl a 0,001 s-ot. Ez egy elhanyagolhatóan rövid idő a reakcióelegynek a reaktor munkaterében való tartózkodási idejéhez képest.

A reakcióelegy átlagsűrűségét az átlagnyomás, az átlaghőmérséklet határozza meg a reaktor munkaterében, és a reakcióelegy átlag-molekulatömege.

Az átlagos nyomás a reaktor munkaterében 0,05–0,2 (absz.) MPa-ra, előnyös módon 0,08–0,12 (absz.) MPa-ra állítandó be.

A reaktor munkaüregében az átlag-gázhőmérséklet függ a nyersanyag összetételétől, a kívánt konverziótól és a tartózkodási időtől a reakciózónában. A könnyű nyersanyag és nagy konverzió magasabb hőmérsékletet igényel, de a nehéz nyersanyag – mint az atmoszferikus és vákuumgázolajok –, valamint az alacsony konverzió alacsonyabb hőmérsékleteket.

Az üzemeltető beállítja a reaktor munkaüregben a gázhőmérsékletet és a szénhidrogén-betáplálási sebességet, valamint a vízbetáplálás sebességét a gőzhígítóanyag előállításához. A beállított hőmérsékletet automatikus szabályozórendszerrel tartjuk fenn, és szabályozzuk a gázturbinagépet tápláló gáz üzemanyag-sebességét. Ily módon a reaktor reakciózónájában a hőmérsékletet elvileg úgy szabályozzuk, mint ahogyan azt a hagyományos csökemencében tesszük, változtatva a gázüzemanyag sebességét a nyersanyag betáplált nyersanyagsebességéhez képest. A különbség az, hogy az átmeneti folyamatok az új reaktorban 10–100-szor gyorsabban fejlődnek be.

A koromnak a reaktorból és a krakkolt gázt lehűtő berendezésekből történő eltávolítása érdekében az szükséges, hogy leállítsuk a szénhidrogén betáplálását az 1 előmelegítő készülékbe. A reaktor munkaüregében a hőmérsékletet messzemenően azon az értéken kell tartani, mint a pirolízis alatti hőmérsékletet. A gázosító reakciók eredményeként túlhevített gőz távolítja el a koromlerakódásokat a 4 reaktorból, valamint a krakkolt gáz lehűtésére szolgáló 2 és 3 szállítócsövekből és készülékekből. A kilépő anyagáramot egy (az ábrákon fel nem tüntetett) utóégető berendezésbe szállítjuk. A korommentesítési műveletet a távozó anyagáram analízise útján ellenőrizzük. Ha a szén-monoxid- és szén-dioxid-tartalom egy előre meghatározott érték (50 ppm) alá esik, akkor a korommentesítést leállítjuk, és a szénhidrogén-nyersanyag betáplálását ismét megkezdjük. Az ilyen kiegészítésnek az előnye a levegővel vagy levegővel-gőzzel történő kiegészítéssel szemben az, hogy az eljárás reakciói endotermek, ezzel kiküszöböljük a szerkezeti anyagok lokális túlhevítésének a veszélyét. A másik előny az, hogy a redukálókörülmények a reaktor belsejében a művelet minden szakasza folyamán fennállnak, ami lehetővé teszi, hogy a reaktor legfontosabb elemeit hőálló, oxidálókörülmények között instabil fémekből, például volfrám-, molibdén- vagy nióbiomalapú fémekből készítsük.

A jelen találmány szerinti eljárásnál a nyersanyag pirolízise sorozatban megy végbe a munkaüregben, továbbá úgy, hogy a pirolizált gázt csővezetékek szállítják a hűtőberendezésbe. A reaktor munkaterében megvalósított hidrodinamikai rendszer közel áll az ideális keveréssel rendelkező berendezéshez, amelynél a reagálóanyagok koncentrációi ennek az üregnek minden részében homogenizálódnak. Ez az eljárás alapvetően eltér a hagyományos csőreaktorokban megvalósított eljárástól, valamint az US 4,265,732 számú szabadalmi leírásban ismertetett eljárástól.

Mivel a reaktor munkaterében a pirolízis nagy koncentrációjú, éppen krakkolt termékek jelenlétében megy végbe, a pirolízisreakciók az autokatalitikus je-

lenség következtében felgyorsulnak. Ezért a pirolízis alacsonyabb hőmérsékleten is végezhető, ily módon nő az eljárás szelektivitása. Ezt megerősítik a szénhidrogének forró pirolizált gázok jelenlétében végzett kísérleti adatai, melyekre az US 3,579,601 számú szabadalmi leírás mutat rá.

A szállítócsövek belsejében a pirolízis adiabatikusan megy végbe, kívülről történő hőközlés nélkül. Az itt megvalósított hidrodinamikai körülmények közel állnak az ideális helyváltoztatású berendezésekre, mint csőreaktorokra jellemző körülményekhez. A rendelkezésre álló adiabatikus folyamat lehetővé teszi, hogy takarékoskodjunk a pirolíziseljárás kivitelezésére fordított energiával, és lehetővé teszi az olefinkitermelés növelését is.

A szénhidrogén-pirolízishez felhasznált forgólápatos keverő (2. és 3. ábra) egy 9 és 10 fedelekkal ellátott 8 házból áll. A 8 ház és a 9, 10 fedelek belső felületei 11, 12 és 13 hőszigetelőkkel vannak ellátva. A ház egy hőálló héjat is tartalmaz, amelyet a 14 elem képez, ami hozzá van erősítve a 8 házhoz, valamint a 15 és 16 elemekhez, amelyek össze vannak erősítve a 9 és 10 fedelekkel. A 14 elemmel a 17 és 18 irányítólapátok vannak összeerősítve. A 19 és 20 irányítólapátok a 15 és 16 elemekhez vannak hozzáerősítve. A 8 ház a nyersanyag betáplálására szolgáló 21 csőcsonkokkal van ellátva, és a krakkolt gáz kihordására szolgáló 22 csőcsonkokkal. A rotor egy 23 tengelyből és 25 lapátokkal ellátott 24 kerékből áll. A 25 lapátok képezik a 24 kerék lapátkoronáját. A 23 tengelyt a 26 sugárirányú és 27 sugártámasztó csapágyak támasztják meg, és azt a 28 és 29 kettős labirintöltések tömítik a csatornába, melyeken keresztül kívülről gőzt injektálunk be (ez az ábrákon nincs feltüntetve).

Minden 25 lapátnak (4. és 5. ábra) van egy 30 füle, amellyel ezek rá vannak erősítve a 24 kerék egy abroncsára, és egy fecskefarokzárat képez. A 25 lapát 31 sugárirányú csatornái úgy készültek, hogy azok a nyersanyag és hűtőközegként használt gőzhigítvány keverékét átengedjék.

A reaktor a következőképpen üzemel. A 21 betápláló csőcsonkokon keresztül elpárologtatott nyersanyag és gőzhigítvány keverék lép be a 8 készülékfal és a hőálló héj közötti részbe, a 24 munkakerék és 25 lapátok közötti csatornákon továbbhalad és belép a gyűrű alakú munkaüregbe, ahol a 25 lapátok és 17, 18, 19, 20 irányítólapátok vannak elhelyezve. A feldolgozott folyadék, ami a gyűrű alakú részben cirkulál, sokszor érintkezik a forgás közben a stacioner irányítólapátokkal és a forgólápatokkal, ezáltal áramlási vonalakat hoz létre jobb és bal irányú örvénygyűrűkre felcsavarodó két spirál formájában. Ily módon két egymással összeköttetésben lévő pirolizált gázt cirkuláló hurkot hozunk létre. A reaktortérben a folyamatosan zajló endoterm reakciók által elnyelt hőt kompenzálja az a hőmennyiség, ami a kinetikus energia hőenergiává alakulásából jön létre. A nevezett cirkulálóhurkokba betáplált erő arányos a rotor kerületi sebességének és a meridiánsebességnek, valamint a feldolgozott folyadék sűrűségének a szorzatával. A meridiánsebességnek a növelésével a rotor által szétszórt energia addig nő, míg ez

a sebesség ebben a folyadékban 0,64–0,7 hangsebességet, vagyis 400–500 m/s értéket ér el. Nagyobb meridiánsebességeknél a rotor által a reakciózónába szétszórt erő meredeken csökken, mert az átlagos folyadéksűrűség csökken a lap magassága mentén. Ez azazal a ténnyel függ össze, hogy az örvénygyűrű magjában kisebb a nyomás, mint annak kerületén, és ez a csökkenés a folyadék meridiánsebességétől függ.

A munkalapon történő minden áthaladás után a reagálófolyadék egy további kinetikai energiához jut, ami a legközelebbi áthaladás előtt hővé alakul át. Ez részben azért következik be, mert a folyadékot stacioner kompressziós sokkoknak vetjük alá, amikor az lokálisan áthalad a szonikus záron, és részben az örvényképződés miatt. A kinetikai energiátöbblet arányos a folyadéknak a rotor kerületi sebesség és meridiánsebesség szorzatával. Így például 300–400 m/s rotor kerületi sebességénél ez az energia körülbelül 70–150 kJ/kg lehet. A hurkvonalban való körforgás alatt a nyersanyag minden részecskéjének át kell haladnia a működő rotorlapátokon átlagban sokszor tízszer.

A forgólápatos reaktornak az az előnye a hagyományos csőreaktorokkal szemben, hogy a reakciózónát meghatározó falait nem használjuk hőközlésre, ezért a falak hűtése hiányában azok hőmérséklete csak jelentéktelen mértékben tér el a reagálófolyadék hőmérsékletétől. Az alacsonyabb falhőmérséklet és a nyomás a reakciózónában a hagyományos csőreaktorokhoz képest lehetővé teszi, hogy az eljárás szelektivitásának és a termék kívánt kitermelésének a növekedése legyen elvárható, ha ugyanazt a fajta nyersanyagot használjuk. A berendezés rövid beindítási ideje és az a lehetőség, hogy működését teljesen automatizáljuk, valamint az ellenőrzés hozzájárul a kívánt termék kitermelésének növeléséhez.

A krakkgáz hűtésére szolgáló berendezés (6. ábra) „cső a csőben” hőcserélőből áll, amely 32 külső csövet, 33 belső csövet, 34 belépőnyílás- és 35 kilépőnyílás-csonkot tartalmaz a krakkolt gáz szállítására, 36 betápláló- és 37 kilépőcsonkokat a csövek közti térrel kommunikáló hűtőanyag szállítására és 38 szelepet, 39 áteresztőkamrát, valamint 40 keverőkamrát tartalmazó ejektort. A 38 szelep a 34 belépőnyílás-csonkkal van összekötve. A 33 belső cső egyik végén a 40 keverőkamrához, a másik végén a 41 T idomon át a 39 áteresztőkamrához és a 35 krakkolt gázt kiengedő csonkhoz. A hűtőkészülék külső felületeit a 42 hőszigetelő borítja.

A 34 csőcsonkon át belépő gázt a 38 szelep egy sugárrá alakítja, amely kiszívja a 39 áteresztőkamrában lévő lehűtött gázt. A 33 belső csővön át áramló így képződött keverék lehűl, visszaadja hőjét a folyadéknak, ami a csövek közötti térben a 32 külső cső és 33 belső közötti, a 36 csőcsonktól a 37 csőcsonk irányába áramló folyadék. A lehűtött keveréknek egy része a 39 áteresztőkamrába lép, és a többi részét eltávolítjuk a berendezésből a 35 csőcsonkon át.

A 35 csőcsonkon távozó lehűtött, krakkolt gáz hőmérséklete körülbelül 350–400 °C lehet. A keverék tömegsebessége a belső csőben körülbelül 2–2,5-szeresen haladja meg a reaktorból jövő krakkolt gáz sebes-

ségét, és a 40 keverőkamrában képződő 40 keverék hőmérséklete körülbelül 620–660 °C lehet.

A krakkolt gáz lehűtési időtartamát csak a 38 szeleppel képezett sugárnak a 40 keverőkamrából származó lehűtött gázzal történő összekeverési ideje határozza meg, és az néhány milliszekundum lehet. A 33 belső cső átmérője elég kell legyen ahhoz, hogy ez ne okozzon jelentős nyomásellenállást.

A berendezésbe beépített, a lehűtött krakkolt gáz hirtelen hűtésére szolgáló hőcserélő bármilyen, a „cső a csőben” típusú eltérő más típusú is lehet. A melegített és hűtött folyadékok nyomása közötti finom különbségek és alacsony nyomásértékek lehetővé teszik lemezes vagy más típusú hőcserélők alkalmazását is, amelyeknek kisebb a tömege és költsége, mint a szokásos módon használt hűtőberendezéseké.

Példa

Szénhidrogének pirolízisére szolgáló forgólapátos reaktort stationer gázturbinamotorral mozgásba hoztunk, 10 MBt kapacitással. Az üzemanyag típusa metán volt. A gázturbinamotorból származó kimerült gázok hőmérséklete 518 °C volt, ezeket felhasználásra a gőzforralóhoz irányítottuk, 32,8 kg/s sebességgel. A betáplált anyag 85 átlagos molekulatömegű ásványolaj volt, melyet 14 000 kg/h sebességgel tápláltunk be a gőzforralóba, ahol elpárologtattuk. A tisztított vizet 7000 kg/h sebességgel tápláltuk be a gőzforralóba, és ugyancsak elpárologtattuk. Ezután a vízgőzt és az ásványolajgőzt kevertük és előmelegítettük az említett gőzforraló rendszerben 315 °C-ig. A keveréket négy, a keverék előmelegítéséhez alkalmas hirtelen hűtő berendezéshez irányítottuk, ahol a keveréket 315 °C-ról 650 °C-ra melegítettük fel, 0,019 másodperc alatt, a reaktort elhagyó krakkolt gáz hasznosításával.

A hirtelen hűtő berendezéstől a keveréket a keverőreaktorhoz vezettük, melynek a következő jellemzői voltak.

A munkaüreg térfogata 0,5 m³. A munkaüreg meridiánszekciója 350 mm átmérőjű, a meridiánszekció középpontjának távolsága a rotor forgótengelyétől 825 mm. A munkakerék kétszáz lapáttal rendelkezik. A munkakerék átmérője a lapátok tövénél 1300 mm, a lapátok végénél 1500 mm. A munkaüregben 144 rögzített lapát van elhelyezve, a munkakerék forgófrekvenciája 488 fordulat/perc.

A munkakörülmények a lapátos reaktorban a következők:

1. Keverék előmelegítése a reakciótérben 650 °C-ról 900 °C-ra 0,001 s alatt kivitelezve.
2. A reakciókeverék részeinek átlagos tartózkodási ideje a reaktorban 0,025 s. A reakciótér hőmérséklete 900–920 °C. Az áramlási körülmények az abszolút keverési körülmények közelében vannak.
3. A 900–920 °C hőmérsékletű krakkolt gáz a reaktortér pirolíziszónáját elhagyva 0,004 s alatt jut a gyorsító berendezésbe.
4. A krakkolt gázok gyorsítása a gyorsító berendezésben 588 °C-on 0,008 s időtartamig, beleértve a 650 °C-os gázok lehűtését, mely 0,006 s-ig tart.

Igy az összegzett idő, míg a reakciókeverék hőmérséklete 650 °C felett van, 0,036 s.

A fenti lépések alatt a nyomásváltás nem jelentős, kb. 1,5 at.

A reaktor üregeiről és a hűtőberendezésekről a kokszelegetése nedves gőzzel 900 °C-on történik, addig, amíg az összes CO+CO₂-tartalom 50 ppm-re csökkent.

Ipari alkalmazhatóság

A találmány szándékunk szerint etilént termelő üzemekben történő felhasználásra szolgál, mint modernizált, új konstrukciójú berendezés a csöves pirolizálóke-mencék helyett. Az új eljárással gyártott pirolizistermékek csak jelentéktelen mértékben különböznek az olyan korszerűtlen kemenceberendezésektől, amelyek ugyanazon nyersanyaggal működnek. Ezért az eljárás felhasználása a gyakorlatban nem igényli a frakcionáló- és gázzeparáló üzemek megváltoztatását.

Új berendezések céljára kisméretű gázturbinagépek használhatók a betáplált folyadék előmelegítő és hűtőkészülékei nélkül. Az ilyen gépek hatásfoka 400–500 °C kipufogógáz-hőmérséklet mellett szokásos módon 26–35%-os. Az ilyen gépek legjobb példányainak a hatásfoka 570 °C-os kipufogógáz-hőmérséklet mellett 42%-os. A magas kipufogógáz-hőmérséklet lehetővé teszi, hogy annak hőtartalmát a nyersanyag elpárologtatására és előmelegítésére használjuk fel, a gőzhígítóanyag előállítására és túlhevített gőz előállítására is, olyan mértékben, hogy egy gázzeparáló üzem kompresszorait hajtsuk meg. Nyersanyagként földgáz vagy gázzeparáló üzemben krakkolt gázból elválasztott metán-hidrogén frakció felhasználható. A gázturbinagép által okozott zaj nem nagyobb, mint az a zaj, amit a hagyományos piroliziskemencék akusztikus gázégői fejtenek ki. A kipufogógáznak egy gázturbinagépből történő kihordására olyan kémények használhatók, amelyek hasonlítanak a csökemencéknél szokásosan használt kéményekre. Egy körülbelül 80 000 tonna/év szénhidrogénnyersanyag-kapacitású pirolízisüzemhez egy körülbelül 8–12 megawatt teljesítményű gázturbinagépre lenne szükség. Az ilyen gépeket sorozatban gyártják, és ezek hosszú idejű működésre képesek folyamatos terhelési körülmények között, mint az artériás gáz csővezetékek gázzivattyú-állomásainak gázfűvő készülékei. Az ilyen gépek élettartama 100 000 óráig terjedhet.

Az új pirolízisberendezések tervezésénél praktikus lehet olyan anyagok, üzemelési tapasztalat és technológiák felhasználása, mint amilyeneket a gázturbinagépek gyártói alkalmaznak. Ha egy reaktort és annak gázturbina-meghajtását ugyanabban a gyárban fogják gyártani, akkor a pirolízisberendezés egy egységes szerkezet formájában, kompakt aggregátum alakjában lesz kialakítható.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás kis molekulájú olefinek szénhidrogének pirolízise útján történő előállítására, melynek során egy kiindulási nyersanyagot előmelegítünk és elpárologtat-

tunk, azt egy gőzhígítóanyaggal keverjük össze, a kapott elegyet pirolízis-hőmérsékletre melegítjük egy forgólapátos reaktorban, a krakkolt gázt hirtelen lehűtjük, azt ezután elválasztjuk, *azzal jellemezve*, hogy a keveréket a pirolízis-hőmérsékletre úgy melegítjük, hogy a forró pirolizált gázt a forgólapátos reaktor munkaüregében cirkuláltatjuk.

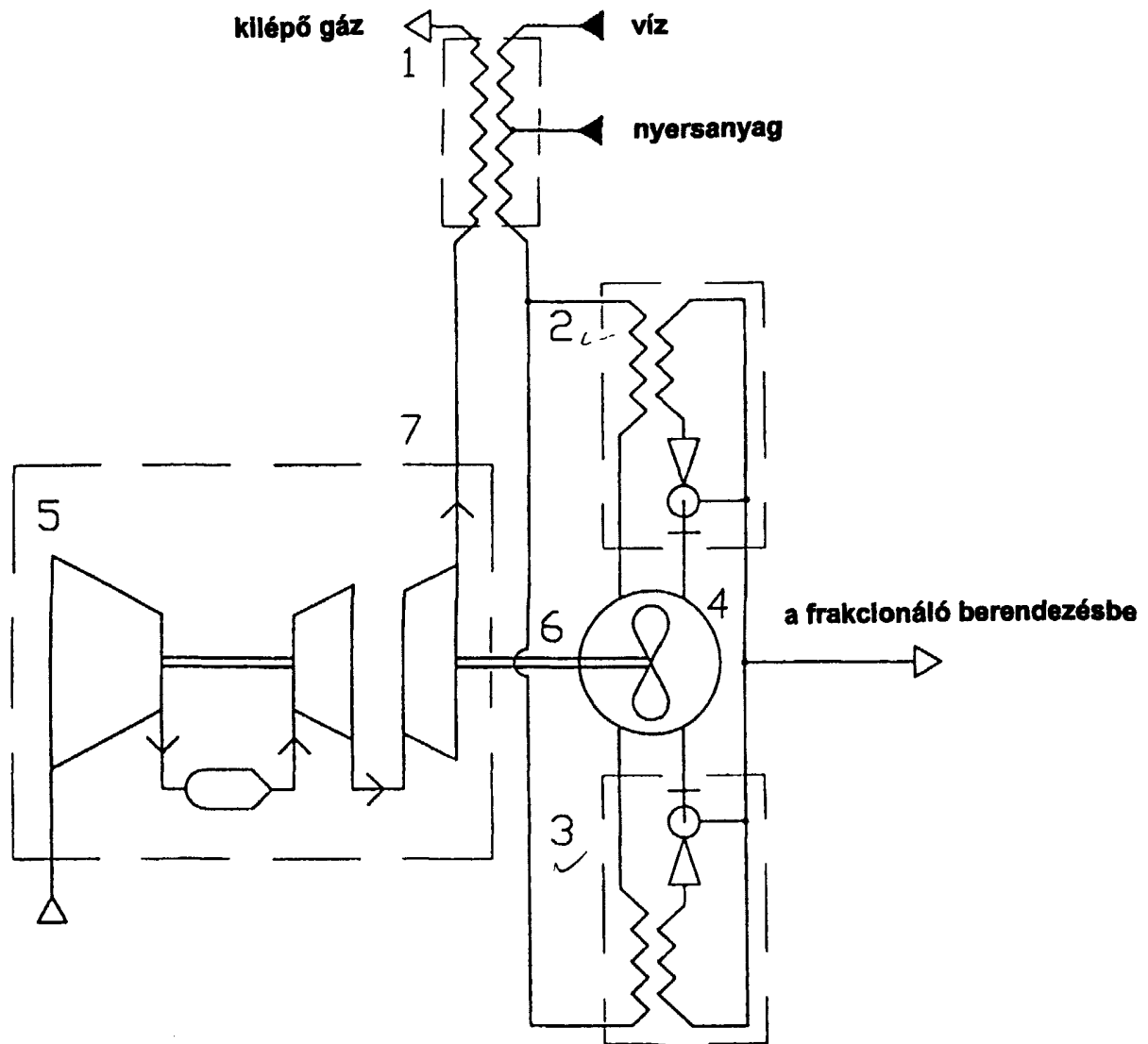
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a nyersanyag és gőzhígítóanyag előmelegítését két lépésben végezzük, a második lépésben az előmelegítést egy hőcserélőben folytatjuk le úgy, hogy a keverőlapátos reaktorból távozó gáz hőtartalmát használjuk fel.

3. Reaktor szénhidrogének pirolízisére, amely stationer irányítólapokkal (17, 18, 19, 20) ellátott házat (8), a nyersanyag-betáplálásra szolgáló betáplálócsonkot (21), a krakkolt gáz kihordására szolgáló kiléptetőcsonkot (22) és egy munkakerékkel ellátott lapkoronát (25) tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy a háznak (8) egy gyűrű alakú ürege van a forró, pirolizált gáz cirkulálta-

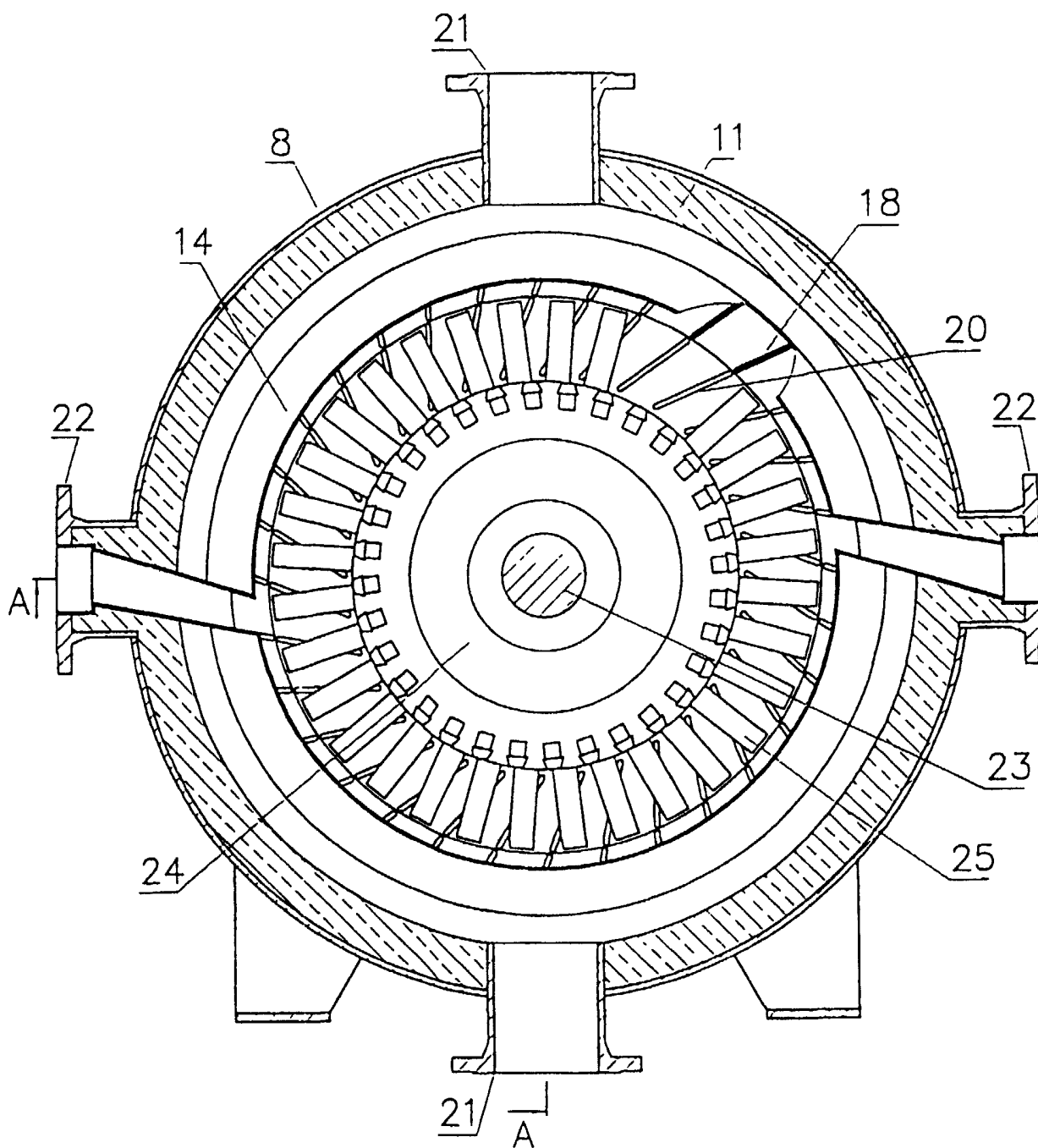
tására, ami az irányító stationerlapokat (17, 18, 19, 20) tartalmazza, valamint a munkakerék lapkoronáját (25) veszi körül annak kerülete mentén, és a nyersanyag-betáplálásra szolgáló csonk (21) és a krakkolt gáz kihordására szolgáló kiléptetőcsonk (22) az üreggel közlekedik.

4. A 3. igénypont szerinti reaktor, *azzal jellemezve*, hogy a ház egymással összeerősített burkolatból és hőálló héjből (14) áll, és a ház (8) a belső oldalon hőszigeteléssel (11) van borítva.

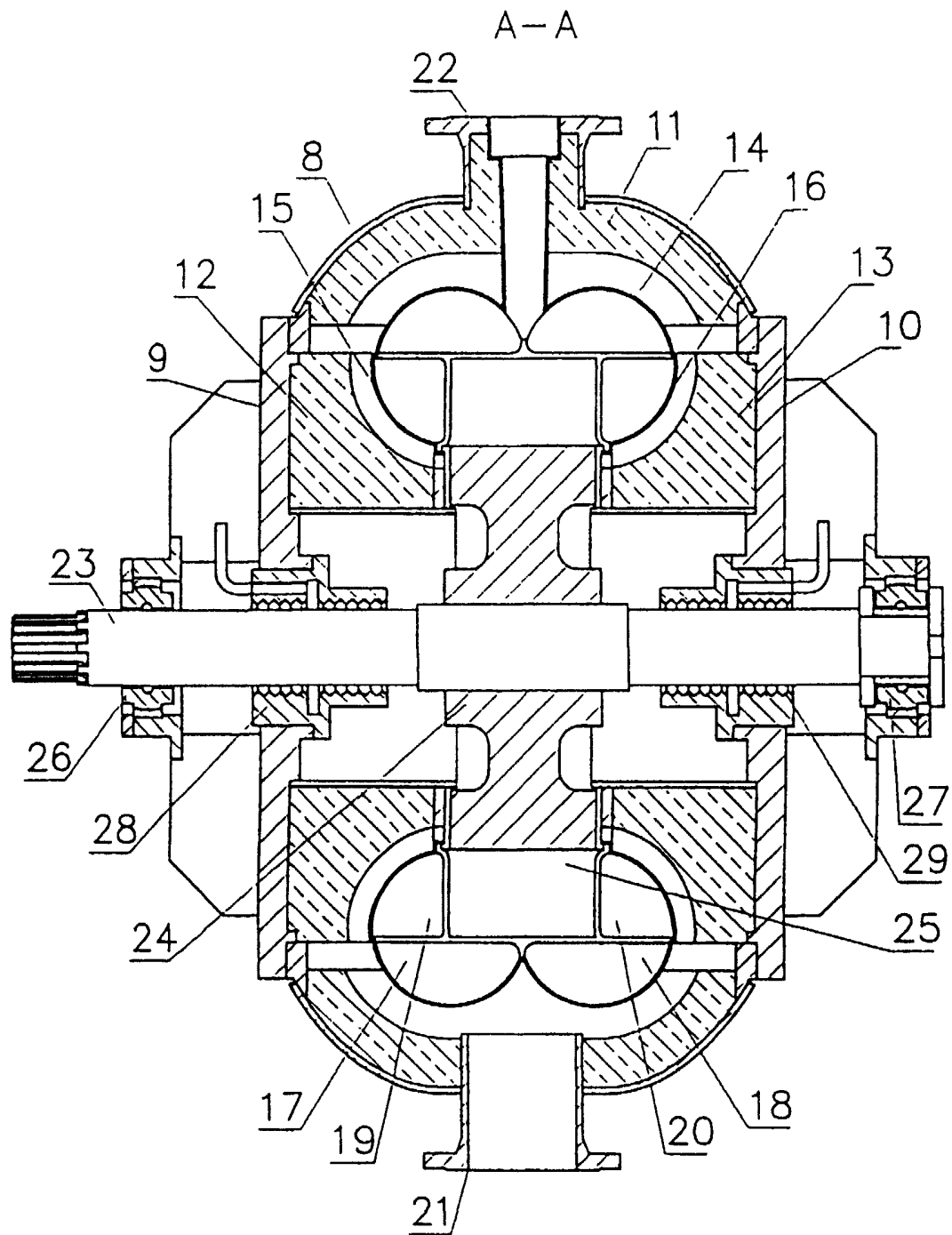
5. Berendezés krakkolt gáz hűtésére, amely hűtött és fűtött folyadékok egy fallal történő elválasztására szolgáló hőcserélőből áll, *azzal jellemezve*, hogy a berendezés egy T elágazással (41) és szelepet (38) tartalmazó ejektorral, áteresztőkamrával (39) és keverőkamrával (40) van ellátva úgy, hogy az ejektor keverőkamrája (40), valamint a T elágazó egyik csöcsonkjára (34) a hűtöttfolyadék-térrel és az ejektor áteresztőkamrája (39) a T elágazás másik csöcsonkjával (35) áll összeköttetésben.



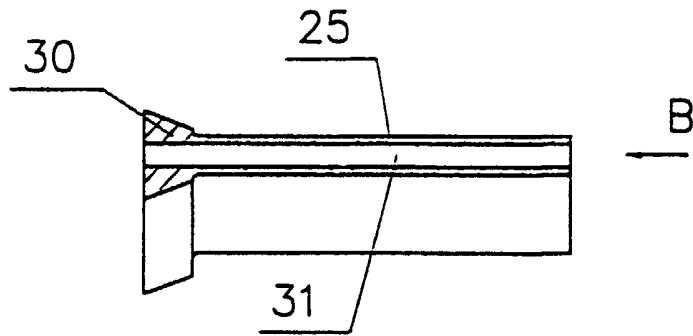
1. ábra



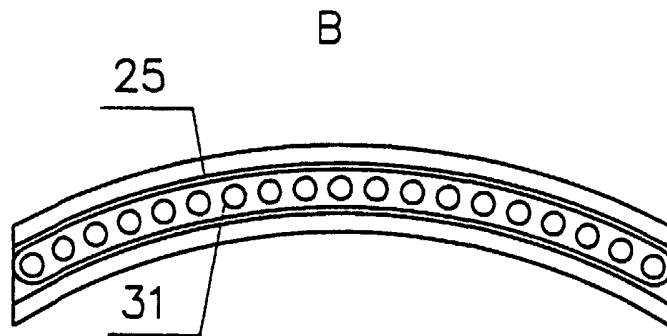
2. ábra



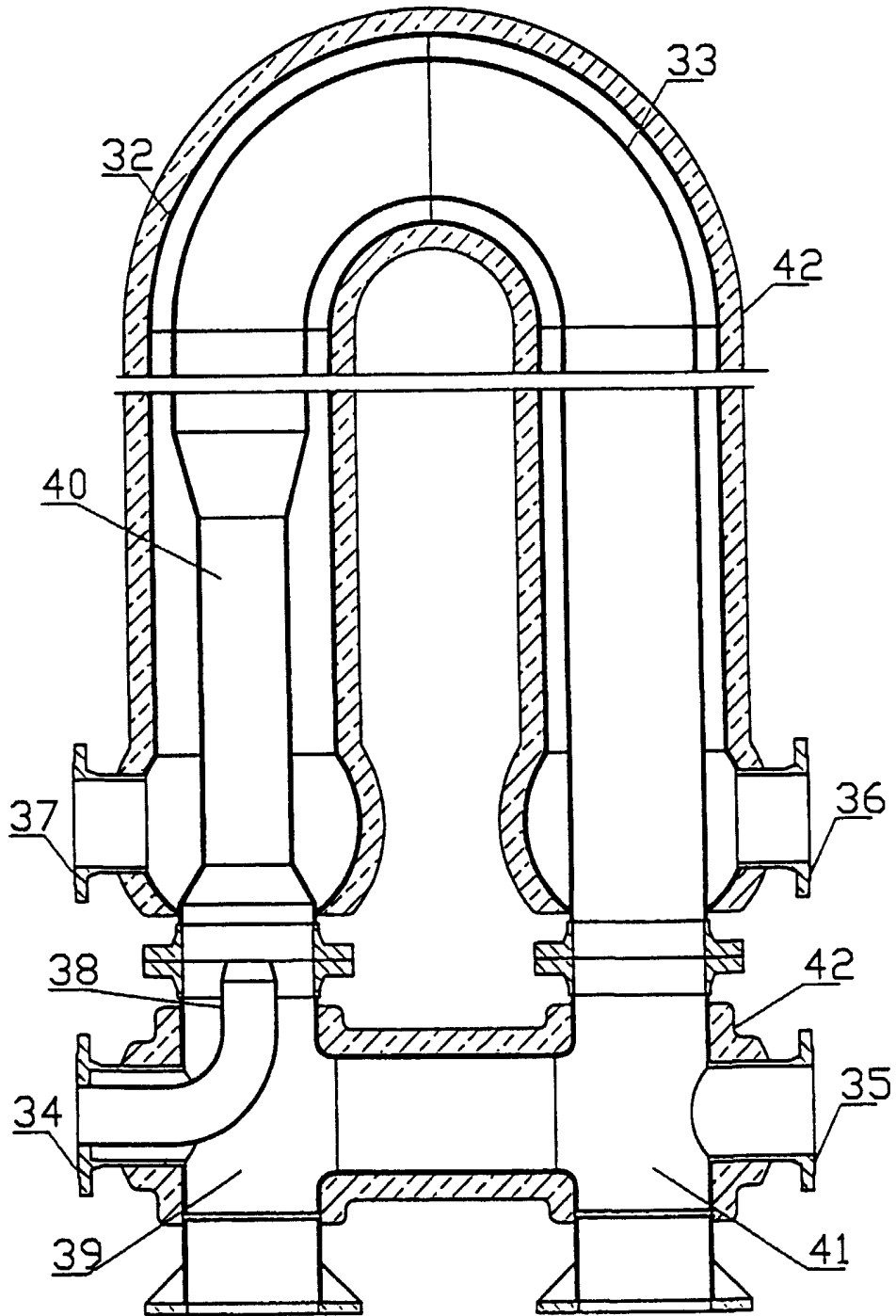
3. ábra



4. ábra



5. ábra



6. ábra