



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 222 569** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 10 G 9/00, 9/38, C 07 C**
4/04, 5/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002109136/04, 08.04.2002

(24) Дата начала действия патента: 08.04.2002

(46) Опубликовано: 27.01.2004

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2158747 C1, 10.11.2000. SU 410596
A, 15.07.1983. SU 392723 A, 15.07.1983.

Адрес для переписки:
630090, г.Новосибирск, ул. Институтская,
4/1, ИТПМ СО РАН

(72) Автор(ы):

Фомин В.М.,
Фомичев В.П.,
Правдин С.С.,
Поздняков Г.А.,
Шепеленко В.Н.,
Пармон В.Н.,
Снытников В.Н.,
Снытников В.Н.,
Стояновский В.О.

(73) Патентообладатель(ли):

НИУ "Институт теоретической и прикладной
механики СО РАН",
НИУ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО
РАН"

(54) СПОСОБ ПРОВЕДЕНИЯ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к осуществлению газофазных эндотермических реакций и может быть использовано в химической промышленности, в частности, при пиролизе углеводородов. Способ включает формирование сверхзвукового потока реакционного газа, снабжение его энергией, достаточной для его активации, получение целевого продукта и выделение целевого продукта, подвод энергии к ускоряемому сверхзвуковому потоку реакционного газа осуществляется в расширяющемся объеме, а получение целевого продукта путем последующего торможения названного сверхзвукового потока реакционного газа. Целевой продукт получают при эндотермической реакции, а торможение осуществляют сужением потока газа. Выделение

целевого продукта осуществляют закалкой заторможенного потока. В качестве реакционного газа применяют метан, природный газ или другие углеводороды, а целевым продуктом являются олефины или ацетиленовые соединения. Причем реакционный газ разбавлен газом, отличным от углеводородов, например CO₂, N₂, O₂, спиртами. Подвод энергии при ускорении сверхзвукового потока реакционного газа осуществляют любым известным способом, например, дополнительно снабжают энергией окисления части веществ, входящих в его состав, либо энергией электрического разряда, либо энергией окисления горючего газа в сопровождении электрического разряда. Способ позволяет снизить удельные энергозатраты и повысить селективность выхода целевых продуктов. 12 з.п.ф-лы.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 222 569** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 10 G 9/00, 9/38, C 07 C**
4/04, 5/00

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2002109136/04, 08.04.2002**

(24) Effective date for property rights: **08.04.2002**

(46) Date of publication: **27.01.2004**

Mail address:

**630090, g. Novosibirsk, ul. Institutskaja,
4/1, ITPM SO RAN**

(72) Inventor(s):

**Fomin V.M.,
Fomichev V.P.,
Pravdin S.S.,
Pozdnjakov G.A.,
Shepelenko V.N.,
Parmon V.N.,
Snytnikov V.N.,
Snytnikov V.N.,
Stojanovskij V.O.**

(73) Proprietor(s):

**NIU "Institut teoreticheskoy i prikladnoj
mekhaniki SO RAN",
NIU "Institut kataliza im. G.K. Boreskova SO RAN"**

(54) **METHOD OF CARRYING OUT GAS-PHASE REACTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: petrochemical processes. SUBSTANCE: in a method of carrying out gas-phase endothermic reactions, in particular hydrocarbon pyrolysis, comprising formation of supersonic stream of reaction gas, providing it with energy high enough to activate it, producing desired product, and isolating it, transfer of energy to supersonic stream of reaction gas being thereby accelerated is effected in expanding space and desired product is obtained by way of subsequent retardation of supersonic stream, which is achieved by narrowing gas stream. Isolation of

product is mediated by tempering of gas stream. Reaction gas can be any of methane, natural gas, and other hydrocarbons, whereas desired product can be olefinic or acetylenic hydrocarbons. Reaction gas is also diluted with non-hydrocarbon gas such as carbon dioxide, nitrogen, oxygen, or alcohols. Energy supply is accomplished by any known way, for example additionally using energy of oxidation of a part of substances constituting the stream or using electric discharge power. EFFECT: reduced specific expenses and increased selectivity of process. 13 cl, 2 ex

Изобретение относится к способам проведения газофазных эндотермических реакций и может быть использовано в химической промышленности при пиролизе углеводородов, в частности, для осуществления пиролиза в производстве непредельных углеводородов.

Для производства непредельных углеводородов известны электродуговые и
5 плазмохимические аппараты, и соответственно, способы, осуществляемые в них. Неравномерное распределение энергии по вводимому сырью в электродуговых и плазмохимических пиролизических аппаратах, конвертирующих природный газ в этилен или ацетилен, не позволяет достигать высоких уровней конверсии сырья и селективности выхода продуктов пиролиза, снизить удельные энергозатраты. Характерный
10 энергетический КПД многотоннажных пиролизических производств порядка 30% [1].

Известен способ плазмохимического пиролиза углеводородов, в соответствии с которым процесс ведут в турбулизованной струе водородной плазмы. Предварительная турбулизация плазменной струи позволяет улучшить перемешивание сырья с
15 энергоносителем - плазмой. Радиальные температурные градиенты в турбулизованной струе порядка 200 град/мм, существенно меньше, чем в нетурбулизованной струе (порядка 3000 град/мм). Этот способ позволяет повысить селективность пиролиза в отношении выхода этилена при использовании в качестве сырья пропана, или бензина [2]. Однако температурная однородность потока является недостаточной при использовании в качестве сырья природного газа с метаном в качестве основного компонента. Это
20 приводит к низкому уровню конверсии метана в этилен или ацетилен при невысокой селективности целевого продукта.

Известен способ термоокислительного пиролиза метана, заключающийся в том, что в камеру смешения подают со сверхзвуковой скоростью метан, нагретый до 700 - 900°C под давлением 300 атм, и кислород, нагретый до 150 - 200°C, под меньшим давлением [3].
25 После смешения компонентов полученную метаноокислородную смесь направляют со сверхзвуковой скоростью в камеру газодинамического торможения смеси. При торможении температура потока восстанавливается до 800°C, смесь самовоспламеняется и сгорает при расчетной температуре 1400 - 1500°C в камере сгорания, далее продукты реакции охлаждают и отбирают.

30 Описанный способ термоокислительного пиролиза имеет жесткие ограничения по температуре и давлению в ресиверах, по соотношению компонентов реакционной смеси и поэтому не может быть распространен на широкий класс эндотермических реакций с метастабильным целевым продуктом.

Известен также способ пиролиза метана, включающий формирование сверхзвукового
35 потока реакционного газа, снабжение сверхзвукового потока реакционного газа энергией, достаточной для его активации, получение целевого продукта и выделение целевого продукта, в котором по сути реакцию проводят в два этапа. На первом этапе конверсию метана осуществляют в сверхзвуковом потоке с энергоподводом при температуре 1800 - 2100° К. Вследствие низкого давления в сверхзвуковом потоке обратными реакциями,
40 осуществляют пиролиз метана в ацетилен. На втором этапе вследствие резкого повышения давления до 2 - 5 МПа проводят гидрирование ацетилена в этилен. Описанный способ позволяет увеличить содержание этилена в продуктах пиролиза при конверсии метаносодержащего газа. Этот способ является ближайшим аналогом предлагаемого
45 способа проведения газофазных реакций и принят за прототип изобретения по наибольшему количеству сходных с ним признаков [4].

К недостаткам прототипа относится, в первую очередь, невозможность равномерного распределения вводимой энергии по вводимым реагентам. Ни один из упомянутых в описании способа методов подвода энергии не позволяет организовать однородное
50 температурное поле по сечению потока реакционного газа, а процессы выравнивания температуры по его сечению не успевают произойти, так как в сверхзвуковом потоке подвод энергии и реакции пиролиза на первом этапе осуществления способа протекают совместно. Кроме того, повышение температуры газа в сверхзвуковой зоне реактора, проведение реакции пиролиза метана в сверхзвуковой зоне (и то и другое ведет к

повышению скорости звука в потоке) представляют опасность, связанную с явлением кризиса течения и, как следствие, с неустойчивостью сверхзвукового режима течения, что может вызвать нестабильность работы реактора. В целом прототип характеризуется высокими энергозатратами и низкой селективностью выхода целевого продукта.

5 Предлагаемое изобретение решает задачу снижения удельных энергозатрат и повышения селективности выхода целевого продукта в эндотермических реакциях с метастабильным целевым продуктом.

Поставленная задача решается тем, что предлагается способ проведения газофазных химических реакций, включающий формирование сверхзвукового потока реакционного газа, снабжение сверхзвукового потока реакционного газа энергией, достаточной для его активации, получение целевого продукта и выделение целевого продукта, в котором снабжение энергией сверхзвукового потока реакционного газа осуществляют таким образом, чтобы он при этом ускорялся, одновременно его объем по ходу его движения расширяют, а целевой продукт получают путем торможения названного сверхзвукового

15 потока реакционного газа.

Таким образом, в предлагаемом способе проведения химических реакций подвод энергии и химическое превращение осуществляют в потоке реакционного газа последовательно: вначале - подвод энергии с целью ускорения сверхзвукового потока и одновременном прохождении им расширяющегося в направлении движения газа объема, а

20 затем - химическое превращение с образованием целевого продукта, при торможении ускоренного потока реакционного газа.

Целевой продукт по предлагаемому способу, преимущественно, получают в результате эндотермической реакции.

Торможение потока реакционного газа осуществляют, например, путем уменьшения его объема - сжатия названного потока газа по ходу его движения, например, путем

25 прохождения сужающегося канала.

Выделение целевого продукта преимущественно осуществляют закалкой заторможенного потока реакционного газа.

В качестве реакционного газа может использоваться, например, метан, природный газ, или другие углеводороды, а целевыми продуктами могут являться олефины, или ацетиленовые соединения.

Реакционный газ может быть разбавлен другим газом, отличным от углеводородов, например CO_2 , N_2 , O_2 , или спиртами.

Снабжение энергией сверхзвукового потока реакционного газа, как указано выше, осуществляют таким образом, чтобы он при этом ускорялся. Для этого к сверхзвуковому потоку подводят энергию любым известным способом, например осуществляют окисление части веществ, входящих в его состав, или вводят в поток электрический разряд, либо осуществляют окисление горючего газа в сопровождении электрического разряда и др.

Подводимую энергию к ускоряемому сверхзвуковому потоку реакционного газа, запасают в виде кинетической и тепловой энергии без протекания эндотермической реакции в расширяющемся объеме таким образом, чтобы выполнялось условие:

$$\int_a^b \frac{dx}{U(x) \cdot \tau_{1/2}[T(x), p(x), \{y_i^0\}]} < \delta, \quad (1)$$

45 где x - маршевая координата потока;

a - координата начала зоны энерговклада;

b - координата старта реакции;

$U(x)$ - скорость потока как функция маршевой координаты;

$T(x)$ - температура в потоке как функция маршевой координаты;

50 $p(x)$ - давление в потоке как функция маршевой координаты;

y_i^0 - массовые концентрации компонент в исходном продукте, $[y_i^0] = \text{моль/кг}$;

$\tau_{1/2}[T, p, \{y_i^0\}]$ - время полупревращения исходного продукта, рассчитанное для изотермического реактора постоянного давления,

δ - допустимая доля сырья, прореагировавшая в зоне энергоподвода.

Например, при пиролизе природного газа (метана) δ порядка 0,01, так как в природном газе кроме метана содержится не менее 1% примесей, а целевую эндотермическую реакцию осуществляют при торможении потока за скачком уплотнения.

5 Если стартовая реакция процесса - первого порядка, то критерий (1) выглядит следующим образом:

$$\int_a^b \frac{K(T(x))}{U(x)} dx < \delta, \quad (2)$$

10 где $K(T)$ - константа скорости стартовой реакции.

Благодаря тому, что ввод энергии в поток происходит без протекания химических превращений (в смысле выполнения критерия (1)), становится возможным снизить темп ввода энергии и, соответственно, увеличить время распределения вводимой энергии по вводимым реагентам, организовать однородный по скорости и температуре сверхзвуковой

15 поток реакционного газа.

Торможение такого потока реакционного газа "включает" (вследствие скачка температуры) протекание эндотермической реакции с однородным по сечению потока температурным полем. Этим определяется высокая селективность процесса по продуктам реакции. Производительность при этом лимитируется скоростью, до которой разгоняют

20 поток реакционного газа при выполнении критерия (1).

Это позволяет повысить селективность выхода целевого продукта в газофазных эндотермических реакциях с метастабильным целевым продуктом и уменьшить удельные энергозатраты.

Предложенный способ проиллюстрирован на приведенных ниже примерах.

25 Пример 1.

Осуществляют термопиролиз метана.

Поток метана, предварительно разогревают в ресивере до температуры ≈ 1000 К, ускоряют в сверхзвуковом сопле с одновременным подводом энергии к потоку. Химические превращения при этом не идут, в силу соблюдения критерия (1), что достигается выбором

30 специальной геометрии сопла, согласованной со способом подвода энергии. В конце зоны энергоподвода организуют прямой скачок уплотнения.

Характеристики потока перед скачком

Скорость - 2500 м/с

Температура - 1700 К

35 Число Маха $M = 2,5$

Энтальпия в потоке ≈ 150 кДж/моль, при этом из ресивера газ выходит, имея энтальпию ≈ 50 кДж/моль, полученную вводом низкопотенциального тепла, через рекуперацию.

40 Энтальпию ≈ 100 кДж/моль исходный продукт получает в сверхзвуковом потоке, при этом в кинетическую энергию запасается ≈ 50 кДж/моль.

Характеристики потока после скачка

Скорость - 490 м/с

Температура - 2200 К

45 Максимальная концентрация этилена реализуется на расстоянии 0,02 м от скачка ниже по потоку и составляет примерно 22% от массы исходного сырья (метана).

Максимальная концентрация ацетилену реализуется на расстоянии 0,68 м от скачка и составляет примерно 31% от массы исходного сырья.

Максимальная концентрация совокупного продукта реализуется на расстоянии 0,19 м от скачка и составляет примерно 39% от массы исходного сырья.

50 Удельные энергозатраты (по ацетилену) составляют ≈ 620 кДж/моль, то есть энергетический КПД в рассмотренном примере выше 60%.

Радиальная температурная неоднородность потока не превышает 10 град/мм. Известно, что в аналоге [2] эта величина на порядок больше (200 град/мм).

Пример 2.

Осуществляют термопиролиз этана до этилена. Схема аналогична, описанной в примере 1.

Характеристики потока этана перед скачком

Скорость - 2500 м/с

Температура - 1000 K

Число Маха $M = 4,6$

Характеристики потока после скачка

Скорость - 190 м/с

Температура - 1670 K

Максимальная концентрация этилена реализуется на расстоянии 0,88 м от скачка ниже по потоку и составляет примерно 55% от массы исходного сырья (этана).

Максимальная концентрация этилена и ацетилена реализуется на расстоянии 1,99 м от скачка и составляет примерно 88% от массы исходного сырья.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет снизить энергозатраты на производство единицы целевого продукта и повысить селективность выхода конечного продукта в эндотермических реакциях с метастабильным целевым продуктом.

Формула изобретения

1. Способ проведения газозвукных реакций, включающий формирование сверхзвукового потока реакционного газа, снабжение сверхзвукового потока реакционного газа энергией, достаточной для его активации, получение целевого продукта и выделение целевого продукта, отличающийся тем, что снабжение энергией сверхзвукового потока реакционного газа осуществляют таким образом, чтобы он при этом ускорялся, одновременно объем названного сверхзвукового потока реакционного газа по ходу его движения расширяют с получением целевого продукта путем торможения этого потока реакционного газа при его сужении.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что целевой продукт получают при протекании в потоке реакционного газа эндотермической химической реакции.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что выделение целевого продукта осуществляют закалкой заторможенного потока реакционного газа.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакционным газом является метан, или природный газ, или другие углеводороды.

5. Способ по п.1 или 5, отличающийся тем, что целевым продуктом являются олефины или ацетиленовые соединения.

6. Способ по п.1, или 5, или 6, отличающийся тем, что реакционный газ дополнительно содержит газ, отличный от углеводородов.

7. Способ по п.1, или 5, или 6, отличающийся тем, что реакционный газ дополнительно содержит CO_2 .

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что реакционный газ дополнительно содержит N_2 .

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что реакционный газ дополнительно содержит O_2 .

10. Способ по п.1, или 5, или 6, отличающийся тем, что реакционный газ дополнительно содержит, по крайней мере, один спирт.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что сверхзвуковой поток реакционного газа снабжают энергией путем окисления части веществ, входящих в его состав.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что сверхзвуковой поток реакционного газа снабжают энергией электрического разряда.

13. Способ по п.10, или 11, или 12, отличающийся тем, что окисление веществ, содержащихся дополнительно в потоке реакционного газа осуществляют с помощью электрического разряда.