

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(43) Дата международной публикации
09 октября 2014 (09.10.2014)

WIPO | РСТ

(10) Номер международной публикации
WO 2014/163523 A1

- (51) Международная патентная классификация:
C10G 15/08 (2006.01) *C10G 15/10* (2006.01)
- (21) Номер международной заявки: РСТ/RU2013/000277
- (22) Дата международной подачи:
02 апреля 2013 (02.04.2013)
- (25) Язык подачи: Русский
- (26) Язык публикации: Русский
- (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US):
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ХЕВИ ОЙЛ ТЭК"**
("HEAVY OIL TECH" LIMITED LIABILITY COM-
PANY) [RU/RU]; ул. Программистов, д. 4, стр. 3,
оффис. 122, Дубна, Московская обл., 141983, Dubna
(RU).
- (72) Изобретатели: и
- (71) Заявители (только для US): **ЦОЙ, Анатолий
Николаевич (TSOY, Anatoly Nikolaevich)** [RU/RU];

ул. Коммунистическая, д. 15А, кв. 1 Московская обл.,
Раменское, 140105, Ramenskoe (RU). **ЦОЙ, Леонид
Анатольевич (TSOY, Leonid Anatolevich)** [RU/RU];
ул. Коммунистическая, д.15А кв. 1 Московская обл.,
Раменское, 140105, Ramenskoe (RU). **КОЛУШОВ,
Владимир Николаевич (KOLUSHOV, Vladimir
Nikolaevich)** [RU/RU]; ул. Маяковского, д. 22, кв. 55
Московская обл., Жуковский, 140160, Zhukovsky (RU).
**КОМАРОВ, Александр Германович (KOMAROV,
Aleksandr Germanovich)** [RU/RU]; ул. Б. Почтовая, д.
18/20, к. 5, кв. 149, Москва, 105082, Moscow (RU).

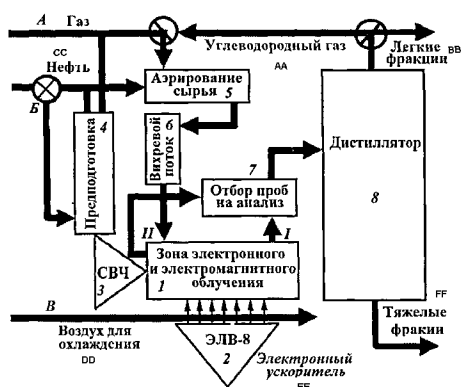
(74) Агент: **ВОСТРИКОВ, Геннадий Федорович
(VOSTRIKOV, Gennady Fedorovich)**; ООО Агентство
по интеллектуальной собственности "Технид" а/я 54,
Москва, 125167, Moscow (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

[продолжение на следующей странице]

(54) Title: RADIATION-WAVE CRACKING METHOD AND REACTOR FOR SAME

(54) Название изобретения : СПОСОБ РАДИАЦИОННО-ВОЛНОВОГО КРЕКИНГА И РЕАКТОР ДЛЯ НЕГО



Фиг. 1

(57) Abstract: The processing of petroleum and petroleum products in-
volves the spraying thereof in a gas vortex flow formed in the peri-
pheral near-wall portion of a cylindrical reactor with the occurrence of
the Ranque effect, and subjecting the vortex flows to an ionizing radi-
ation of accelerated electrons and to super-high frequency electromag-
netic radiation. In addition, the near-axis vortex flow and, partially,
the near-wall vortex flow are guided out of the reactor.

(57) Реферат: Переработка нефти и нефтепродуктов включает их
распыление в газовом вихревом потоке, образуемом в
периферической пристеночной части цилиндрического реактора
с возникновением эффекта Ранка, и воздействие на вихревые
потоки ионизирующим излучением ускоренных электронов и
сверхвысокочастотным электромагнитным излучением. При этом
из реактора выводят пристеночный вихревой поток и частично
пристеночный вихревой поток.

A...Gas
AA...Hydrocarbon gas
BB...Light fractions
CC...Petroleum
DD...Air for cooling
EE...Electron accelerator
FF...Heavy fractions
1...Electron and electromagnetic irradiation zone
2...ELV-8
3...Super-high frequency radiation
4...Pretreatment
5...Aeration of raw materials
6...Vortex flow
7...Sampling for analysis
8...Distiller



HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

Способ радиационно-волнового крекинга и реактор для него

Область техники

Изобретение относится к области технологии промышленной химии и химических процессов, радиохимии и преобразования топлив с помощью облучения нефти и нефтепродуктов ускоренными электронами и электромагнитным излучением и может широко использоваться в нефтехимической промышленности.

Предшествующий уровень техники

Известно использование ионизирующего излучения ускоренных электронов для переработки нефти и нефтепродуктов, раскрытое в патенте CA2594104, опубликованном 09.12.2007. Известно также использование сверхвысокочастотного электромагнитного излучения для переработки нефти и нефтепродуктов, раскрытое в патенте US5055180, опубликованном 08.10.1991. В патентной заявке RU2003129180, опубликованной 20.03.2005, раскрыто использование сверхвысокочастотного электромагнитного излучения для переработки диспергированной нефти и нефтепродукта.

В патенте KZ13036, опубликованном 15.05.2003, раскрыт способ переработки нефти и нефтепродуктов, являющийся способом радиационно-волнового крекинга (РВК) и включающий диспергирование исходного сырья, воздействие ионизирующим излучением ускоренных электронов и сверхвысокочастотным электромагнитным излучением. А в патенте KZ13035, опубликованном 15.05.2003, раскрыт реактор для РВК - переработки нефти и нефтепродуктов с использованием ионизирующего излучения ускоренных электронов и сверхвысокочастотного электромагнитного излучения.

Недостатком известных технических решений являются большие энергетические затраты и низкая производительность в получении фракций целевого продукта, что является сдерживающим фактором промышленной применимости этих технических решений.

Раскрытие изобретения

Техническими результатами, на достижение которых направлено заявленное изобретение, являются:

снижение энергетических затрат, благодаря исключению нагрева исходного сырья;

увеличение выхода фракций целевого продукта, благодаря комплексному использованию факторов деструкции молекул исходного сырья;

создание компактной установки за счет создания в ней вихревых потоков с возникновением вихревого эффекта (эффекта Ранка).

В заявленном изобретении по сравнению со способом, раскрытым в KZ13036, обеспечивается снижение энергетических затрат не менее, чем в 5 раз, при этом выход фракций целевого продукта увеличивается в три раза. Использование вихревого эффекта (эффекта Ранка) на несколько порядков увеличивает производительность реактора. Создание компактной установки за счет использования вихревых потоков открывает возможность промышленной применимости технологии РВК.

Указанные технические результаты достигаются в способе переработки нефти и нефтепродуктов, включающем их распыление в газовом вихревом потоке, образуемом в периферической пристеночной части цилиндрического реактора с возникновением эффекта Ранка (образованием вихревого потока в центральной приосевой части цилиндрического реактора). Воздействием ускоренных электронов и сверхвысокочастотным электромагнитным излучением инициируют реакции укрупнения легких осколков молекул газа и деструкцию тяжелых молекул нефти в каплях жидкости с образованием целевых продуктов в вихревом потоке из центральной части и частично периферической части цилиндрического реактора, которые выводят из реактора.

Вихревой поток в периферической пристеночной части цилиндрического реактора можно непрерывно облучать ускоренными электронами через окно в цилиндрической стенке реактора, при этом частицы исходного сырья многократно проходят напротив этого окна.

Целевые продукты образуются по радикальному механизму. Выход продуктов зависит от Z_0 - скорости встреч образовавшихся радикалов (например, а и в), которая определяется формулой Смолуховского:

$$Z_0 = 4\pi r_{ав} D_{ав} N_a N_b \quad (1),$$

где $r_{ав}$ – расстояние между радикалами, $D_{ав}$ – коэффициент взаимной диффузии взаимодействующих радикалов, N_a и N_b – концентрации радикалов а и в соответственно.

Исходное сырье можно распылять в газовом вихревом потоке с образованием частиц размером менее 50 мкм. Эффективная площадь соприкосновения газовой и жидкой фаз S определяется формулой:

$$S \simeq 10V_{ж}/d \quad (2),$$

где $V_{ж}$ – объем жидкой фазы, d – диаметр частиц.

Отсюда видно, что чем меньше размер частиц, тем больше площадь соприкосновения газовой и жидкой фаз, соответственно, больше вероятность рекомбинации радикалов газа с радикалами жидкости.

Сверхвысокочастотное электромагнитное излучение можно направлять вдоль оси вихревых потоков (вдоль реактора), облучая их сверхвысокочастотным электромагнитным излучением через окно в торцевой стенке реактора.

Указанные технические результаты достигаются в реакторе, выполненном в виде отрезка трубы с торцевыми стенками и окнами для ионизирующего излучения и сверхвысокочастотного электромагнитного излучения. Поток газа вместе с распыленной в нем нефтью или нефтепродуктом направляется по касательной к внутренней цилиндрической поверхности и к противоположному концу трубы, где частично выводится. Регулированием давления вихревого потока периферической части реактора добиваются возникновения эффекта Ранка, заключающийся в образовании более холодного вихревого потока в приосевой центральной части реактора, который выводится из реактора со стороны ввода в реактор потока газа вместе с распыленной в нем нефтью или нефтепродуктом.

Реактор может быть выполнен с окном в виде щели, вытянутой вдоль реактора, для ионизирующего излучения ускоренных электронов в цилиндрической стенке реактора.

Реактор может быть выполнен с окном в его торцевой стенке для сверхвысокочастотного электромагнитного излучения.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлена принципиальная схема установки РВК.

На фиг. 2 представлена схема реактора РВК.

На фиг. 3 представлены хроматограммы исходной и облученной нефти.

На фиг. 4 представлены инфракрасные спектры нефти до и после облучения в реакторе.

На фиг. 5 представлены хроматограммы исходного (а), деструктурированного (б) и полимеризованного (в) битума.

На фиг. 6 показано уменьшение концентрации парафинов в зависимости от дозы облучения (кривая 1 без добавок, кривая 2 – с добавками угля).

На фиг. 7 показана зависимость выхода полимеров от концентрации добавок угля.

Варианты осуществления изобретения

Параметрами, определяющими технологический процесс, являются концентрации газового и жидкого сырья, мощности ионизирующего излучения электронов и СВЧ излучения, радиусы взвешенных частиц, образованных при распылении, скорости вихревого потока.

При установившемся течении вихревого потока в реакторе можно ограничиться моделью двухфазной смеси. Важнейшими характеристиками такого потока являются массовые и объемные доли фаз, соответственно, в массовом и объемном расходе смеси. Объемная концентрации газа (объемное газосодержание) будет определяться выражением $\varphi = S_r/S$, где S_r - площадь поперечного сечения, занимаемая газом, S - площадь поперечного сечения трубы. Средняя концентрация жидкой фазы - это доля объема смеси, занимаемая жидкостью. Она будет выражаться величиной $(1 - \varphi)$. Плотность смеси ρ запишется в виде

$$\rho = \rho_g \varphi + \rho_{ж}(1 - \varphi) \quad (3),$$

где индексами «г» и «ж» обозначаются соответственно параметры, относящиеся к газу и жидкости, плавающей в этом потоке.

В первом приближении пробег электронов определяется формулой:

$$l_0 = E [\text{МэВ}] / 2\rho [\text{г/см}^3] \quad (4).$$

При энергии электронов $E = 2,0$ МэВ и плотности потока $\rho = 0,03$ г/см³ пробег электронов составит $l_0 \sim 33$ см. При диаметре трубы 40 см данная плотность является минимальной, после которого перестает соблюдаться условие полного поглощения электронного потока.

На фиг. 2 представлена принципиальная схема установки РВК. Установка РВК включает: реактор 1, линейный ускоритель 2, СВЧ – генератор 3, устройство подготовки сырья 4, устройство азирования сырья 5, устройство создания вихревого потока 6, устройство отбора проб 7, дистиллятора 8 для разделения продуктов, средство А для подачи газового потока, средство Б для подачи нефти или нефтепродукта, средство В для подачи воздушного потока для охлаждения фольги и стенки реактора.

На фиг. 2 представлена схема реактора РВК, которая включает: цилиндрический корпус 9, закрытое титановой фольгой окно 10 ввода ускоренных электронов, из линейного ускорителя 2, окно 11 ввода микроволнового излучения (11а - стыковка волновода СВЧ с реактором по Р. Мюллеру), систему 12 форсунок и вихребразователя (конструкция форсунок 12а), окна 13 для вывода из реактора части периферического

вихревого потока, регулируемого вентилем патрубка 14, и патрубков 15 для вывода центрального вихревого потока.

Корпус 9 реактора представляет собой стальную трубу диаметром 42 см длиной 1,8 – 2,4 м. Окно 10 ввода ускоренных электронов выполнено в цилиндрической стенке реактора в виде щели, ориентированной вдоль реактора длиной 1,2 м и шириной 0,12 м. Размеры окна вывода электронов ускорителя ЭЛВ–8 равны 1,2 м и 0,1 м.

Емкость для жидкого сырья подвешена на высоте (этажом выше от помещения реактора), поступает в реактор самотеком. Поток газа (водород, газообразные алканы, природный или попутный нефтяной газ) с распыленной в нем нефтью подается со скоростью 5 - 12 м/с, по касательной к внутренней поверхности реактора, под углом от 10° до 30° к оси реактора. При этом образуется направленный по спирали вихревой поток, который проходит в реакторе путь около 30 м, подвергаясь воздействию ускоренных электронов и СВЧ - излучения.

Частичный выход из реактора потока, образованного в его периферической части, происходит через ряд отверстий 13 в цилиндрической стенке в коллектор, охватывающий реактор. Выход из коллектора 14 (выводной патрубок) регулируется и подбирается таким образом, чтобы возникал вихревой эффект (эффект Ранка) в центральной части реактора, направленный в обратную сторону по отношению к периферическому потоку.

Сырье подвергается облучению ускоренными электронами с образованием ионов, возбужденных молекул, радикалов, молекулярных комплексов. При этом электроны претерпевают заметное изменение направления движения, сопровождаемое электромагнитным радиационным излучением.

Под влиянием высокочастотного воздействия и ионизирующего излучения происходит деструкция молекул исходного сырья и молекул газа с образованием продуктов, содержащих светлые фракции бензина и керосина с низким молекулярным весом. В результате воздействия ускоренных электронов образуются ионы, электроны, возбужденные молекулы, ассоциаты и возбужденные ансамбли. Взаимодействие этих частиц приводит к образованию радикалов, которые в результате рекомбинации по цепному механизму образуют продукты радиолитического разложения.

Два радикала со спинами $s = 1/2$ могут образовать суммарный спин двух неспаренных электронов 0 или 1. Состояние радикала со спином $s = 0$ называют синглетным, в этом состоянии спины двух электронов направлены в противоположные стороны. Спин $s = 1$ называется триплетным, спины двух электронов направлены в одну сторону. В соответствии с принципом Паули в синглетном состоянии два электрона могут находиться

на одной орбите, а в триплетном не могут. Состояние с триплетным уровнем трехкратно вырождено, возможны три проекции на ось квантования $s_z = 1, 0, -1$. В соответствие с этими степенями вырождения статистический вес встреч двух радикалов в синглетном состоянии равно $1/4$. В основном продукты рекомбинации радикалов находятся в синглетном состоянии, их могут образовывать только радикалы с синглетным состоянием. Радикалы в триплетном состоянии не могут участвовать в образовании продуктов рекомбинации.

Следовательно, можно значительно увеличить выход продуктов рекомбинации, если радикалы в триплетном состоянии перевести в синглетное. Для этого используется СВЧ-излучение, эффективность которого для увеличения выхода продуктов рекомбинации доказана в результате экспериментов. Применение СВЧ-излучения способно увеличить выход продуктов рекомбинации в несколько раз.

Таким образом, новая технология РВК обеспечивает повышение выхода качественного продукта на 50-110 %, уменьшение энергозатрат в 5-10 раз по сравнению с термическими технологиями. При этом получаемый продукт нефтепереработки удовлетворяет спрос потребителей, на местах производства улучшается экологическая обстановка вследствие утилизации в качественный продукт различных твердых и газообразных отходов.

Пример 1. Переработке подвергали нефтяной гель – сбор выше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ вязкостью $135\text{ мм}^2/\text{с}$ с температурой потери текучести $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$. В реактор подавали $1,35\text{ кг}$ нефтяного геля и $0,62\text{ кг}$ метана без облучения ускоренными электронами и высокочастотным электромагнитным полем. Результатом однократной прогонки в реакторе вихревого потока нефтяной гели с метаном наблюдалось снижение вязкости на $5 - 15\%$ и снижение точки потери текучести до отрицательных температур.

Пример 2. В опыте по примеру 1 включали СВЧ – генератор с частотой $2,45\text{ ГГц}$ мощностью $1,8\text{ кВт}$. В результате однократной прогонки в реакторе с вихревым потоком наблюдается снижение вязкости до $16,2\text{ мм}^2/\text{с}$ и дальнейшее снижение точки потери текучести в области отрицательных температур. Анализ химического состава в пределах точности измерений изменений не обнаружено.

Пример 3. Очищенную и обессоленную акшабулакскую нефть распыляли в струю метана устройства 6 концентрацией $0,05\text{ г/см}^3$ и направляли в реакторную зону I при мощности электронного ускорителя 12 кВт и мощности СВЧ – генератора $0,5\text{ кВт}$. В результате однократной прогонки вихревым потоком под воздействием ускоренных электронов и микроволнового излучения происходила деструкция молекул исходного

сырья и молекул газа с образованием продуктов, содержащих светлые фракции бензина и керосина с низким молекулярным весом. Этот результат следует из анализа спектров хроматограмм (фиг. 3). В таблице на нижней хроматограмме показано реальное изменение фракционного состава в результате облучения. Видно, что результатом РВК является глубокое фракционное изменение в сторону светлого моторного топлива.

Сравнение инфракрасных спектров до и после радиационно-волнового крекинга (фиг. 4) показывает, что при облучении ионизирующим излучением и электромагнитным полем в продуктах накапливаются определенные химические соединения (наиболее четко проявляются линии циклогексана и ароматических углеводородов с волновым числом 674,82–бензол, 693,83–толуол, 727,01–ксилол и т.д.). В дальнейших работах при обсуждении результатов экспериментов выявлено, что появление непредельных углеводородов является результатом нехватки газового компонента облучаемом потоке.

Сдвиги фракционного состава изменяют физико-химические параметры нефти. Вязкость полученного продукта составила 1,3 мм²/с, т. е. уменьшилась в 10 раз, а температура потери текучести снизилась с +21 °С до -21 °С.

Пример 4. Полученную деструктурированную нефть по примеру 3 вводили в транспортируемую нефть в количестве, равном 20 % от количества транспортируемой нефти. При этом вязкость транспортируемой нефти уменьшилась в 2 раза, температура потери текучести снизилась до 0°С за счет растворения содержащихся в ней высокомолекулярных веществ.

Пример 5. Как известно, почти все углеводородное сырье (нефть, мазут, природный битум и др.) в различной степени содержит парафины, что делает их менее пригодными для моторного топлива или производства дорожного и строительного битума.

Для получения качественного битума необходимо выполнение соотношения для исходного сырья Р:

$$AC - 2,5ПН \geq 0,08 P, \quad (4)$$

где АС – содержание асфальтенов и смол, ПН – парафинов и нафтенов.

Взятый нами образец представлял собой квазикристалл с блестящими черными поверхностями плотностью около ~1000 кг/м³, выброшенный как отход производства из-за низкого содержания асфальтенов и смол в фирме «Асфальтобетон»,

Исследование проводилось двумя методами.

Гидрирование: для перевода в жидкое состояние образец подогревали на установке предподготовки до 100 – 150 °С, что намного ниже температуры вспышки, равной 240 °С. Жидкость около 1 кг диспергировали в атмосфере метана с образованием аэрозоли.

Карбонирование: жидкий битум обрабатывали воздухом, обогащенным дополнительно до 20 об.% кислородом и до 10 мас.% активированным углем.

На аэрозоль воздействовали СВЧ –полем с частотой 2,45 ГГц мощностью 0,1 кВт и ускоренными электронами с энергией $E_e = 6$ МэВ, мощностью поглощенной дозы 0,6 кГр/с при температуре $T = 80$ °С.

Результаты экспериментов. На фиг. 5(а) представлена хроматограмма исходного сырья. Видно, что более половины массы битума составляют парафинонафтеновые углеводороды с количеством атомов $C_{16} - C_{40}$. Эти углеводороды не отличаются высокой радиационной стойкостью к воздействию ионизирующих излучений.

Другой компонент битума – асфальтосмолистые углеводороды с большим количеством атомов углерода $C \gg 40$ - более радиационно стойки благодаря наличию в их молекулах бензольных колец с π - электронами, способными рассеивать поглощенную энергию или передавать ее другим молекулам.

Концентрация легких парафинов с числом атомов углерода $C_{16} - C_{20}$ составляла около 23%, углеводороды $C_{20} - C_{30}$ присутствовали в малом количестве, тяжелые парафинонафтеновые углеводороды $C_{31} - C_{40}$ примерно с одинаковой концентрацией в массе превышали 30%, асфальтосмолистые вещества составляли 45%. Фракции исходного сырья следующие (%):

до 300 °С - 5,5;
300 – 400 °С - 23,0;
400 - 500 °С - 6,0;
500 - 600 °С - 40,0;
выше 600 °С - 25,5.

Соотношение компонентов взятого исходного сырья далеко до выполнения условия (4), поэтому традиционными методами из данного исходного сырья получать битум высокого качества невозможно.

В результате воздействия РВК на битум по схеме гидрирования (фиг. 5(б)) получаем уменьшение концентрации всех тяжелых молекул и в первую очередь парафинов с образованием продукта, представляющего собой светлые фракции с атомами углерода $C_5 - C_{16}$ с выходом, на 60% большим по сравнению с жидким сырьем (за счет утилизации газа).

Фракционный состав продукта следующий (%):

до 200 °С - 87;

200 - 250 °C - 9;

250 – 350 °C - 3;

350 - 450 °C - 1.

Октановое число полученного продукта без дополнительной обработки составляло 94.

Обратный процесс наблюдаем при РВК битума по схеме карбонирования. При этом в результате барботирования исходного сырья воздухом, обогащенным углем и кислородом, при воздействии высокочастотным полем и ускоренными электронами инициируется процесс полимеризации. Продукты радиолитического распада в основном характеризуются числом атомов углерода выше C_{41} , концентрация которых увеличивается более чем в 2 раза (фиг. 5(в)).

Фракционный состав продукта следующий(%):

до 300 °C - 2,5;

300 – 400 °C - 9,0;

400 - 500 °C - 3,0;

500 - 600 °C - 25,0;

выше 600 °C - 55,5.

Температура хрупкости - 23 °C, температура размягчения +100 °C.

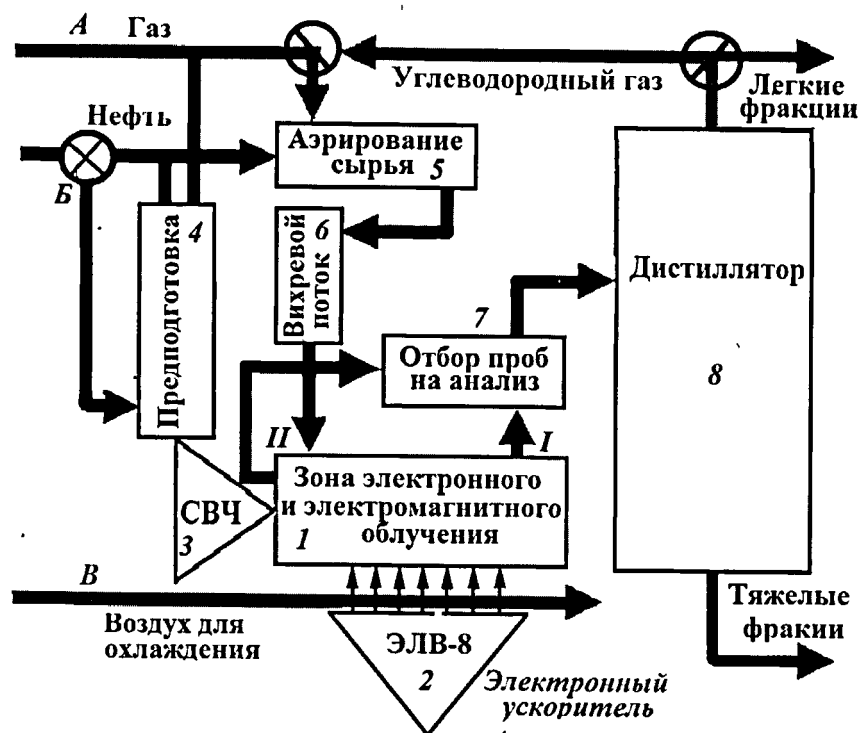
Влияние углерода С в процесс полимеризации видно из динамики переработки парафина в асфальтены в зависимости от поглощенной дозы. На фиг. 6 показана зависимость убыли концентрации парафина в зависимости от дозы облучения без добавок углерода кривая -1 и с добавками углерода при концентрации 5 мас.% по отношению к исходному сырью. Рассчитанные по этим данным константы скорости реакции отличаются в 2 раза и более, что указывает на ускорение процесса полимеризации ПН атомами С. До поглощенной дозы 1 кГр процесс носит линейный характер, при дозах $D > 1,3$ кГр полимеризация происходит с насыщением. Для выяснения механизма наблюдаемых явлений исследовалась зависимость изменения выхода продуктов полимеризации от концентрации углерода (фиг. 7) при поглощенной дозе $D = 1,3$ кГр. Видно, что воздействие углерода на полимеризацию в зависимости от дозы до концентрации С 4 мас.% возрастает линейно, достигает максимума при $C_m = 5,5$ мас.%, а далее константа скорости полимеризации начинает уменьшаться в связи с механизмами тушения возбужденных молекул C^* при увеличении концентрации активных центров полимеризации.

Практическая важность полученных результатов заключается в том, что воздействие ускоренных электронов при гидрировании и противоположном ему карбонировании начинается с деструкции молекул парафинов - разрыва С и Н связей. В интервале доз до 2 кГр и концентраций добавок до 5 мас.%, что на порядок ниже традиционных пределов радиационно-термического крекинга, проявляются характерные точки перелома, указывающие на изменение характера протекаемых процессов. При дозах $D \leq D_p$ первичные и вторичные продукты радиолиза играют значительную роль в общей схеме радиационно-химических превращений, которая, возможно, переходит на радикальный механизм при больших дозах, намного превышающих дозу поглощения D_p .

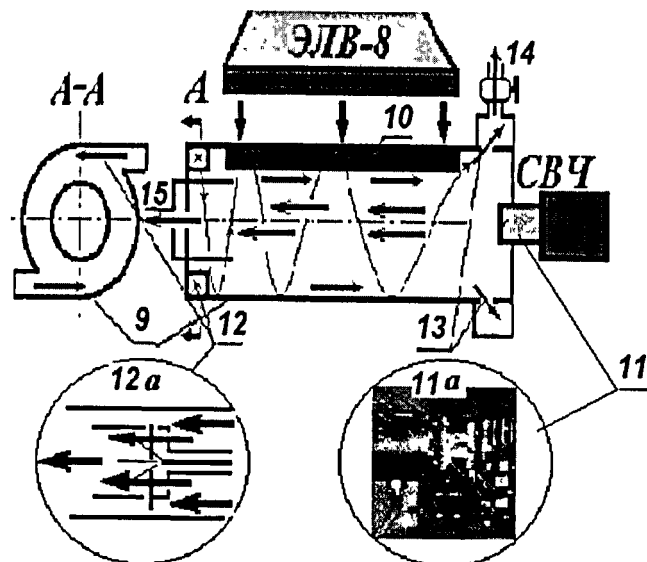
Таким образом, при воздействии сверхвысокими частотами и ускоренными электронами одно и то же исходное сырье в зависимости от состава добавок и условий облучения получают совершенно противоположные продукты. При диспергировании водородом и/или газообразными алканами и воздействии на углеводородный аэрозоль получают деструктурированный продукт в виде светлого моторного топлива, а при барботировании воздухом, обогащенным кислородом, с добавками угля или углеродистых материалов и воздействии на сырье в жидком состоянии - полимерный продукт в виде асфальтосмолистой фракции. Схема карбонирования на основе РВК экономно и эффективно решает проблему депарафинизации битумного экстракта, увеличивая полезную массу асфальтосмолистых фракций на 50 – 60 % за счет парафинонафтяных углеводородов и на 20-50 % массу добавляемых газов и ускорителей полимеризации. Полученный асфальтосмолистый экстракт, превышающий массу первоначального содержания этого продукта на 70 - 110 %, значительно превосходит по качеству битум дорожных марок БНД-40/60 и/или битумы строительные марки БНД 90/10, удовлетворяя по качеству такой продукции, как кровельные, изоляционные, аккумуляторные мастики или специальные лакокрасочные, шинные и электротехнические битумы марок А и В с температурой размягчения выше 100 °С.

Формула изобретения

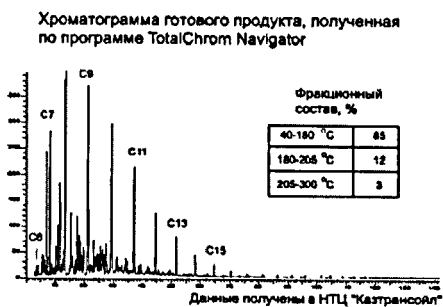
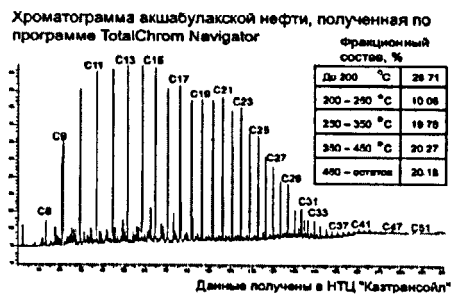
1. Способ переработки нефти и нефтепродуктов, включающий диспергирование исходного сырья, воздействие ускоренных электронов и сверхвысокочастотного электромагнитного излучения, отличающийся тем, что нефть или нефтепродукты распыляют в газовом вихревом потоке, который образуют в пристеночной части цилиндрического реактора с возникновением эффекта Ранка, и выводят из реактора вихревой поток обработанного сырья, образовавшийся в приосевой части цилиндрического реактора и, частично, пристеночный вихревой поток обработанного сырья.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что вихревой поток в цилиндрическом реакторе облучают ускоренными электронами через окно в цилиндрической стенке реактора, при этом частицы исходного нефти или нефтепродукта многократно проходят напротив этого окна.
3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что вихревой поток в цилиндрическом реакторе облучают сверхвысокочастотным электромагнитным излучением через окно в торцевой стенке реактора с образованием стоячих волн.
4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что исходное сырье распыляют в газовом вихревом потоке с образованием частиц размером менее 50 мкм.
5. Реактор для переработки нефти и нефтепродуктов с использованием ускоренных электронов и сверхвысокочастотного электромагнитного излучения, отличающийся тем, что выполнен в виде отрезка трубы с торцевыми стенками и окнами для ввода ускоренных электронов и сверхвысокочастотного электромагнитного излучения, с возможностью подачи потока газа вместе с распыленной в нем нефтью или нефтепродуктом по касательной к внутренней цилиндрической поверхности, создания пристеночного вихревого потока с возникновением эффекта Ранка и вывода из реактора образуемого приосевого вихревого потока и, частично, пристеночного вихревого потока.
6. Реактор по п. 5, отличающийся тем, что окно для ионизирующего излучения ускоренных электронов выполнено в цилиндрической стенке реактора в виде щели, вытянутой вдоль реактора.
7. Реактор по п. 5, отличающийся тем, что окно для сверхвысокочастотного электромагнитного излучения выполнено в торцевой стенке реактора.



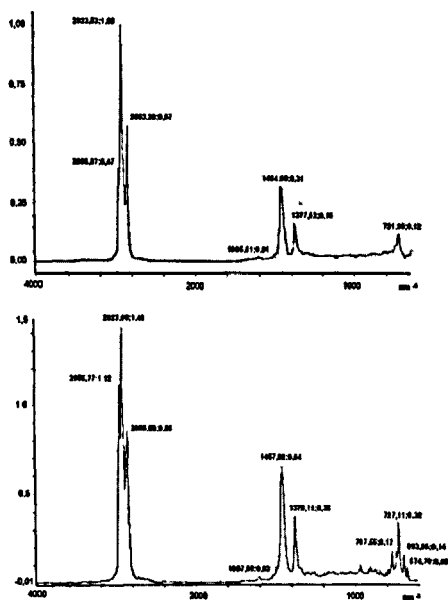
Фиг. 1



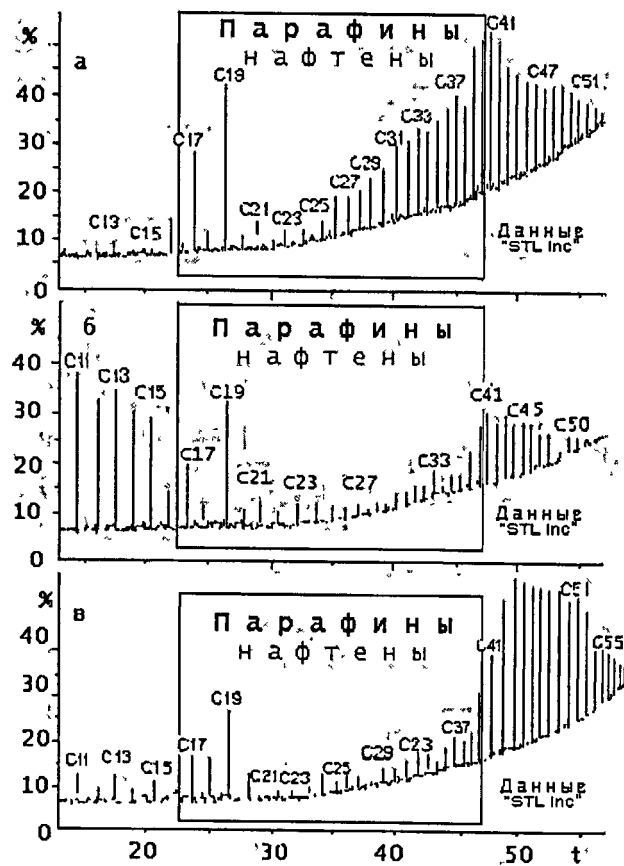
Фиг. 2



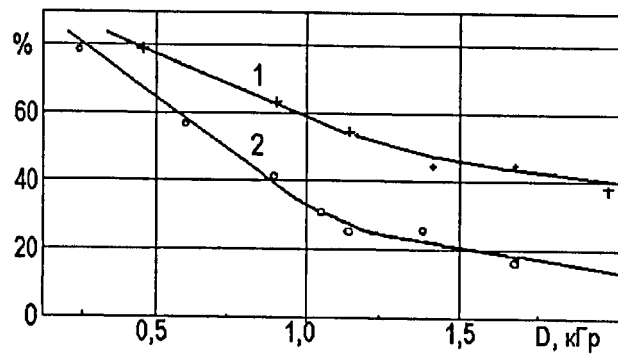
Фиг. 3



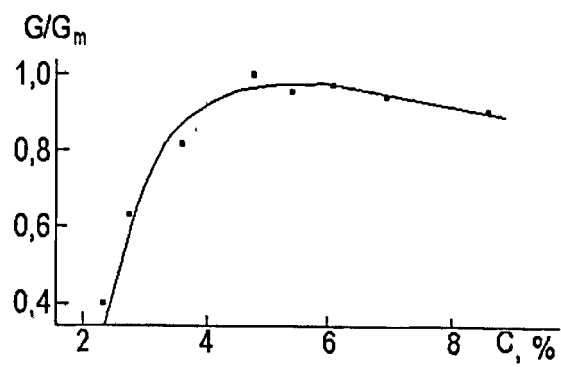
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2013/0000277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 15/08 (2006.01); C10G 15/10 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G 15/08, 15/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PatSearch (RUPTO internal), EAPATIS, Espacenet

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TSOY, L.A. et al. Vortex flow in the technology of radiation wave cracking (RWC), Cornell University Library, 16.09.2012 [on-line] Found from Internet:< URL: http://labs.adsabs.harvard.edu/ui/abs/2012arXiv1209.3762T >, fig. 2, 5, 6	1-7
O, X	TSOI L.A. Tekhnologiya radiatsionno-volnovogo krekinga. Research and Practical Conference "Accelerators and Radiation technologies for the Futures of Russia", 28- 29 September, Saint-Petersburg [on-line] Found from Internet:< URL: ">http://community.sk.ru/press/m/skmedia/3438/download.aspx_>	1-7
A	TSOI L.A. Tekhnologiya radiatsionno-volnovogo krekinga (RVK). Matematicheskie modeli fiziko-khimicheskikh protsessov v reaktore RVK, Materialy V mezhdunarodnoi zaochnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, p. 22-34, Moscow, 2012	1-7
A	KZ 13036 A (TSOI LEONID ANATOLIEVICH) 15.05.2003	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 December 2013 (02.12.2013)

Date of mailing of the international search report

26 December 2013 (26.12.2013)

Name and mailing address of the ISA/
RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2013/000277

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ <i>C10G 15/08 (2006.01)</i> <i>C10G 15/10 (2006.01)</i>	
Согласно Международной патентной классификации МПК	
В. ОБЛАСТЬ ПОИСКА Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации) C10G 15/08, 15/10	
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки	
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины) PatSearch (RUPTO internal), EAPATIS, Espacenet	
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:	
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей Относится к пункту №
X	TSOY, L.A. et al. Vortex flow in the technology of radiation wave cracking (RWC), Cornell University Library, 16.09.2012 [он-лайн] Найдено из Интернет:< URL: http://labs.adsabs.harvard.edu/ui/abs/2012arXiv1209.3762T >, фиг. 2, 5, 6
O, X	ЦОЙ Л.А. Технология радиационно-волнового крекинга. Research and Practical Conference "Accelerators and Radiation technologies for the Futures of Russia", 28-29 September, Saint-Petersburg [он-лайн] Найдено из Интернет:< URL: http://community.sk.ru/press/m/skmedia/3438/download.aspx_ >
A	ЦОЙ Л.А. Технология радиационно-волнового крекинга (РВК). Математические модели физико-химических процессов в реакторе РВК, Материалы V международной заочной научно-практической конференции, с. 22-34, Москва, 2012
A	KZ 13036 A (ЦОЙ ЛЕОНИД АНАТОЛЬЕВИЧ) 15.05.2003
☐ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении	
* Особые категории ссылочных документов: "А" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным "Е" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее "L" документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) "О" документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. "Р" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	"Т" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение "Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности "Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста "&" документ, являющийся патентом-аналогом
Дата действительного завершения международного поиска 02 декабря 2013 (02.12.2013)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 26 декабря 2013 (26.12.2013)
Наименование и адрес ISA/RU: ФИПС, РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30-1 Факс: (499) 243-33-37	Уполномоченное лицо: А. Савоськина Телефон № (495) 531-64-81