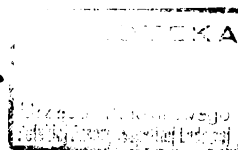


Warszawa, 12 września 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



COTC 11/24



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20269.

Kl. 12 o, 19/01.

Air Reduction Company, Incorporated
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wydzielania acetyleny z gazów.

Zgłoszono 9 lutego 1933 r.

Udzielono 25 czerwca 1934 r.

Pierwszeństwo: 11 lutego 1932 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wydzielania acetyleny z gazów, zwłaszcza z gazów, otrzymywanych przy rozkładaniu węglowodorów.

Wiadomo, iż oleje lub gazy węglowodorowe zostają rozłożone, jeżeli przy normalnym ciśnieniu powietrza poddać je działaniu wysokich temperatur. Otrzymuje się przytem produkty, przeważnie gazowe, zmieszane ze składnikami, które normalnie są płynne. Jednym z gazów, zawartych w tych produktach, jest acetylen.

Składniki, ciekłe w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury, wydzielają się przez ochładzanie i skraplanie. W celu wydzielania składników gazowych używa się sposobów, przy których stosuje się

wielkie ciśnienia. Sposoby te nadają się jednak tylko do wydzielania niektórych gazów, np. etylenu, podczas gdy wydzielanie acetyleny jest połączone z niebezpieczeństwem wybuchu płynnego acetyleny, a więc niemożliwe.

W celu wydzielania acetyleny stosowano rozpuszczanie gazu w acetonie i następne ogrzewanie otrzymanego roztworu, z którego wydzielano w ten sposób acetylen. Gazy rozpuszczają się wprawdzie łatwo w acetonie, stosowanie tego rozpuszczalnika jest jednak drogie i połączone z trudnościami. Ponieważ temperatura wrzenia acetonu jest niska (w przybliżeniu 56°C), przy mieszaniu go z wielkimi ilościami gazów, jak również podczas o-

grzewania powstają poważne straty acetonu. Straty te można zmniejszyć, stosując wielkie ciśnienia lub chłodzenie, względnie oba te środki. Jeżeli gazy zawierają małe ilości acetyleny, konieczne jest w celu wydzielenia go mieszanie wielkich ilości gazów z acetonem. Straty acetonu są więc znaczne nawet w tym przypadku, jeżeli odpływające gazy zawierają małe ilości acetonu.

Sposób według niniejszego wynalazku umożliwia selektywne wydzielanie acetyleny z gazów, przyczem zapobiega się prawie w zupełności trudnościom, powstającym przy stosowaniu acetonu. Otrzymany acetylen posiada przytem wielki stopień czystości, to znaczy zawiera jedynie nieznaczne ilości innych gazów.

Przeprowadzone próby wykazały, iż estry kwasu węglowego, np. węglan dwuetylowy, węglan etylo-metylowy, węglan etylo-propylowy, normalny węglan propylowy, normalny węglan butylowy, posiadają zdolność selektywnego pochłaniania acetyleny z jego mieszanin z innymi gazami. Zapomocą tych estrów można wydzielić acetylen i otrzymać stosunkowo czysty gaz acetylenowy nawet z gazów, które zawierają jedynie małe ilości tego związku. Estrы kwasu węglowego, które po zmieszaniu z gazami ogrzewa się w celu wydzielenia z nich acetyleny, posiadają tę zaletę, iż mogą być stosowane w wysokich temperaturach, przyczem zbędne są wielkie ciśnienia oraz środki chłodzące. Straty estrów są małe zarówno podczas pochłaniania, jak również podczas następnej ich destylacji. Przy sposobie według wynalazku stosuje się niskie temperatury oraz ciśnienia wyższe, niż normalna prężność powietrza.

Podczas gdy temperatura wrzenia acetonu wynosi w przybliżeniu 56°C , węglan metylo-etylowy wrze w temperaturze bliskiej 109°C , węglan dwuetylowy — w temperaturze bliskiej 126°C , a normalny

węglan butylowy — w temperaturze bliskiej 208°C .

Mieszaninę gazów, otrzymanych przy rozkładaniu węglowodorów, przeprowadza się przez naczynie w kierunku przeciwnym niż kierunek przepływu strumienia węglanu alkylowego. Gazy mieszają się ściśle z węglanem, przyczem ten ostatni pochłania selektywnie acetylen, to znaczy ilość innych gazów, pochłanianych równocześnie przez węglan, jest nieznaczna. Przy odpowiedniej budowie naczynia i umożliwieniu zetknięcia się gazów i węglanu przez czas długi, acetylen zostaje zupełnie wydzielony z gazów, nawet jeżeli zawartość acetyleny jest bardzo niska. Gazy, z których wydzielono acetylen, mogą być następnie stosowane do opalania lub do innych celów.

Ciecz, zawierającą pochłonięty acetylen i małe ilości innych gazów, odprowadza się z dna naczynia do drugiego naczynia, które może pracować również na zasadzie przeciwprądu. Z górnej części tego naczynia odprowadza się acetylen, wydzielony dzięki ogrzewaniu cieczy, a mianowicie pojedyncze frakcje tego gazu oddzielnie lub wspólnie, podczas gdy ciecz, pozostająca po ochłodzeniu, płynie zpowrotem do naczynia, w którym przeprowadza się pochłanianie acetyleny. Chłodzenie cieczy najkorzystniej jest dokonywać w wymiennicy ciepła, w której ciecz ta ogrzewa ciecz, odpływającą z naczynia, służącego do pochłaniania acetyleny z gazów. Ciecz chłodząca zostaje więc podgrzana, podczas gdy ciecz, z której wydzielono acetylen, ochładza się. Ochładzanie to można uzupełnić zapomocą zimnej wody.

Pewną ilość estru kwasu węglowego można więc stosować do pochłaniania acetyleny kilkakrotnie w obiegu kołowym, ogrzewając ją w celu wydzielenia tego gazu, a po ochłodzeniu ponownie używając do pochłaniania acetyleny.

Jeżeli acetylen, otrzymany w ciągu

jednego przebiegu, nie posiada pożądaney czystości, stosuje się dodatkowe naczynia do pochłaniania, do których doprowadza się również estry kwasu węglowego i w których proces odbywa się w sposób podobny, jak w pierwszym naczyniu. W ten sposób otrzymuje się acetylen o większym stopniu czystości, a gazy, odpływające z następnych naczyń i zawierające acetylen, jak też inne gazy, można doprowadzać do pierwszego naczynia i mieszać ze świeżemi gazami.

Przy stosowaniu estru kwasu węglowego sposób ten można przeprowadzać przy normalnem ciśnieniu i w normalnej temperaturze. Korzystniejsze wyniki osiąga się jednak, jeżeli stosuje się temperatury niższe od normalnej i wielkie ciśnienia. W niskich temperaturach węglan alkylowy rozpuszcza acetylen łatwiej niż inne gazy, to znaczy, rozpuszczalność acetyleny w procentach zwiększa się wraz ze spadkiem temperatury. W celu zwiększenia tej właściwości acetyleny stosuje się ciśnienia do 70 atm w części urządzenia, w której odbywa się pochłanianie. Wielkie ciśnienia umożliwiają stosowanie naczyń o małych wymiarach, ułatwiają rozpuszczanie acetyleny w estrze i zmniejszają ilość estru, konieczną do otrzymywania pewnej ilości acetyleny. Próby wykazały, iż przy ściślem mieszaniu gazów z węglanem alkylowym i stosowaniu wielkiego ciśnienia otrzymuje się w jednym toku pracy acetylen o stosunkowo wielkim stopniu czystości, zwłaszcza jeżeli acetylen zostaje wydzielony w kilku następujących po sobie frakcjach. Jeżeli, mianowicie, zmniejszy się ciśnienie, wydzielają się z cieczy stosunkowo wielkie ilości gazów zanieczyszczających, które zostały pochłonięte w małych ilościach, przyczem otrzymuje się mieszaninę gazów, zawierającą stosunkowo wielkie ilości zanieczyszczeń, a małe ilości acetyleny. Zawartość acetyleny w następnych frakcjach, wydzielających się przy ogrzaniu cieczy, jest,

przeciwnie, wielka. Gazy pierwszej frakcji można wprowadzać ponownie do obiegu kółowego.

Jest rzeczą jasną, iż przy zastosowaniu kilku po sobie następujących przebiegów, z których każdy składa się z pochłaniania acetyleny i wydzielania go, ilość gazu, przetwarzanego w każdym przebiegu, następującym po pierwszym przebiegu, jest mała, to też do ich przeprowadzania nadają się urządzenia o mniejszych wymiarach, niż przy pierwszym przebiegu, ponieważ w tym ostatnim przeprowadza się reakcję wielkich ilości gazów, zawierających stosunkowo małe ilości acetyleny.

Przykład I. Gaz, otrzymany przy rozszczepianiu węglowodorów i zawierający 0,0% dwutlenku węgla, 14,6% acetyleny, 9,6% etyleny, 0,6% tlenku węgla, 19,2% metanu, 53,9% wodoru i 2,1% azotu, przeprowadzono w temperaturze 26°C i normalnem ciśnieniu przez węglan dwuetylowy. Ciecz, zawierającą rozpuszczone gazy, ogrzewano powoli do temperatury jej wrzenia, przyczem wydzielili się gazy o składzie 74,4% acetyleny, 10,9% etyleny, 1,9% tlenku węgla, 9,7% metanu i wodoru i 3,1% azotu. Po ponownem zmieszaniu tego gazu, zawierającego 74,4% acetyleny, z węglanem dwuetylowym i ogrzaniu mieszaniny otrzymano gaz o składzie 95,7% acetyleny, 3,3% etyleny, 0,4% metanu i wodoru i 0,4% azotu. Podobne wyniki osiągnięto przy stosowaniu węglanu metylo-etylowego.

Przykład II. Gaz, zawierający 0,0% kwasu węglowego, 14% acetyleny, 8,4% etyleny, 16% tlenku węgla, 22,4% metanu, 49,6% wodoru i 4,0% azotu, zmieszano ściśle w temperaturze w przybliżeniu 14°C z węglanem dwuetylowym. Z cieczy po ogrzaniu wydzielili się acetylen o czystości w przybliżeniu 75,1%. Po ponownym przebiegu otrzymano 95,8%-wy acetylen. Podobne wyniki osiągnięto przy stosowaniu węglanu metylo-etylowego.

W temperaturze 0°C podczas mieszania

otrzymano zarówno przy stosowaniu węglanu dwuetylowego, jak węglanu metylo-etylowego, w pierwszym przebiegu 79,6%-wy acetylen, a w drugim przebiegu acetylen 97,7%-wy.

Przykład III. Po ogrzaniu cieczy, otrzymanej z gazu o składzie 10% acetylen, 20% etylenu, 68% metanu i wodoru i 2% azotu, zmieszanego ściśle w temperaturze 26°C z węglanem dwuetylowym, wydzielono gaz, zawierający 59% acetylen, podczas gdy zawartość acetylen w temperaturze 0°C podczas mieszania wynosiła 67%, a w temperaturze -20°C — po jednym przebiegu 72%. Wynika z tego, iż przy niskich temperaturach podczas mieszania otrzymuje się w jednym przebiegu acetylen o większej czystości, niż acetylen, wytworzony w kilku przebiegach, jeżeli temperatury pochłaniania są wysokie.

Próby wykazały, iż inne gazy, które rozpuszczają się w węglanie alkylowym w znacznie mniejszej mierze niż acetylen, mogą być wydzielane z roztworu w niższych temperaturach, niż temperatura wydzielania acetylen. W celu otrzymania czystego acetylen należy więc wydzielać gazy frakcjami, ogrzewając mieszaninę lub zmniejszając jej prężność i ogrzewając ją następnie. Naprzykład, rozpuszczanie gazów, podanych w powyższych przykładach, w węglanie dwuetylowym i powolne następne zwiększanie temperatury powoduje wydzielanie prawie całkowitej ilości zanieczyszczeń, jak metanu, etylenu lub wodoru w okresie, w którym temperatura zwiększa się do 100°C, podczas gdy gaz, wydzielony w temperaturach powyżej 100°C, zawierał wielkie ilości acetylen. Jedna z frakcyj, otrzymanych w temperaturach poniżej 100°C, zawierała w przybliżeniu 65% acetylen, a zawartość tego gazu w frakcji, otrzymanej w temperaturze pomiędzy 100°C a temperaturą wrzenia cieczy, wynosiła 85 — 95%. Frakcjonowane wydzielanie gazów umożliwia więc otrzymy-

wanie acetylen o wielkim stopniu czystości, nawet przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku w jednym przebiegu.

Frakcjonowane wydzielanie jest możliwe również przy stosowaniu wielkich ciśnień podczas pochłaniania. W tym przypadku druga i następne frakcje zawierają acetylen o wielkim stopniu czystości. Jeżeli przeprowadzi się reakcję gazu, zawierającego w przybliżeniu 10% acetylen, stosując ciśnienie 10 atm, to gazy, wydzielone przy zmniejszeniu ciśnienia, będą zawierały 60% acetylen. Gazy te można zbierać osobno lub wprowadzać ponownie do obiegu kołowego względnie zbierać wraz z gazami, wydzielanymi przy ogrzewaniu cieczy. Jeżeli te dwa rodzaje gazów odprowadza się osobno, otrzymuje się gaz, zawierający 85 — 90% lub więcej acetylen, podczas gdy po przeprowadzeniu gazów, wytworzonych przy zmniejszaniu ciśnienia, przez obieg kołowy, gaz wydzielony będzie zawierał jeszcze większe ilości acetylen. Przy tym procesie gazy, otrzymane zarówno przy obniżeniu ciśnienia, jak również przy zwiększaniu temperatury, będą zawierały znacznie większe ilości acetylen, a mianowicie (po ogrzaniu) 95% i więcej.

Gdy pożądaną jest szybkie wytwarzanie acetylen o wielkim stopniu czystości, stosuje się niskie temperatury lub frakcjonowane odbieranie gazów, albo kilkakrotne pochłanianie i wydzielanie.

Urządzenie, służące do przeprowadzania sposobu według wynalazku, składa się z naczynia do ścisłego mieszania gazów z węglanem alkylowym i z naczynia, w którym wydziela się gaz z cieczy. Przy stosowaniu wielkiego ciśnienia naczynie do pochłaniania musi być wytrzymałe na działanie takich ciśnień. Na ciecz pochłaniającą działa wielkie ciśnienie. W celu wydzielania acetylen ciśnienie zmniejsza się. Jeżeli sposób przeprowadza się w obiegu kołowym, umieszcza się pomiędzy obydwoma

naczyniami urządzenie do wymiany ciepła, w którym ciecz, odpływająca z naczynia, służącego do wydzielania acetyleny, ogrzewa ciecz, płynącą do tego naczynia z naczynia do pochłaniania gazów przez węglan. W ten sposób zaoszczędza się ciepło, konieczne do ogrzewania cieczy w naczyniu do wydzielania acetyleny. Oba naczynia mogą pracować na zasadzie działania przeciwprądu, np. tak, iż gaz przepływa kroplami przez ciecz.

Na rysunku uwidocznił schematycznie urządzenie do przeprowadzania sposobu według wynalazku.

Do dolnej części naczynia 1 doprowadza się gazy zapomocą pompy 2 przez przewód 3, podczas gdy gazy oczyszczone odpływają w górnej części naczynia przez przewód 4, zaopatrzony w zawór 5. Zawór 5 jest niezbędny w przypadku, gdy pochłanianie odbywa się przy wielkim ciśnieniu. Węglan alkylowy dopływa przez przewód 6.

Węglan ten, zawierający rozpuszczone gazy, płynie przez przewód 7 i pompę 8 względnie przez przewód 8a do wymiennicy ciepła 9, w której ciecz podgrzewa się i z której doprowadza się ją przez przewód 10, zaopatrzony w zawór 11, do naczynia 12 w niewielkiej odległości od jego górnego końca. Jeżeli w naczyniu 1 stosuje się normalne ciśnienie, to do doprowadzania cieczy do naczynia 13 służy pompa 8, podczas gdy przy wielkim ciśnieniu w naczyniu 1 regulowanie przepływu osiąga się zapomocą zaworów w przewodach 7 i 10.

Zarówno naczynie 1, jak naczynie 13 jest wykonane tak, iż gazy przepływają przez ciecz kroplami. Wymiary naczynia 13 są mniejsze, niż wymiary naczynia 1. Z dna naczynia 13 ciecz odpływa przez przewód 14 i pompę 15 do urządzenia 9, w którym ochładza się i ogrzewa ciecz, płynącą z naczynia 1. Przez przewód 16, chłodnicę 17 i przewód 18 ochłodzona ciecz dostaje się do naczynia 1.

Naczynie 13 ogrzewa się zapomocą węzownicy 19, która jest umieszczona w niewielkiej odległości od dna naczynia. Przez węzownicę płynie para o odpowiedniej temperaturze i prężności. Temperatura powinna być tak wysoka, aby umożliwiała wydzielanie prawie całkowitej ilości gazów i powodowała wrzenie cieczy. Gazy odpływają przez przewód 20 i zawór 21 z górnej części naczynia 13, zaopatrzony w węzownicę 22, przez którą przepływa zimna woda. Gazy ochładzają się więc tak, iż temperatura w górnej części naczynia jest niższa, niż w jego dolnej części. Również naczynie 1 posiada w górnej części węzownicę 23 do zimnej wody, dzięki czemu gazy ochładzają się.

Zapomocą odpowiednich zaworów i pomp można wytwarzać w naczyniu 1 większe ciśnienie, niż w naczyniu 13. Ochładzanie pewnych części naczynia 1 umożliwia pochłanianie przy niskiej temperaturze i zmniejszanie strat środka pochłaniającego, odpływającego z gazami.

Przy dwukrotnem przeprowadzaniu przebiegu łączy się naczynie 1 z naczyniem 1a względnie 13a. W tym przypadku acetylen płynie przez przewód 25 i pompę 26 do naczynia 1a, z którego odprowadza się gazy częściowo lub w całkowitej ilości przez przewody 20a, 24 lub też doprowadza się je przez przewód 27 i pompę 28 ponownie do naczynia 1. Acetylen, odpływający przez przewód 20a naczynia 13a, posiada wielki stopień czystości.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wydzielania acetyleny z gazów, zawierających acetylen i inne węglowodory, przez selektywne rozpuszczanie acetyleny w odpowiednim rozpuszczalniku i wydzielanie acetyleny z uzyskanego roztworu przez ogrzewanie, znamienny tem, że jako ciecz pochłaniającą stosuje się węglan alkylowy, z którym gazy zostają ściśle zmieszane.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że gazy prowadzi się w przeci-
prądzie z węglanem alkiłowym, a otrzy-
maną ciecz po wydzieleniu acetylenu ochł-
dza się, ewentualnie, w wymiennicy ciepła
i wprowadza ponownie do obiegu w celu
pochłaniania gazów.

3. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że otrzymany acetylen jest ponow-
nie oczyszczany przez ponowne rozpuszcza-
nie go w węglanie alkiłowym i wydziela-
nie z otrzymanego roztworu, przyczem za-
nieczyszczone gazy z drugiego przebiegu
miesza się z gazami, doprowadzanemi do
pierwszego przebiegu.

4. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że gazy miesza się z węglanem al-
kiłowym pod wysokiem ciśnieniem, poczem
zmniejsza się ciśnienie w celu wydzielenia
acetylenu, a otrzymaną ciecz ogrzewa się.

5. Sposób według zastrz. 1 ÷ 4, zna-
mienny tem, że ogrzewanie cieczy przepro-
wadza się stopniowo, a wydzielanie acety-
lenu — w kilku frakcjach.

Air Reduction Company,
Incorporated.
Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznk patentowy.

