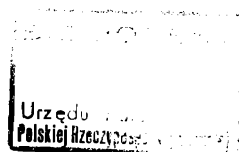


URZĄD PATENTOWY



COTC 3/38



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18822.

Kl. 12 o, 19/01.

Franz Fischer
(Mülheim-Ruhr, Niemcy)
i Helmut Pichler
(Mülheim-Ruhr, Niemcy).

**Sposób wytwarzania węglowodorów bogatszych w węgiel z węglowodorów uboższych
oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.**

Zgłoszono 19 czerwca 1931 r.

Udzielono 21 sierpnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 18 lipca 1930 r. (Niemcy).

Wiadomo, że można wytwarzać z węglowodorów uboższych w węgiel węglowodory bogatsze w węgiel, np. z metanu acetylen, przez ogrzanie takich węglowodorów do wysokich temperatur. Oprócz tego wiadomo, że takie ogrzanie można wywołać nie tylko zapomocą ogrzewania elektrycznego lub łuku świetlnego, lecz również bądź mieszając ogrzewany węglowódor z niedostateczną ilością tlenu i wywołując częściowe spalanie, bądź też przeprowadzając taki węglowódor przez płomień, otrzymany w wyniku reakcji chemicznej.

Jednakże okazało się, że przy stosowa-

niu metod, w których ogrzanie odbywa się kosztem częściowego spalania, uzyskuje się stosunkowo nieznaczne wydajności. Znalezione, że przez częściowe spalanie metanu z tlenem otrzymuje się gaz ostateczny, zawierający najwyżej 3,5% acetylenu, oraz że zwiększenie stężenia acetylenu do najwyższej dotychczasowej wartości 5% wymaga tak wielkiego dodatku tlenu, że proces staje się nieekonomiczny. Niskie wartości stężenia acetylenu nie mogły być zwiększone dlatego, że przy dotychczas stosowanych aparatach nie były przewidziane pewne urządzenia zabezpieczające.

Czas ogrzewania musi być dostatecznie długi, aby mogła wytworzyć się najwyższa ilość acetylenu, jednakże musi on być również tak krótki, aby pozostawało możliwe najmniej czasu dla oddziaływania powstającej pierwotnie pary wodnej na utworzone węglowodory, np. na acetylen, względnie, aby nie było zupełnie czasu dla przebiegającego wolniej bez katalizatorów ustalania się równowagi gazu wodnego. Aby uzyskać czas ogrzewania, potrzebny dla wytworzenia się acetylenu w obecności pary wodnej w danej temperaturze, koniecznym jest, aby częściowe spalanie zachodziło w rurowatych przestrzeniach o stosunkowo małym przekroju. Wymagane w tym celu średnice leżą najlepiej pomiędzy 2 mm a 10 mm, względnie odnośne przekroje między 4 a 100 mm². Rurowate przestrzenie winny być tem dłuższe, im większy jest obrany przekrój. W przypadku rur długość winna być przynajmniej 10 razy większa od średnicy. Korzystnie jest ogrzewać mieszaninę przed spalaniem kosztem ciepła gazów reakcyjnych, najlepiej oddzielnie podgrzewając gaz, zawierający metan i tlen. Jest to tem istotniejsze, że korzystnym jest używać gazów odlotowych do podgrzewania gazu, zawierającego tlen i metan, nie bezpośrednio po wyjściu ze strefy ogrzewania, lecz po oziębieniu o kilkaset stopni, aby podczas oddawania ciepła, co przecież wymaga czasu, nie ulegały one przemianom, połączonym z rozpadem acetylenu. Wyżej wspomniane oziębienie gazu reakcyjnego skutecznia się najkorzystniej w ten sposób, że w miejscu, gdzie opuszcza on właściwą przestrzeń reakcyjną, dodaje się do niego innego oziębionego gazu reakcyjnego, z którego ewentualnie usunięto już acetylen. Można również skuteczniać oziębienie, wykorzystując ciepło do wytwarzania pary. Do tego celu można, rzecz jasna, używać również gorącego gazu reakcyjnego, nieco oziębionego przez rozcieńczenie zimnym ga-

zem reakcyjnym. Dla wykonania sposobu korzystne jest również wstępne ogrzewanie gazów zapomocą innych źródeł ciepła, np. elektryczności, zaś dla zabezpieczenia ruchu może być korzystnym zastosowanie stałego nieznacznego dodatkowego ogrzewania elektrycznego, ewentualnie pod postacią iskry, aby zapewnić wypalenie się mieszaniny reakcyjnej.

Nawet przy wysokich wydajnościach acetylenu, wynoszących około 10%, nie wszystek metan gazu reakcyjnego zostaje przetworzony na acetylen. Wobec tego, jeśli prowadzi się proces tak, aby w gazie reakcyjnym stosunek tlenu węgla do wodoru był możliwie najbliższy stosunkowi 1 : 2, oznacza to dalsze zwiększenie i tak już wysokiej ekonomiczności procesu. W tych warunkach można, po usunięciu acetylenu, używać pozostałego gazu do syntezy benzyny, tem bardziej, że podczas opisanego wyżej procesu zostały już zniszczone bez konieczności dalszych zabiegów siarkowe związki organiczne, występujące zazwyczaj w surowych gazach, a niekorzystne dla procesów katalitycznych.

Przy stosowaniu nowego sposobu można wytwarzać oprócz acetylenu, również i inne węglowodory, jak np. etylen i benzen.

Niniejszy wynalazek można również wykonywać w ten sposób, że część ciepła, potrzebnego do przekształcenia węglowodorów uboższych w węgiel na węglowodory bogatsze w węgiel, uzyskuje się od podgrzanego uprzednio nośnika ciepła, a tylko resztę potrzebnego ciepła wytwarza się w opisany wyżej sposób przez doprowadzenie tlenu i bezpośrednie częściowe spalanie. W ten sposób osiąga się znaczną oszczędność tlenu.

Można przytem korzystnie postępować w ten sposób, że, stosownie do systemu regeneracji, najpierw ogrzewa się nośnik ciepła, a następnie przepuszcza się gaz reakcyjny z dodatkiem pożądanej ilości tlenu,

względnie powietrza, przyczem w najgorętszej strefie zachodzi częściowe spalanie. Następnie odbywa się ponowne ogrzewanie nośnika ciepła i ponowne przepuszczanie mieszaniny reakcyjnej z tlenem i t. d. na zmianę.

Przykład I. Przez rurę z masy Pytagorasa (światło = 3 mm, strefa reakcyjna 100 mm) przepuszcza się mieszaninę metanu z tlenem w stosunku 2 : 1 z prędkością przepływu 105 litrów na godzinę. Temperatura rury wynosi $1150^{\circ} \div 1200^{\circ}\text{C}$.

Gaz początkowy: 0,0% CO_2 , 0,0% C_2H_2 , 33,6% O_2 , 1,8% CO , 0,4% H_2 , 59,4% CH_4 , 0,0% C_2H_6 , 4,8% N_2 .

Gaz ostateczny: (Po skropleniu powstałej pary wodnej, ekspansja 10 ÷ 15%) 2,5% CO_2 , 9,5% C_2H_2 , 0,2% O_2 , 23,5% CO , 50,9% H_2 , 10% CH_4 , 0,0% C_2H_6 , 3,4% N_2 . Wydzielanie się węgla nie zachodzi. Z 1 m³ metanu tworzy się 210 g acetyleny i około 20 cm³ lekkiego oleju.

Zatem z, okrągło biorąc, 5,5 m³ metanu i 3 m³ tlenu tworzy się 1 m³ acetyleny i 8,5 m³ bogatego w wodór gazu wodnego, o stosunku tlenku węgla do wodoru, wynoszącym około 1 : 2.

Z powyższego przykładu wynika, że nie tylko udało się osiągnąć przemianę metanu na acetylen w nieznanym dotąd stopniu (35% metanu uległo przemianie na acetylen), ale i zużycie tlenu, mianowicie 3 m³ na 1 m³ wytworzonego acetyleny, jest niższe, niż dotychczas znane.

Przykład II. Przez wspomnianą wyżej aparaturę przeprowadza się gaz koksowniczy z tlenem w stosunku 5 : 1. Najlepszą wydajność acetyleny, mianowicie 6,2% w gazie ostatecznym, uzyskuje się przy temperaturze rury, wynoszącej 1000°C i dla czasu ogrzewania 8,5 tysięcznych sekundy; połowa tego czasu daje tylko 1,8% acetyleny, zaś dwa razy dłuższy czas — 5% acetyleny w gazie reakcyjnym. W temperaturze 1600°C powstaje przy czasie ogrzewania 2,9 tysięcznych sekundy najwyższa

wydajność acetyleny, mianowicie 6,6%. W tej samej temperaturze okres ogrzewania, wynoszący 6 tysięcznych sekundy, daje już tylko 4 ÷ 5%, zaś 12 tysięcznych sekundy — mniej niż 1% acetyleny w gazie reakcyjnym.

Podczas próby, wykonanej w 1600°C , która daje gaz reakcyjny o zawartości 6,6% acetyleny, skoro gaz początkowy zawiera 19,6% metanu, zaś do wytworzenia jednej objętości acetyleny potrzebne są dwie objętości metanu, — 67% metanu zostało przetworzone na acetylen w ciągu jednego procesu. Pozostały po tym procesie gaz zawiera, rzecz jasna, tlenek węgla i wodór nie w stosunku 1 : 2; gazy te znajdują się w stosunku 1 : 4. Jeśli gaz ten ma być zużytkowany do syntezy benzyny, odbywa się to najkorzystniej w mieszaninie z gazem wodnym.

Reasumując, można rzec, że przez właściwe wymierzenie czasu ogrzewania można osiągnąć nieznaną dotychczas ekonomiczność przemiany na acetylen.

Przykład III. Gaz o składzie 2,7% CO , 0,3% H_2 , 89,8% CH_4 , 7,2% N_2 wchodzi przez przewód 12 (fig. 1), a 99%-owy tlen — przez przewód 13 do mieszalni 4, gdzie następuje takie zmieszanie obu gazów, że powstała mieszanina gazowa wykazuje zawartość 34% tlenu.

Po wymieszaniu mieszanina gazowa dostaje się przez regeneratory 6, gdzie zostaje nagrzana, do komory rozdzielczej 2, gdzie następuje podział na właściwe przestrzenie reakcyjne 1, składające się z większej ilości rur o średnicy około 3 mm. Przestrzeń ogrzewczą 40 cm przechodzi mieszanina gazowa w 0,003 sekundy. Zapłon mieszaniny gazowej następuje na początku strefy reakcyjnej przez wspólne dla wszystkich zewnętrzne ogrzanie elektryczne 10. Doprowadzenie prądu jest uskuteczniane za pomocą elektrod 11. Przy wylocie gazu z przestrzeni reakcyjnej zostaje do niego domieszany w celu momentalnego ochłodze-

nia doprowadzany do komory rozdzielczej 3 przez przewód 9 odpowiedni gaz, np. uwolniony od acetyleny gaz końcowy w ilości $\frac{1}{3}$ objętości gazu końcowego. Dalsze chłodzenie gazu następuje w regeneratorze 7, któremu gaz oddaje swoje ciepło; następnie przez mieszalnię 5 i przewód 14 gaz opuszcza piec. Domieszanie zimnego gazu nie wywiera praktycznie wpływu na bilans cieplny, ponieważ domieszany gaz również oddaje swoje ciepło regeneratorowi. Po określonym czasokresie pracy kierunek przepływu gazu zostaje zmieniony. Po skropleniu pary wodnej końcowy gaz, bez uwzględnienia gazu, dodanego w celu oziębienia, ma skład następujący:

CO_2	1,0
C_2H_2	10,0
C_nH_m	1,0
O_2	0,1
CO	24,6
H_2	50,0
CH_4	—
N_2	13,3

odpowiednio do rozprężenia 13% w odniesieniu do początkowego gazu.

Przykład IV. 99%-owy tlen i gaz o składzie

CO_2	—
C_2H_2	—
C_nH_m	0,3
O_2	0,4
CO	0,1
H_2	3,2
CH_4	94,8
N_2	1,2

zostają przez przewody 13 i 12 (fig. 2) doprowadzane do mieszalni 4. Mieszanie odbywa się tak, że mieszanina gazowa zawiera 34% tlenu. Ta mieszanina gazowa dostaje się przez regeneratory 6 i kanał 18 po przejściu przez klapę 20 do właściwej przestrzeni reakcyjnej 1, składającej się z więk-

szej ilości rur albo kanałów o średnicy 3 mm. Długość tych kanałów reakcyjnych wynosi 40 cm. Po wyjściu gazu reakcyjnego z przestrzeni reakcyjnej 1 dostaje się końcowy gaz, przy zamkniętej klapie 21, do kotła 17; tu zostaje momentalnie oziębiony, w następnym regeneratorze 7 oddaje pozostałe swoje ciepło i opuszcza przez mieszalnię 5 piec przez przewód 14. Kocioł 17 jest włączony celem wyzyskania w postaci pary ciepła, które należy odprowadzić natychmiastowo.

Zapłon mieszaniny reakcyjnej odbywa się w przestrzeni reakcyjnej przez zewnętrzne, wspólne dla wszystkich rur ogrzewanie elektryczne 10 z elektrodami 11. Czas przebywania gazu w przestrzeni reakcyjnej wynosi 0,0045 sek. Skład końcowego gazu przy rozprężeniu 25% jest następujący:

CO_2	2,4
C_2H_2	8,4
C_nH_m	1,1
O_2	2,1
CO	21,2
H_2	48,6
CH_4	16,3
N_2	0,9

Kierunek gazu zmienia się samoczynnie w zależności od okresu pracy.

Przykład V. W odpowiadającym przykładowi IV przypadku pracę wykonywa się w taki sam sposób, z tą tylko różnicą, że przed każdą mieszalnią pieca są ułożone dwa odpowiednio umieszczone, leżące obok siebie regeneratory, wskutek czego ciepło gazów reakcyjnych zostaje użyte zarówno do ogrzania tlenu, jak i przerabianego gazu.

Przykład VI. Gaz o składzie:

CO_2	0,0
C_2H_2	0,0
C_nH_m	0,0
O_2	0,0

CO	0,5
H ₂	0,6
CH ₄	97,5
N ₂	1,4

zostaje przez przewód 14 (fig. 3) wpuszczany do zestawu piecowego. Po przejściu przez kocioł 17 dostaje się gaz do komory rozdzielczej 3, gdzie odbywa się zmieszanie z wprowadzonym przez przewód 15 99%-owym tlenem. Mieszanina gazowa zawiera 36% tlenu. W tej komorze 3 następuje podział gazu na przestrzenie reakcyjne 1, składające się z większej ilości rur albo kanałów o prześwicie 5 mm. Długość przestrzeni reakcyjnej wynosi 40 cm, a czas przebywania gazu 0,007 sek.

Gaz końcowy, po wylocie z właściwej przestrzeni reakcyjnej, dostaje się przez komorę 2 do kotła 16, gdzie może nastąpić momentalne oziębienie. Gaz opuszcza piec przez przewód 12. Skład jego jest następujący:

CO ₂	3,1
C ₂ H ₂	8,1
C _n H _m	1,2
O ₂	0,9
CO	24,4
H ₂	48,8
CH ₄	12,9
N ₂	0,6

Rozprężenie wynosi 17%. Zapłon mieszaniny gazowej w przestrzeni reakcyjnej wykonywa się przez zewnętrzne, wspólne dla wszystkich rur elektryczne ogrzewanie 10 z elektrodami 11.

Przykład VII. W piecu, jak w przykładzie III (fig. 1), ale bez regeneratorów do odzyskiwania ciepła, zostaje do mieszalni 4, leżącej w tym przypadku bezpośrednio przed komorą rozdzielczą 2, wpuszczany 90% etan gazowy, zawierający 3,1% C_nH_m, 0,4% O₂, 0,6% CO, 0,4% H₂, 2,9% CH₄ i 2,6% N₂ i 99,5%-owy tlen. Ilości należy

tak regulować, by stosunek pomiędzy etanem i tlenem wynosił 1,93 : 1. Zamiast użytego w przykładzie II elektrycznego ogrzewania z drobnym węglem albo masą kryptolową, zostaje do zapłonu mieszaniny użyte nieprzedstawione na rysunku ogrzewanie elektryczne oporowe zapomocą prętów z karborundu, które również i podczas procesu dostarcza ciepło dodatkowe dla utrzymania temperatury przy 1150°.

Czas przebywania gazu w piecu, w którym długość przestrzeni ogrzewczej wynosi 20 cm, wynosi 0,007 sek.

Po skropleniu powstałej pary wodnej wykazuje końcowy gaz rozprężenie 67%. Skład gazu jest następujący:

CO ₂	1,1
C ₂ H ₂	9,9
C _n H _m	9,1
O ₂	0,2
CO	20,2
H ₂	41,6
CH ₄	15,7
N ₂	2,2

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania węglowodorów bogatszych w węgiel z węglowodorów uboższych w węgiel przez spalanie ich z niewystarczającą do całkowitego spalania ilością tlenu, lub gazów zawierających tlen, znamienny tem, że ogrzewanie przeprowadza się przez mniej niż $\frac{1}{100}$ sekundy, przeważnie kilka tysięcznych sekundy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że część ciepła, potrzebnego do przeprowadzenia reakcji, uzyskuje się na zasadach regeneracji od podgrzanego uprzednio nośnika ciepła, wytwarzając resztę potrzebnego ciepła przez dodatek tlenu i bezpośrednio częściowe spalanie.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że gaz reakcyjny zostaje bezpośrednio po opuszczeniu najgorętszej strefy

raptownie oziębiony przez domieszanie zimnego gazu.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do gazu wylotowego dodaje się tyle tlenu, względnie mieszanin gazowych zawierających tlen, że otrzymywany gaz pozostałościowy zawiera tlenek węgla i wodór w stosunku mniej więcej 1 : 2.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się dodatkowe ogrzewanie, np. elektryczne, celem uruchomienia procesu, względnie utrzymania go w ruchu.

6. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że do

ogrzewania mieszaniny reakcyjnej zastosowane są wąskie rury lub kanały o wewnętrznym przekroju od 4 do 100 mm².

7. Urządzenie według zastrz. 6, znamiennie tem, że całkowita długość strefy ogrzewania rur lub kanałów jest przynajmniej 10 razy większa od średnicy wewnętrznego przekroju.

Franz Fischer,
Helmut Pichler,
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.

Fig. 1

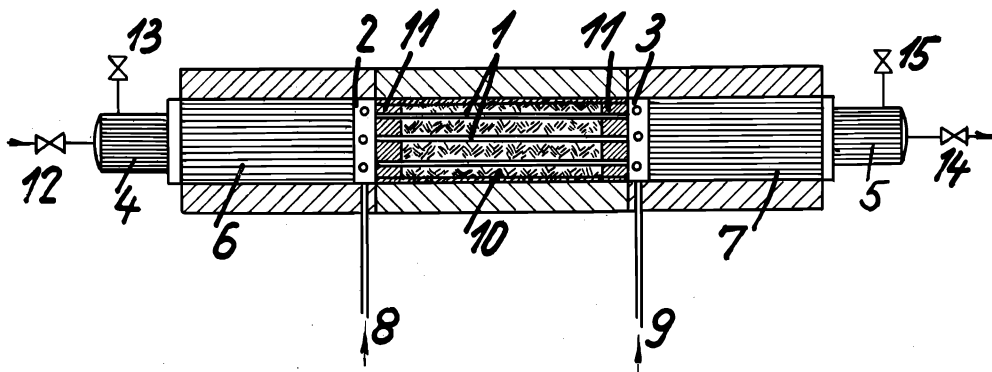


Fig. 2

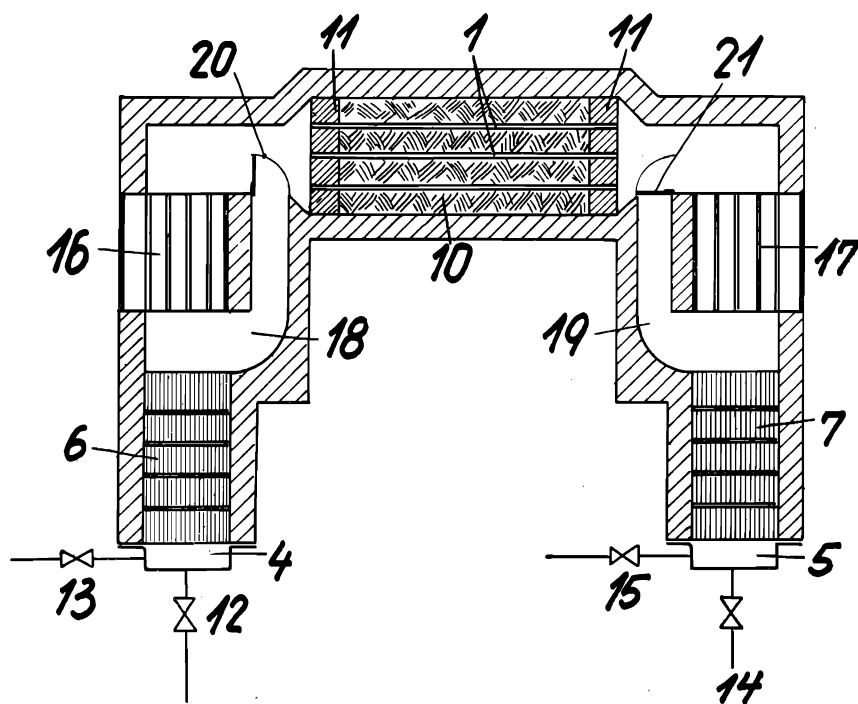


Fig. 3

