



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

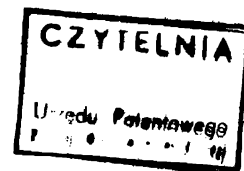
Int. Cl.³ C10G 13/24

Zgłoszono: 23.06.80 (P. 225153)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.12.81

Opis patentowy opublikowano: 28.06.1985



Twórcy wynalazku: Andrzej Szymański, Zygmunt Lisicki, Wiesław Majewski,
Józef Obłój, Andrzej Resztak

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania związków aromatycznych i nienasyconych, zwłaszcza benzenu i etylenu, z węgla i ropy naftowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania związków aromatycznych i nienasyconych zwłaszcza benzenu i etylenu z węgla i ropy naftowej, w którym węgiel lub ropę poddaje się krótkotrwałemu działaniu plazmy wodorowej.

Znane są sposoby otrzymywania związków nienasyconych i aromatycznych zwłaszcza etylenu, acetyleny, benzenu, toluenu i ksylenów z ropy naftowej i węgla głównie kamiennego. Z ropy naftowej związki tego typu otrzymuje się w procesach termiczno-katalitycznych jak: piroliza, kraking, reforming. Z węgla znaną metodą otrzymywania acetyleny jest metoda karbidowa, a źródłem węglowodorów aromatycznych są smoły tworzące się w procesach odgazowania węgla. Wydzielanie węglowodorów aromatycznych ze smół koksowniczych jest podstawą dzisiejszej koksochemii, ale wydajności tych związków w przeliczeniu na węgiel są rzędu 1-3% wagowych. Wydajności związków nienasyconych i aromatycznych z ropy naftowej są wyższe, ale według znanych sposobów mogą być przerabiane tylko wybrane lżejsze frakcje ropy pozbawione zanieczyszczeń związkami siarki, wodoru, asfaltenów itp.

Znacznie większe wydajności węglowodorów aromatycznych i nienasyconych z węgla otrzymać można stosując proces wysokociśnieniowego uwodorniania połączonego z termiczną destrukcją substancji organicznej z węgla prowadzonego w temp. 900-1100 K. W tym sposobie wymagana jest duża szybkość ogrzewania węgla (rzędu kilkuset do tysięcy stopni na sek.), a następnie szybkie oziębienie produktów reakcji. Otrzymuje się około 8-10% wagowych benzenu. Podstawową wadą metody jest konieczność prowadzenia procesu pod wysokim bliskim 101 MPa ciśnieniem wodoru.

W znanych procesach chemicznych prowadzonych w strumieniu plazmy w wyniku pirolizy plazmowej węgla otrzymuje się produkty gazowe takie jak: acetylen, metan, etylen. Proces prowadzi się w temperaturach 3000-6000 K, a niejednokrotnie substrat węglowy wprowadza się do przestrzeni elektrodowej palnika plazmowego, gdzie temperatury mogą przekraczać wartość 10000 K.

Dla uzyskania dużych wydajności acetyleny w procesach tych czas reakcji wynosi ok. 10^{-4} - 10^{-3} s, a następnie produkty są schładzane z szybkością 10^6 K/s. Obok produktów gazowych

powstają w śladowych ilościach substancje smoliste stanowiące balast zakłócający proces technologiczny.

Nieoczekiwanie okazało się, że poprzez zmianę warunków termicznych w metodzie plazmowej i zastosowanie złoża stałego można bezpośrednio z węgla lub węgla i ropy naftowej lub produktów jej przerobu uzyskać węglowodory aromatyczne i proste węglowodory nienasycone.

Istota wynalazku polega na wprowadzeniu rozdrobnionego węgla ewentualnie zmieszanego z ropą naftową lub produktami jej przerobu do strumienia aktywnego wodoru w temperaturze nie przekraczającej 2500 K, a następnie schłodzeniu produktów reakcji w nieruchomym złożu węglowym.

Strumień aktywnego wodoru uzyskuje się w wyniku generacji plazmy wodorowej w elektrodowym palniku plazmowym, a następnie szybkim ochłodzeniu go w przeponowym wymienniku ciepła do temperatury nie przekraczającej 2500 K. Czas chłodzenia wodoru nie powinien przekraczać 10^{-5} s, zatem jest krótszy od czasu rekombinacji wodoru atomowego. Dzięki temu w przestrzeni reakcyjnej stężenie aktywnego wodoru może przekraczać wartości równowagowe. Obecność aktywnego wodoru umożliwia powstawanie z wysoką wydajnością związków aromatycznych.

Wprowadzenie do strumienia aktywnego wodoru mieszaniny węgla i ropy naftowej lub produktów jej przerobu, a następnie schłodzenie produktów reakcji stałym złożem węglowym umożliwia uzyskanie obok związków aromatycznych znacznych ilości prostych węglowodorów nienasyconych.

Przykład I. Węgiel kamienny klasy 32 o zawartości 55% węgla pierwiastkowego, 28% części lotnych i 22% zawartości popiołu wysuszono w temperaturze 105°C, a następnie rozdrobniono w młynie udarowym. Z węgla tego wybrano frakcje o ziarnie poniżej 0,06 mm. Przygotowaną frakcję poddano ponownemu suszeniu w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 20 mm Hg w temperaturze 105°C przez okres 4 godzin. Po wysuszeniu węgiel przechowywano w eksykatorze nad KOH. Z tego samego węgla klasy 32 wybrano frakcje o uziarnieniu 1,2–2 mm i w podobny sposób wysuszono. Strumień plazmy wodorowej generowano w elektrodowym palniku z magnetyczną stabilizacją wyładowania elektrycznego.

Strumień plazmy wodorowej schłodzono w wymienniku rurowym chłodzonym wodą o długości 50 mm. Do uzyskanego w ten sposób strumienia aktywnego wodoru wprowadzono do komory mieszania podajnikiem mechanicznym pył węglowy (frakcja o uziarnieniu 0,06 mm). Reagenty schłodzone były w rurze wypełnionej stałym złożem węglowym o uziarnieniu 1,2–2 mm w ilości 500 g, chłodzonej przeponowo wodą. Produkty reakcji po opuszczeniu złoża przepuszczono przez kolumnę adsorpcyjną wypełnioną węglem aktywnym w celu wydzielenia benzenu. Gazy poreakcyjne opuszczające kolumnę zawierały acetylen i metan. Dla mocy wyładowania około 20 kW, usypu pyłu węglowego około 13 g/min. po 11 minutach trwania doświadczenia uzyskano około 6 g benzenu co stanowi około 8% przereagowania węgla pierwiastkowego oraz 141 metanu i 4,51 acetyleny.

Przykład II. Węgiel z przykładu I zmieszano z ropą naftową. Mieszaninę o składzie wagowym 75% węgla kamiennego, 25% — ropy naftowej wprowadzono do reaktora. Po 10 minutach pracy w warunkach: moc wyładowania około 20 kW, wydatek substratu 12 g/min., przepływ wodoru przez generator plazmy około 3 m³/h, temperatura złoża węglowego 1100 K uzyskano 81 C₂H₂, 71 C₂H₄ i 4 g benzenu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania związków aromatycznych i nienasyconych, zwłaszcza benzenu i etylenu, z węgla i ropy naftowej, **znamienny tym**, że rozdrobniony węgiel lub ropę naftową i węgiel poddaje się oddziaływaniu strumienia aktywnego wodoru otrzymanego przez generację plazmy wodorowej w elektrodowym palniku i następnie ochłodzonego do temperatury 2500 K w czasie nie przekraczającym 10^{-5} s, przy czym proces prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 2500 K a produkty reakcji schładza się w stałym złożu węglowym.