

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89 788

Patent dodatkowy
do patentu —————

Zgłoszono: 07.07.73 (P. 163923)

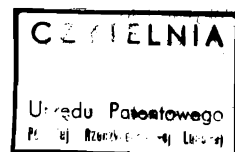
Pierwszeństwo: —————

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.74

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1977

MKP C07c 11/24
C07c 3/44

Int. Cl.² C07C 11/24
C07C 3/44



Twórcy wynalazku: Mieczysław Seweryniak, Tadeusz Białas, Józef Głowiński,
Stanisław Koczwar, Adam Gurgul, Tadeusz Słonka

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. Feliksa Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

Sposób otrzymywania acetylenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania acetylenu w procesie wysokotemperaturowego, niepełnego spalania gazu ziemnego z zastosowaniem dwustopniowego gaszenia płomienia.

W procesie tym gaz ziemny i tlen, podgrzane wstępnie do temperatury 500–650°C, wprowadza się po uprzednim zmieszaniu w odpowiednim stosunku do komory reakcyjnej palnika krakingowego. W komorze reakcyjnej otrzymuje się płomień o temperaturze 1500–1700°C, w którym niespalony metan ulega pirolizie do acetylenu i wodoru. W celu przeciwdziałania rozkładowi wytworzonego acetylenu, gwałtownie obniża się na odpowiednim poziomie komory temperaturę gazów poreakcyjnych do 80–200°C przy użyciu wody lub wysokowrzących węglowodorów. Operację tę nazywa się gaszeniem płomienia i przeprowadza niekiedy w dwóch stopniach. Głównymi składnikami gazu pokrakingowego, oprócz acetylenu i wodoru, są tlenek węgla oraz w niewielkich ilościach etylen, homologi acetyleny, węglowodory aromatyczne, stałe cząstki węgla w postaci sadzy, nieprzereagowany metan i tlen. Z gazu pokrakingowego, po wymyciu sadzy i innych ubocznych produktów organicznych, wydziela się zwykle acetylen, usuwa dwutlenek węgla, a pozostałą mieszaninę gazów kieruje się do niskotemperaturowego rozfrakcjonowania, w wyniku którego otrzymuje się gaz do syntezy amoniaku. Jakkolwiek więc proces wysokotemperaturowego, niepełnego spalania gazu ziemnego w rozpatrywanym przypadku ma na celu otrzymanie oprócz acetyleny także gazu do syntezy, to jednak za główny wytwór uważany jest zwykle acetylen i proces prowadzi się pod kątem jak największego uzysku acetyleny.

Stosuje się więc, jak to opisano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 945 074 możliwie wysokie (do 900°C) temperatury wstępnego podgrzania gazu ziemnego i tlenu. Temperatury te są jednak ograniczone termiczną stabilnością węglowodorów, występujących w gazie ziemnym. Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 246 957 i ZSRR nr 167 863 stosuje się do gazu ziemnego, przed jego zmieszaniem z tlenem, dodatek wodoru w ilości 15–40% objętościowych. Zgodnie z opisem patentowym Wielkiej Brytanii nr 932 429 i Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 244 765 gaszenie płomienia prowadzi się wielostopniowo, przy czym na I-szy stopień używa się lekkich frakcji ropy naftowej, a według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 242 224 węglowodorów zawierających dwa lub więcej atomów węgla w cząsteczce.

Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu nowego środka gaszenia płomienia. Mianowicie w pierwszym stopniu gaszenia stosuje się mieszaninę gazów zawierającą obok węglowodorów wyższych od C_1 metan i wodór. Korzystnie, gdy mieszaniną tą jest mieszanina uzyskana z niskotemperaturowego rozfrakcjonowania gazu pokrakingowego przy jego przerobie na mieszaninę syntezową do syntezy amoniaku. Mieszaninę tę odbiera się jako frakcję odpadową w temperaturze od $-150^{\circ}C$ do $-170^{\circ}C$, korzystnie w temperaturze minus $160^{\circ}C$ pod ciśnieniem 12–24 atm i uzupełnia w miarę potrzeby odpowiednią ilością wodoru. Zawiera ona głównie (w procentach objętościowych): 10–55% C_2H_4 , 5–20% C_2H_6 , 7–34% CH_4 i 0,5–40% H_2 .

Zawarty w mieszaninie gaszącej etylen ulega w trakcie gaszenia bezpośrednio, a metan w kolejnych cyklicznych nawrotach pośrednio poprzez etan i etylen, przemianie do acetylenu i wodoru. Dzięki temu wzrasta sumaryczny stopień przereagowania metanu do acetylenu przy tym samym zużyciu energii. Przemianie wprowadzonych w mieszaninie gaszącej węglowodorów do acetylenu sprzyja obecność w niej wodoru dzięki dużemu ciepłu jego reakcji z tlenem. Ponadto wodór przeciwdziała reakcjom konwersji acetylenu z parą wodną i dwutlenkiem węgla, zmniejsza ilość homologów acetylenu, ilość sadzy oraz powoduje obniżenie tlenu w gazie poreakcyjnym.

Zgodnie z wynalazkiem do gaszenia płomienia stosuje się też opisaną mieszaninę uzupełnioną dodatkiem propanu i butanu. Zawiera ona wtedy głównie (w procentach objętościowych): 10–45% C_2H_4 , 5–15% C_2H_6 , 7–30% CH_4 , 0,5–40% H_2 , 5–15% C_3H_8 , 10–30% C_4H_{10} . Mieszaninę gaszącą stosuje się w ilości 10–35 Nm^3 na 1000 Nm^3 gazu ziemnego wprowadzanego do procesu.

Sposób według wynalazku pozwala wykorzystać główny strumień doprowadzanego do palnika krakingowego metanu, a także nieprzereagowany metan z gazów poreakcyjnych jako źródło etylenu, etanu, wodoru i pośrednio jako źródło zwiększenia uzysku acetylenu i wodoru w gazie poreakcyjnym. Osiąga się zwiększenie zawartości w gazie poreakcyjnym acetylenu o 0,3–1,4%, a wodoru o 1,0–2,2% objętościowych. Dodatkową zaletą sposobu jest zmniejszenie w gazie poreakcyjnym zawartości tlenu nieprzereagowanego oraz lepsze wykorzystanie ciepła procesu. Realizacja sposobu wymaga minimalnych nakładów inwestycyjnych.

Sposób według wynalazku objaśniono bliżej w przykładzie wykonania, powołując się na schemat instalacji przedstawiony na rysunku.

Gaz ziemny, podgrzany w podgrzewaczu 1 oraz tlen podgrzany w podgrzewaczu 2, zmieszano ze sobą w mieszalniku 3 w znanym stosunku, kieruje się przewodem 4 przez płytę palnikową 5 palnika krakingowego do komory reakcyjnej 6, w której następuje niepełne spalanie gazu ziemnego. W komorze reakcyjnej 6 realizuje się też pierwszy stopień gaszenia płomienia. W tym celu wprowadza się do niej w sposób ciągły na 1000 Nm^3 gazu ziemnego używanego do procesu 27 Nm^3 mieszaniny gazów wykroplonej w aparacie niskotemperaturowego rozfrakcjonowania gazu pokrakingowego, odparowanej, uzupełnionej wodorem, zawierającej w procentach objętościowych: 25% CH_4 , 40,5% C_2H_4 , 13% C_2H_6 , 20% H_2 . W drugim stopniu 7 płomień jest gaszony wodą, a gazy poreakcyjne zawierające acetylen, wodór, tlenek węgla, dwutlenek węgla, etylen, etan, nieprzereagowany metan i tlen, sadzę, homologi acetylenu opuszczają palnik króćcem 8 i kierowane są do oczyszczania. Sadzę i homologi acetylenu odbiera się w aparacie 9, acetylen zostaje zaabsorbowany w selektywnym rozpuszczalniku w aparacie 10, a następnie kierowany jest do desorpcji i końcowego oczyszczania. W aparacie 11 gaz poreakcyjny oczyszczony jest od dwutlenku węgla i pary wodnej, następnie poddawany procesowi niskotemperaturowego rozfrakcjonowania. W aparacie 12 uzyskuje się stechiometryczną mieszaninę do syntezy amoniaku, zaś w aparacie 13 wykrapla się i magazynuje ciekłą mieszaninę gazów, którą w aparacie 14 odparowuje się i po uzupełnieniu wodorem ze zbiornika 15 do wymienionych wyżej zawartości składników, kieruje się przewodem 16 wyposażonym w urządzenie kontrolno-pomiarowe 17 na pierwszy stopień gaszenia płomienia.

Identycznie, jak w sposób opisany wyżej postępuje się w drugim wariantcie, wprowadzając do wykroplonej w aparacie 13 mieszaniny gazów dodatek ciekłego propanu i butanu ze zbiornika 18. W tym wypadku po odparowaniu mieszaniny i uzupełnieniu wodorem na pierwszy stopień gaszenia płomienia wprowadza się mieszaninę gazów zawierającą w procentach objętościowych: 22% CH_4 , 22,4% C_2H_4 , 8% C_2H_6 , 21% H_2 , 7% C_3H_8 i 19% C_4H_{10} .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania acetylenu przez wysokotemperaturowe, niepełne spalanie gazu ziemnego, przy dwustopniowym gaszeniu płomienia, z zastosowaniem w pierwszym stopniu mieszaniny węglowodorów wyższych od C_1 , z n a m i e n n y t y m, że w pierwszym stopniu gaszenia stosuje się mieszaninę gazów zawierającą obok węglowodorów wyższych od C_1 metan i wodór.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę uzyskaną w temperaturze od -150°C do -170°C , korzystnie w temperaturze -160°C , pod ciśnieniem 12–24 atn, stanowiącą frakcję z niskotemperaturowego rozfrakcjonowania gazu pokrakingowego przy jego przerobie na mieszaninę do syntezy amoniaku, uzupełnioną w miarę potrzeby wodorem, zawierającą głównie etylen, etan, metan i wodór.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę, zawierającą głównie, w procentach objętościowych 10–55% C_2H_4 , 5–20% C_2H_6 , 7–34% CH_4 i 0,5–40% H_2 .

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę, zawierającą obok etylenu, etanu, metanu i wodoru dodatek propanu i butanu.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę, zawierającą głównie w procentach objętościowych, 10–45% C_2H_4 , 5–15% C_2H_6 , 7–30% CH_4 , 0,5–40% H_2 , 5–15% C_3H_8 i 10–30% C_4H_{10} .

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę gaszącą stosuje się w ilości 10–35 Nm^3 , zwłaszcza 27 Nm^3 na 1000 Nm^3 wprowadzanego do procesu gazu ziemnego.

