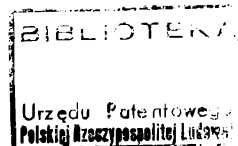


Warszawa, 3 marca 1934 r.

CO7c 3/44

2

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19434.

Kl. 12 o, 1/03.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
(Oberhausen-Holtien, Niemcy).

Sposób przetwarzania węglowodorów alifatycznych, przedewszystkiem metanu, w związku aromatyczne.

Zgłoszono 11 lutego 1931 r.

Udzielono 19 grudnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 26 lutego 1930 r. dla zastrz. 10, 11; 5 lipca 1930 r. dla zastrz. 1, 7÷9 (Niemcy).

Wielokrotnie próbowano przetwarzać gazowe węglowodory alifatyczne, występujące w technice w bardzo wielkich ilościach, w związki, praktycznie łatwo dające się zużytkować. Trudność przemiany polega na tem, że przy stosowaniu wysokich temperatur tworzą się związki różnego rodzaju, które znowu mogą reagować ze sobą, tworząc niepożądane produkty. Związki te tworzą się w różnej ilości, zależnie od zastosowanej temperatury lub czasu ogrzewania. Podczas gdy do rozszczepienia węglowodoru wyjściowego, które przebiega ze znacznem pochłanianiem ciepła, potrzeba bardzo wysokich temperatur, dalsza przemiana zachodzi często przy silnem wydzielaniu się ciepła. Osiągnięcie dużej wydajności pewnych określonych związków

połączone jest z dużemi trudnościami, gdy reakcje rozszczepiania metanu i dalszą przeróbkę otrzymanych ciał pośrednich przeprowadza się jednocześnie obok siebie, w tej samej przestrzeni.

Szczególnie szkodliwy jest fakt, że ciała, powstające przy rozszczepieniu węglowodorów alifatycznych, mają wyraźną skłonność do rozpadu na węgiel i wodór, a więc produkty o mniejszej wartości technicznej, niż węglowodory. Poza tem należy unikać wydzielania się węgla, powodującego lokalne przegrzanie, gdyż nawet małe ilości oddzielonego węgla, działając katalitycznie, wywołać mogą niepożądany przebieg reakcji.

Stwierdzono, że przetwarzanie węglowodorów alifatycznych, nasyconych i niena-

syconych, w wartościowe związki aromatyczne może być wykonane, gdy rozszczepienie węglowodoru wyjściowego i dalszą przeróbkę związków pośrednich prowadzić w dwóch różnych fazach. Przez oddzielenie obu reakcji, które mają różne zapotrzebowanie cieplne, można uniknąć uszkodzenia powstających rdzeni związków pośrednich. Przez znane już krótkotrwałe ogrzewanie osiąga się w pierwszej fazie daleko idące rozszczepienie węglowodorów wyjściowych. Powstała przytem mieszanina gazowa zostaje następnie przy znacznie niższych temperaturach poddana reakcji kondensacji. W drugiej fazie, która po większej części przebiega ze znacznym wydzielaniem ciepła, ma miejsce chłodzenie zapomocą odpowiedniego sposobu. Ponieważ związki pożądane po większej części dają się oddzielić już przez zwykłe oziębianie albo zapomocą zwykłych metod kondensacyjnych, mogą one być łatwo wydobyte z mieszaniny reakcyjnej. Usunięcie ich może także mieć miejsce zapomocą absorpcji odpowiednimi cieczami. Węglowodory wyjściowe albo inne węglowodory, zawarte jeszcze w reszcie gazowej, których dalsza przeróbka na produkty pożądane wydaje się celowa, mogą być prowadzone w obiegu kołowym. Ponieważ przy rozszczepianiu węglowodorów wyjściowych w wielu wypadkach tworzą się duże ilości wodoru, celowe jest uwalniać od domieszki wodoru resztę gazową w większym lub mniejszym stopniu. Do tego mogą być użyte zwykłe metody, albo silne oziębianie, albo usuwanie zapomocą reakcyj chemicznych, np. uwodorniania.

Sposób według wynalazku ma przede wszystkim zastosowanie do metanu w stanie czystym lub rozcieńczonym, jaki występuje przy najrozmaitszych procesach technicznych. Mogą pozatem znaleźć zastosowanie i mieszaniny metanu z jego homologami, etylenem, lub innymi domieszkami, jak wodór, azot.

Ogrzanie użytych gazów w pierwszym

stopniu może być uskutecznione przez spalanie gazu albo przez ogrzewanie elektryczne, przyczem węglowódor lub powietrze albo oba te gazy mogą być przedtem podgrzane regeneratywnie albo rekuperatywnie. Przy ogrzewaniu gazowem poleca się stosowanie do spalania gazów grzejnych tlenu albo gazów bogatych w tlen zamiast powietrza. W ten sposób mogą być szybciej osiągnięte wysokie temperatury. Mogą być dalej użyte zwykłe środki przenoszenia ciepła i zaoszczędzenie ciepła przy przeprowadzaniu zarówno pierwszego, jak i drugiego stopnia sposobu. Przy stosowaniu ogrzewania gazowego w pierwszym stopniu reakcji jest wskazane, zwłaszcza w takich przypadkach, w których reakcja przebiega pod zmniejszonym ciśnieniem, stosować ogrzewanie także pod zmniejszonym ciśnieniem. Przez to uniknie się szkodliwych przepływów gazu. Ciśnienie można obniżyć do $\frac{1}{10}$ atm albo nawet poniżej. Przestrzenie reakcyjna i grzejna mogą być w dowolny sposób umieszczone obok siebie. Zarówno przy odprowadzaniu gazu reakcyjnego, jak i gazu grzejnego ciepło może być odzyskane zpowrotem regeneratywnie albo rekuperatywnie.

Jako urządzenie do wykonania sposobu mogą być zastosowane dwuprzestrzenne wymienniki ciepła. W urządzeniach, używanych do wykonania reakcji, można stosować dowolne ciśnienie, ponieważ w przestrzeniach do ogrzewania i reakcji jest utrzymane w przybliżeniu jednakowe ciśnienie, mniejsze od atmosferycznego. W niektórych wypadkach jest wskazane utrzymywanie w komorze reakcyjnej wyższego ciśnienia, niż w komorze grzejnej. W ten sposób zapobiega się zmieszaniu gazu reakcyjnego z gazem grzejnym, podczas gdy ewentualne przepływy gazu reakcyjnego nie mają praktycznego znaczenia dla wydajności. Celowo zostaje stosowana samoczynna regulacja ciśnienia w obu przestrzeniach. Najstosowniejszym dla ścian rozdzielczych

komory okazał się budulec z ogniotrwałego materiału ceramicznego. Przepuszczalność jego dla gazu, która występuje po dłuższym użyciu w wysokich temperaturach, nie jest szkodliwa, gdyż w obu przestrzeniach panuje w przybliżeniu jednakowe ciśnienie. Szczególnie celowe okazało się wykonanie spalania w obecności ciał, działających katalitycznie.

Fig. 1 przedstawia aparaturę do wykonania pierwszego stopnia reakcji, t. j. rozszczepienia węglowodorów wyjściowych na związki pośrednie. Nadaje się ona zwłaszcza do przetwarzania metanu i mieszanin gazowych, zawierających metan, w acetylen, względnie mieszaniny, zawierające acetylen.

W przedstawionym urządzeniu ma miejsce magazynowanie ciepła, zawartego zarówno w uchodzących gazach palnych, jak i w uchodzących traktowanych mieszaninach reakcyjnych. Blok 4, zaopatrzony w otwory poprzeczne i podłużne, służy jako przestrzeń reakcyjna. Przez otwory podłużne wchodzi gaz reakcyjny, podczas gdy otwory poprzeczne, przedstawione przerywanymi liniami, przyjmują gaz grzejny. Do otworów podłużnych bloku przyłączony jest z każdej strony regenerator 8, podczas gdy ciepło gazów spalinowych, uchodzących z komory paleniskowej 5, chwyta jest w regeneratorach 9.

Wskazane urządzenie posiada prócz tego przewód odprowadzający 1 do gazu palnego, urządzonego na ruch zmienny. Do zmiany kierunku służą kurki przestawiane 2, przeznaczone do odciągania gazu spalinowego i doprowadzania powietrza, jak również kurki przestawiane 3, służące do odciągania i doprowadzania gazu reakcyjnego. Dalej aparatura posiada urządzenie 10 do nastawiania ciśnienia w komorze paleniskowej, jak również urządzenie 11 do nastawiania ciśnienia w przestrzeni reakcyjnej. 12 oznacza maszynę ssącą na gaz spalinowy, a 13 — maszynę ssącą na gaz

reakcyjny. 14 jest to wylot dla gazu reakcyjnego, 15 — wylot dla gazu spalinowego.

Aparatura zostaje uruchomiana w następujący sposób. Po odpowiednim nastawieniu kurków 2 wpuszcza się powietrze przez przewód 10 i przynależny doń regenerator 9 do komory paleniskowej 5, podczas gdy jednocześnie potrzebne ilości gazu palnego zostają wprowadzone przez przewód 1 do przestrzeni paleniskowej 5. Spalanie gazu odbywa się w wydrążeniach poprzecznych bloku reakcyjnego, przyczem potrzebne do reakcji ciepło przenosi się na gazy reakcyjne, przepływające przez otwory podłużne. Spaliny, uchodzące z otworów poprzecznych, wstępują po przejściu drugiej części komory palnej, do przeciwległego regeneratora, z którego zostają z aparatury usunięte zapomocą pompy ssącej.

Jednocześnie gaz reakcyjny, po odpowiednim ustawieniu kurków 3, zostaje przez jeden z kurków 3 i 11 prowadzony do przynależnego regeneratora 8. Z tego regeneratora przechodzi on do otworów podłużnych bloku 4, w których zachodzi reakcja, zużywająca ciepło gazów palnych. Ciepło uchodzącego gazu reakcyjnego zostaje zmagazynowane w przeciwległym regeneratorze 8. Gaz reakcyjny zostaje usunięty zapomocą maszyny ssącej 13.

Kierunek gazu palnego i gazu reakcyjnego może być dowolnie zmieniany. Zmiana może być uskuteczniiona po przyjęciu przez regeneratory dostatecznej ilości ciepła. Zmiana kierunku dla gazu reakcyjnego i zmiana dla gazu palnego mogą być przedsięwzięte jednocześnie albo też w różnych czasach i w różnych okresach.

W danym przykładzie gaz palny zostaje wprowadzony przez przewód 1, a powietrze — przez przewód 10. Wprowadzanie gazu może też być uskuteczniane przez 10, a powietrze — przez 1. Następnie regeneratory 9 przy celowym podziale mogą być jednocześnie użyte do ogrzania powietrza i gazu palnego, przyczem dalsze ilości gazu

palnego albo powietrza mogą być wprowadzone przez 1. W tym ostatnim przypadku można także zaniechać dodatkowego doprowadzenia powietrza lub gazu palnego przez 1.

Wskazane jest zużycie ciepła gazu reakcyjnego do wytwarzania pary. Można też zastosować ciepło mieszaniny gazowej, otrzymanej w pierwszym stopniu, do utrzymania temperatur w drugim stopniu reakcji. Przeprowadzanie drugiego stopnia pracy wymaga szczególnie starannego regulowania ciepła. Uskutecznia się to w ten sposób, że naprzeciw gorących ścian znajdują się ściany zimne, aby osiągnąć dostatecznie szybkie odprowadzenie nadmiaru ciepła. Przytem szczególnie celowy okazał się układ, przy którym względnie chłodne części ścian składają się z wiązek rur, które napełnia się wodą o dowolnej temperaturze, ewentualnie wodą, gotującą się pod ciśnieniem. Zamiast wody może być zastosowana każda inna odpowiednia ciecz, przytem ciecz ta stosowana być może przy wrzeniu pod zwiększonym, normalnem albo zmniejszonym ciśnieniem. Okazało się celowe dobierać temperaturę wlotowych mieszanin gazowych, które zawierają utworzone związki pośrednie, tak, żeby bez dodatkowego ogrzewania osiągnąć ciepło tworzenia się pożądaných związków w drugim stopniu przeróbki.

Dalej może być przedsięwzięte podgrzewanie gazów, wprowadzanych do reakcji, zapomocą ciepła gazów reakcyjnych z pierwszego albo drugiego stopnia pracy. W ten sposób można uskutecznić daleko idące oziębianie w dowolnem miejscu reakcji. Gazy, idące do reakcji, mogą być wyzyskane dla oziębiania drugiego stopnia reakcji. Jeśli gazy, idące z pierwszego stopnia do drugiego, są oziębiane, mogą one być także użyte do oziębiania drugiego stopnia, przytem osiągają one jednocześnie temperaturę konieczną dla reakcji. Środek ten jest szczególnie wtedy celowy, gdy stosowane

jest oziębianie gazów, wychodzących z pierwszego stopnia reakcji, ze względów technicznych, np. dla odsysania pompami.

Dla odprowadzania ciepła w drugim stopniu reakcji szczególnie celowym okazał się środek, polegający na wprowadzaniu między ściany o różnych temperaturach ciał o dobrem przewodnictwie cieplnem.

W obu stopniach reakcji mogą być dla przyspieszenia przemiany użyte katalizatory. Jeżeli w drugim stopniu reakcji między ścianami umieszczone są ciała o dobrem przewodnictwie cieplnem, to stosuje się je celowo jako nośniki dla katalizatorów.

Przeprowadzanie metanu w benzen przez zwykłe ogrzewanie jest utrudnione przez to, że przebiegające reakcje mają różne zapotrzebowanie ciepła. Przez podział sposobu na rozszczepienie metanu i kondensację utworzonych ciał pośrednich osiągnięte zostaje bardzo znaczne zwiększenie wydajności. Np. gdy metan, w stanie praktycznie czystym lub rozcieńczonym, zostaje najpierw w ciągu krótkiego czasu, np. mniej niż $\frac{1}{2}$ sekundy, ogrzany do temperatury powyżej 1100° , to metan częściowo przechodzi w acetylen. Następnie mieszanina gazowa, zawierająca acetylen, zostaje poddana przez dłuższy czas działaniu wysokich temperatur $600^{\circ} - 650^{\circ}$ z szybkim odprowadzaniem nadmiaru ciepła. Odbywa się to w ten sposób, że naprzeciw gorących ścian stoją zimniejsze. Gaz może być przytem poddany działaniu odpowiedniego katalizatora, np. tlenku glinu lub tlenku glinu z dodatkiem 10% węglanu potasu. Z mieszaniny, traktowanej w ten sposób, wytworzony benzen może być w znany sposób odciągany.

Na fig. 2 podany został przykład wykonania sposobu. W pierwszym stopniu, który na rysunku nie jest uwzględniony, tworzy się 10% acetylenu przy przepuszczaniu metanu przez ogrzaną do około 1400° rurę szerokości 2 mm. Częściowo mogą być otrzymane jeszcze wyższe wydajności. W

tem stadjum benzen nie występował w ilościach, dających się wykazać. Kondensacja acetylenu udaje się praktycznie do 100%, jeżeli pracuje się w naczyniu, w którym przeciwstawia się sobie zimne i gorące powierzchnie. Odpowiednio do tego, mieszanina gazowa, otrzymana w pierwszym stadjum reakcji, traktowana zostaje w aparaturze według fig. 2. Według tej figury rura 16 zaopatrzona jest w rurę doprowadzającą 20 i rurę odprowadzającą 21. Przez rurę 16, wykonaną np. z porcelany, przeprowadzona jest rura 17 ze stosownego materiału, np. z miedzi. Do rury tej wstępuje przez przewód doprowadzający 18 gotująca się woda, opuszczająca rurę przez przewód odprowadzający 19. Rura reakcyjna osadzona jest w bloku 22. Mieszanina, otrzymana w pierwszym stadjum, wchodzi do rury 16 przez przewód 20 przy temperaturze około 600°. Przez odpowiednią szybkość wody, przeprowadzanej przez rurę miedzianą, daje się dowolnie regulować odpływ ciepła egzotermicznej reakcji tak, że łatwo można praktycznie osiągnąć całkowitą przemianę acetylenu. Przy odpowiednim regulowaniu szybkości przemiany mieszaniny gazowej 80% acetylenu przechodzi w węglowodór aromatyczny. Ogólna wydajność dla benzenu przedstawia się przy tym dwustopniowym sposobie znacznie wyżej, niż przy jednostopniowym. Podczas, gdy według innych danych otrzymuje się 30 g benzenu na 1 m³ metanu, według sposobu dwustopniowego można osiągnąć 100 g benzenu i więcej.

Fig. 3 przedstawia przykład użycia ciał o dobrem przewodnictwie cieplnym do regulacji temperatury w drugim stadjum procesu. Przez rurę kontaktową 16 przechodzi rura chłodząca 17 z przewodem doprowadzającym gaz 18 i odprowadzającym 19. Doprowadzanie gazu reakcyjnego odbywa się przez rurę 20, odprowadzanie tego gazu — przez rurę 21. Wypełniacze do odprowadzania nadmiaru ciepła reakcji są ozna-

zione przez 23; 22 przedstawia urządzenie grzejne. Oziębianie może być wykonane przez przeprowadzanie gazu albo wysokowrzącej cieczy, np. wody pod wysokim ciśnieniem. Ciała, służące od odprowadzania ciepła, mogą być wykonane z materiałów, zwykle do tego celu używanych.

Przemiana nasyconych i nienasyconych węglowodorów alifatycznych w węglowodory aromatyczne daje się osiągnąć przez dowolną regulację wysokości i czasu trwania ogrzewania. W ogólności zaleca się przy skróceniu działania podwyższanie temperatury. Np. z gazu o wysokiej zawartości metanu przy 1320° i 50 mm ciśnienia w 0,05 sekundy uzyskuje się acetylenu 10%. Jeżeli przemiana metanu zostaje prowadzona przy 1390° w jednakowych poza tem warunkach, to tę samą wydajność acetylenu otrzymuje się już w ciągu 0,012 sek.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przetwarzania węglowodorów alifatycznych, przeważnie metanu, albo zawierających je mieszanin w związki aromatyczne, znamienny tem, że węglowodory wyjściowe zostają najpierw przeprowadzone w znany sposób przez ogrzewanie przy dowolnych ciśnieniach do temperatur powyżej 1100° w związki nienasycone, przeważnie acetylen, poczem w drugiej fazie przeprowadza się kondensację wytworzonych produktów pośrednich, ewentualnie z zastosowaniem katalizatorów, przy szybkim chłodzeniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że mieszaniny gazowe, zawierające produkty pośrednie, zostają po wyjściu z pierwszej fazy ochłodzone do takiej temperatury, by bez dodatkowego ogrzewania przebiegała reakcja w drugiej fazie.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że w mieszaninach gazowych, wychodzących z pierwszej fazy, przeprowadza się koncentrację składników gazowych, podlegających przemianie w drugiej fazie.

4. Sposób według zastrz. 1 ÷ 3, znamieny tem, że przy użyciu ogrzewania gazowego w pierwszym stadjum reakcji reakcję w wysokich temperaturach prowadzi się przy ciśnieniu niższym od atmosferycznego, przyczem ogrzewanie przestrzeni reakcyjnych przez spalanie gazów w komorach przylegających zostaje uskuteczniane przy tem samem ciśnieniu, co w przestrzeniach reakcyjnych.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienne tem, że w obu przestrzeniach stosuje się ciśnienie $\frac{1}{10}$ atm albo niższe.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamieny tem, że w przestrzeni reakcyjnej utrzymuje się nieco wyższe ciśnienie, niż w przestrzeni grzejnej.

7. Sposób według zastrz. 4 ÷ 6, znamieny tem, że spalanie wykonywa się w obecności katalitycznie działających materiałów.

8. Urządzenie do wykonania sposobu według zastrz. 1 ÷ 7, znamienne tem, że użyte w drugim stadjum reakcji zimniejsze

części ścian składają się z wiązek rur, przez które przepuszczana zostaje woda o dowolnej temperaturze, ewentualnie woda wrząca pod ciśnieniem.

9. Urządzenie według zastrz. 8, znamienne tem, że użyte w drugim stadjum reakcji zimniejsze części ścian składają się z wiązek rur, przez które przepuszczana jest ciecz, mająca odpowiedni punkt wrzenia.

10. Urządzenie według zastrz. 8 i 9, znamienne tem, że między ścianami o różnej temperaturze osadzone są ciała o dobrem przewodnictwie cieplnem.

11. Urządzenie według zastrz. 10, znamienne tem, że na ciałach o dobrem przewodnictwie cieplnem osadzone są masy katalityczne.

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.

Fig. 1.

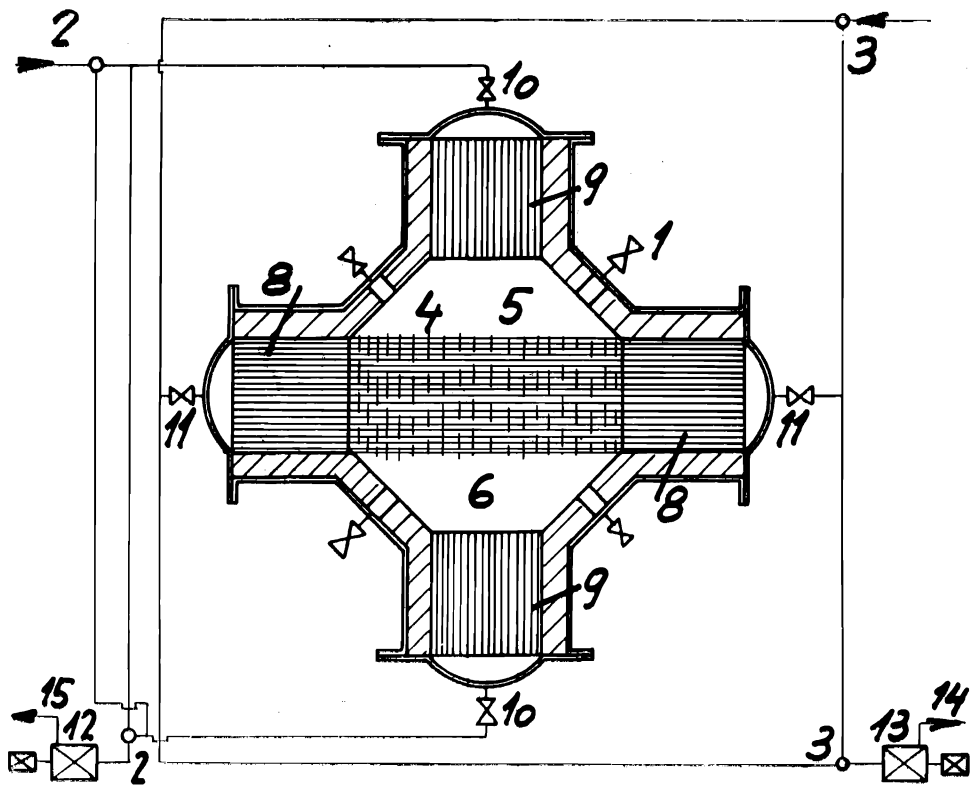


Fig. 2

