



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

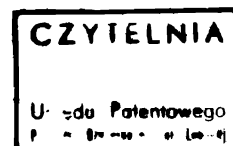
Int. Cl.³ C01B 3/36

Zgłoszono: 17.06.80 (P. 225060)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.81

Opis patentowy opublikowano: 28.06.1985



Twórcy wynalazku: Józef Głowiński, Mieczysław Seweryniak, Jerzy Stocki,
Jan Kossoń, Wiesław Sosnowski, Kazimierz Lewandowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław;
Zakłady Azotowe,
Tarnów (Polska)

**Sposób wytwarzania węglowodorów nienasyconych
zwłaszcza acetyleny i gazów syntezowych
metodą pirolizy utleniającej**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania węglowodorów nienasyconych zwłaszcza acetyleny i gazów syntezowych metodą pirolizy utleniającej węglowodorów nasyconych w mieszaninie z tlenem oraz produktami spalania pomocniczego paliwa i pomocniczego utleniacza.

Określenie „pomocniczy utleniacz” obejmuje tlen lub powietrze wzbogacone w tlen, zaś określenie „pomocnicze paliwo” dotyczy paliwa do wytwarzania płomienia pilotującego w znanym sposobie wytwarzania acetyleny i gazów syntezowych metodą pirolizy utleniającej.

Znany sposób wytwarzania acetyleny i gazów syntezowych metodą pirolizy utleniającej polega na wysokotemperaturowym niepełnym spalaniu mieszaniny gazu i tlenu. W procesie tym gaz ziemny i tlen, podgrzany wstępnie do temperatury co najmniej 700 K, wprowadza się, po uprzednim zmieszaniu w stosunku molowym 1,5–2,1 poprzez płytę palnikową do komory reakcyjnej palnika krakingowego. W komorze reakcyjnej otrzymuje się płomień o temperaturze 1800–2000 K, w którym niespalony metan ulega pirolizie do acetyleny i wodoru. W celu przeciwdziałania rozkładowi i polimeryzacji wytworzonego acetyleny, gwałtownie obniża się na odpowiednim poziomie komory reakcyjnej, temperaturę gazów poreakcyjnych do 350–450 K. Głównymi składnikami schłodzonego gazu poreakcyjnego są acetylen, wodór, tlenki węgla, a ponadto homologii acetyleny, stałe cząstki węgla w postaci sadzy i węglowodory aromatyczne. Z gazu pokrakingowego, po wymyciu sadzy i ubocznych postaci węgla oraz innych produktów organicznych, wydziela się acetylen, usuwa dwutlenek węgla, a pozostałą mieszaninę gazów kieruje do niskotemperaturowego rozfrakcjonowania, w wyniku którego otrzymuje się gaz syntezowy. Optymalne warunki do przeprowadzenia pirolizy metanu do acetyleny tą metodą spełnione są, gdy gaz ziemny i tlen jest wstępnie ogrzany do temperatury 1200 K, zaś temperatura płomienia wynosi 1800–2000 K.

Niedogodnością opisanej metody jest występowanie niepożądanych przedzapłonów mieszaniny reakcyjnej, cofanie płomienia do przestrzeni mieszania mediów oraz jego zrywanie w komorze krakingowej.

W celu stabilizacji płomienia często wprowadza się dodatkową ilość tlenu bezpośrednio do komory krakingowej. Według opisów patentowych RFN nr 1 127 887 i 1 149 351 oraz opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 246 957 stosuje się płomienie pilotujące zasilane mieszaniną palną składającą się z paliwa pomocniczego i utleniacza pomocniczego, zlokalizowane przed lub bezpośrednio w komorze reakcyjnej. Powstające spaliny mają kontakt z napływającą mieszaniną do pirolizy utleniającej i inicjują lokalnie jej zapłon przez podgrzanie do wysokiej temperatury gazu w najbliższym otoczeniu.

Niedogodnością tej metody są szczególne wymagania odnośnie podgrzewania mieszaniny, zastosowanie zaś płomieni pilotowych komplikuje konstrukcję reaktora, obniża żywotność elementów komory reakcyjnej i wywołuje powstanie stref reakcji o niewłaściwej temperaturze.

Z polskiego opisu patentowego nr 99 672 znany jest sposób wytwarzania gazu zawierającego wodór, tlenek węgla i lekkie węglowodory na drodze częściowego utleniania i termicznego krakowania paliwa zawierającego oleje mineralne lub frakcje olejowe, olej bitumiczny, olej smołowy lub olej łupkowy. Sposób według powyższego opisu patentowego umożliwia otrzymywanie gazu opałowego, z którego można wyodrębnić gaz syntezowy i nasycone węglowodory gazowe oraz ciekłe. Otrzymywanie węglowodorów nienasyconych a zwłaszcza acetylenu tym sposobem nie jest jednak możliwe ze względu na rodzaj surowców, którymi są ciężkie węglowodory zawarte w olejach różnego typu.

Sposób według wynalazku dotyczy procesu pirolizy utleniającej metanu lub mieszaniny węglowodorów nasyconych o ilości atomów węgla w łańcuchu od 1 do 5, z tlenem oraz produktami spalania pomocniczego paliwa i pomocniczego utleniacza.

Istota wynalazku polega na tym, że pirolizie utleniającej poddawana jest jednorodna mieszanina składająca się z węglowodorów nasyconych, tlenu oraz produktów spalania otrzymanych z pomocniczego utleniacza i pomocniczego paliwa. Jako pomocnicze paliwo, dla zainicjowania procesu pirolizy, stosuje się gaz ziemny, korzystnie metan, a w ciągu trwania procesu wyodrębnione frakcje odpadowe pochodzące z niskotemperaturowego rozfrakcjonowania gazu pokrakingowe z tego samego procesu, przy czym stosuje się tlen w ilości odpowiadającej współczynnikowi nadmiaru tlenu od 0,2 do 0,36 względem węglowodorów nasyconych, a produkty spalania pomocniczego paliwa i pomocniczego utleniacza stosuje się w łącznej ilości od 0,05 do 3,5 kmola na 1 kmol węglowodorów nasyconych.

W celu otrzymania produktów spalania stosunek molowy pomocniczego utleniacza do paliwa pomocniczego określony współczynnikiem nadmiaru utleniacza wynosi od 0,5 do 0,95. W odróżnieniu od sposobów znanych z opisów patentowych RFN nr 1 149 351 i 1 127 887 polegających na lokalnym działaniu płomieni pilotujących wytworzonych z użyciem pomocniczego paliwa i pomocniczego utleniacza na mieszaninę węglowodorów i tlenu, sposób według wynalazku zapewnia równomierne oddziaływanie produktów spalania pomocniczego paliwa i pomocniczego utleniacza na całą masę mieszanki poddawanej procesowi pirolizy utleniającej. Dzięki temu uzyskuje się jednorodną pod względem składu i temperatury mieszaninę, która dopływa do strefy właściwej reakcji, gdzie następuje spalanie części węglowodorów i rozkład ich reszty do węglowodorów nienasyconych zwłaszcza acetylenu i do wodoru. Dalszą obróbkę otrzymanego gazu porreakcyjnego prowadzi się jak w znanej metodzie pirolizy utleniającej.

Zasadnicze korzyści wynikające ze sposobu według wynalazku to eliminacja przeskoku i zrywania płomienia w komorze reakcyjnej oraz samozapłonu mieszaniny przed strefą reakcji, a przez to samo uproszczenie konstrukcji reaktora, zwiększenie niezawodności procesu nawet przy wahaniami w składzie ilościowym podawanych surowców. Sposób według wynalazku zwiększa także stopień przemiany węglowodorów do acetylenu o 20% i wydajność wodoru o 15–20%.

Proces szczegółowo przedstawiono w przykładzie wykonania powołując się na schemat instalacji na rysunku.

Przykład. Gaz ziemny zawierający 92% objętościowych CH_4 i 1,5% objętościowych $\text{C}_2\text{--C}_3$, zmieszany z tlenem w mieszalniku 1 w stosunku molowym 2:1 kieruje się przewodem 2 do komory krakingowej 3 palnika krakingowego. Na wlocie do komory krakingowej 3 następuje zmieszanie podanej wyżej mieszaniny z produktami spalania mieszaniny pomocniczej. Produkty spalania wytwarzane są w komorze spalania 4 przez podawanie w sposób ciągły, w czasie inicjowania

procesu, mieszaniny metanu i tlenu o stosunku molowym 1,0 : 1,7 w ilości 0,135 kmoli na 1 kmol gazu ziemnego, a następnie w czasie trwania procesu, mieszaniny tlenu i frakcji odpadowych pochodzących z niskotemperaturowego gazu pokrakingowego z tego procesu. Mieszaninę tlenu i frakcji odpadowych podaje się w ilości 0,16 kmola na 1 kmol gazu ziemnego o składzie: 61% O_2 , 19% CH_4 , 7,6% C_2H_6 , 7,6% H_2 , 3,8% C_2H_4 . Gazy pokrakingowe z odparowywacza 14 kierowane są przewodem 6 do komory 4, w której mieszają się z tlenem dochodzącym przewodem 5.

W dole komory reakcyjnej 3 płomień główny gaszony jest wodą, a gaz poreakcyjny o składzie w procentach objętościowych: 56,2% H_2 , 25,1% CO , 8,7% C_2H_5 , 5,0% CO_2 , 1,4% CH_4 , 0,4% C_2H_4 , 0,1% O_2 i 3% N_2 opuszcza palnik króćcem 8 i kierowany jest do oczyszczania. Sadzę i homologi acetyleny odbiera się w skruberze myjącym 9, acetylen zostaje zaadsorbowany w selektywnym rozpuszczalniku w aparacie absorbcyjnym 10, a następnie kierowany jest do desorbcji i końcowego oczyszczania.

W konwertorze i układzie oczyszczania 11 gaz poreakcyjny oczyszczony jest z dwutlenku węgla i pary wodnej, a następnie w aparacie niskotemperaturowego rozdziału gazu 12 podawany jest niskotemperaturowemu rozfrakcjonowaniu. Otrzymuje się tu gazową mieszaninę do syntezy amoniaku, zaś w zbiorniku frakcji odpadowych 13 gromadzi się ciepla mieszanina frakcji odpadowych. Mieszaninę tę odparowuje się w odparowywaczu 14 i przewodem 6 kieruje do komory spalania 4 palnika krakingowego. W podanym przykładzie wykonania konwersja gazu ziemnego do acetyleny wynosi 37,2%.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania węglowodorów nienasyconych, zwłaszcza acetyleny i gazów syntezowych metodą pirolizy utleniającej wstępnie sporządzonej mieszaniny węglowodorów nasyconych o ilości atomów węgla w łańcuchu od C_1 do C_5 , tlenu, z jednoczesnym użyciem pomocniczego paliwa i pomocniczego utleniacza, **znamienny tym**, że pirolizie utleniającej poddawana jest jednorodna mieszanina składająca się z węglowodorów nasyconych, tlenu oraz produktów spalania otrzymanych z pomocniczego utleniacza i pomocniczego paliwa, przy czym jako pomocnicze paliwo, dla zainicjowania procesu pirolizy, stosuje się gaz ziemny, korzystnie metan, a w ciągu trwania procesu wyodrębnione frakcje odpadowe pochodzące z niskotemperaturowego rozfrakcjonowania gazu pokrakingowego z tego samego procesu, przy czym stosuje się tlen w ilości odpowiadającej współczynnikowi nadmiaru tlenu od 0,2 do 0,36 względem węglowodorów nasyconych, a produkty spalania pomocniczego paliwa i pomocniczego utleniacza stosuje się w łącznej ilości od 0,05 do 3,5 kmola na 1 kmol węglowodorów nasyconych, ponadto dla otrzymania produktów spalania stosunek molowy pomocniczego utleniacza do paliwa pomocniczego określony współczynnikiem nadmiaru utleniacza wynosi od 0,5 do 0,95.

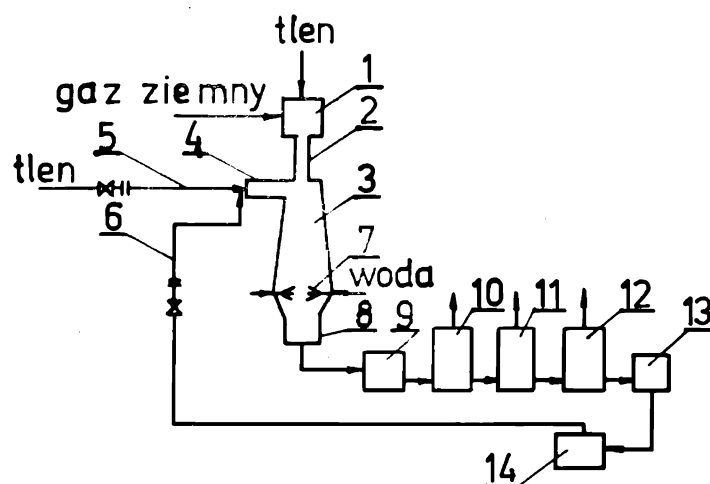


Fig. 1

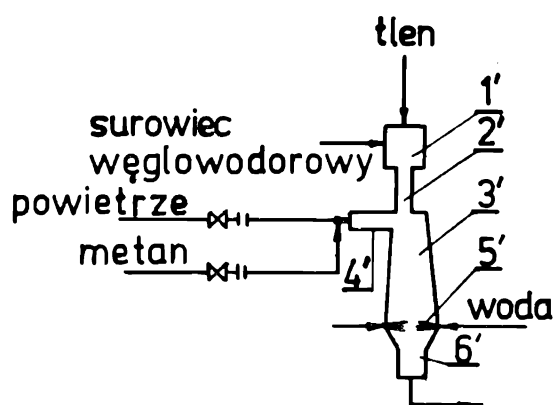


Fig. 2