

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

69 773

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12i,1/18

Zgłoszono: 19.04.1969 (P. 133 055)

Pierwszeństwo: 20.04.1968 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C01b 1/18

Zgłoszenie ogłoszono: 31.10.1972

Opis patentowy opublikowano: 04.06.1974



Współtwórcy wynalazku: Jürgen Falbe, Heinz-Dieter Halm

Uprawniony z patentu: Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen —
Holten (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób otrzymywania mieszaniny gazowej zawierającej dwutlenek węgla, tlenek węgla i wodór przez katalityczne rozszczepienie aldehydu izomasłowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszaniny gazowej zawierającej dwutlenek węgla, tlenek węgla i wodór przez katalityczne rozszczepienie aldehydu izomasłowego.

Znane jest z literatury termiczne rozszczepienie alifatycznych aldehydów do niskomolekularnych produktów. Według publikacji S.K.Ho., Roy. Soc., A. 276 (1963), 278—292, otrzymuje się przy tym jako produkty rozszczepienia głównie propan i tlenek węgla, prócz tego nieco propylenu, który hamuje rozszczepienie podobnie jak inne olefiny, oraz wodór.

Poza tym opisany jest w literaturze katalityczny rozkład aldehydu izomasłowego z wytworzeniem propylenu (H.J. Hagemeyer, G.C. De Groes, The Chemistry of Isobutyraldehyde, Tennessee Eastman Company 1954, strona 55). Jako katalizatory wchodzi przy tym w rachubę pallad lub miedź. Istotną wadą tego sposobu jest to, że dalsze uwodornienie powstałego pierwotnie propylenu do mniej wartościowego propanu nie może być wykluczone i że katalizatory już w ciągu krótkiego czasu tracą swoją aktywność.

Według brytyjskiego opisu patentowego nr 916216 węglowodory o określonym zakresie wrzenia, w wysokim stopniu wolne od olefinowo i acetylenowo nienasyconych związków, mogą być przeprowadzone w wodór i tlenek węgla za pomocą pary w obecności katalizatora niklowego. W metodzie tej stosuje się związki węgla nie zawierające tlenu,

2

które zgodnie z ich budową są chemicznie stosunkowo trwałe i dlatego w podanych warunkach reakcyjnych nie wchodzą w żadne reakcje uboczne.

Stwierdzono, że w celu katalicznego rozszczepienia aldehydu izomasłowego z wytworzeniem mieszanin gazowych składających się głównie z dwutlenku węgla, tlenku węgla i wodoru z powodzeniem proces prowadzi się w ten sposób, że aldehyd izomasłowy poddaje się reakcji w temperaturze 600 — 900°C ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem w obecności co najmniej 3 moli pary wodnej na 1 gramoatom węgla aldehydu, ewentualnie przy domieszanii wodoru lub gazów zawierających wodór, na katalizatorach zawierających nikiel. Jako substrat poddawany rozszczepieniu można stosować przy tym aldehyd izomasłowy otrzymywany w syntezie okso.

Reakcja zawierających podwójne wiązania związków olefinowych z tlenkiem węgla i wodorem, która pod nazwą syntezy okso lub wodoroforylowania posiada wielkie znaczenie techniczne, prowadzi zawsze do wytworzenia izomerycznych mieszanin aldehydów, z wyjątkiem zastosowania symetrycznych związków olefinowych, nie dających się izomeryzować przez przemieszczenie podwójnego wiązania (J. Falbe, „Synthesen mit Kohlenmonoxyd”, Springer — Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1967, str. 7). Tak na przykład z propylenu powstają obok siebie aldehyd n-masłowy i aldehyd izomasłowy w stosunku 3 : 1. Podczas gdy aldehyd

n-masłowy przedstawia cenny surowiec wyjściowy dla licznych przeprowadzonych w technice reakcji, izozwiązek nie udało się dotąd odpowiednio zużytkować przemysłowo.

W związku z tym wyłoniło się zadanie opracowania sposobu przekształcenia aldehydu izomasłowego w takie związki, które w istniejących warunkach gospodarczych dają się zużytkować technicznie.

Sposobem według wynalazku aldehyd izomasłowy przeprowadza się bardzo selektywnie w mieszaninę gazową składającą się głównie z tlenu węgla i wodoru, przy czym pomimo wysokiej reaktywności aldehydu w warunkach reakcji nie powstają żadne produkty uboczne ewentualnie uszkadzające katalizator.

Decydującym warunkiem korzystnego rozszczepienia aldehydu izomasłowego w zakresie temperatur 600 — 900°C jest obecność pary wodnej, która zapobiega wytrącaniu się węgla na powierzchni katalizatora co zapewnia przez długi okres czasu równomierną aktywność katalizatora i umożliwia prowadzenie procesu sposobem ciągłym. Stwierdzono, że przy użyciu co najmniej 3 moli pary wodnej na 1 gramoatom węgla aldehydu w procesie rozszczepienia nie zachodzi wytrącanie się węgla. Jeżeli proces prowadzi się dodając parę wodną w ilości odpowiadającej dolnej granicy w odniesieniu do aldehydu izomasłowego, to otrzymuje się gazy bogate w tlenek węgla, które na przykład mogą znaleźć zastosowanie w syntezie okso. Jeżeli zwiększy się ilość pary wodnej to otrzymuje się jako produkt reakcji gaz, który wykazuje wyższą zawartość wodoru. Sposobem według wynalazku rozszczepienie aldehydu izomasłowego przeprowadza się korzystnie w obecności 3—4 moli pary wodnej na 1 gramoatom węgla aldehydu w temperaturze 700—800°C ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem.

Korzystne wyniki osiąga się przy ciśnieniu 15—25 atmosfer nadciśnienia. Należy jednak uwzględnić, że przy zastosowaniu wysokiego ciśnienia wzrasta w gazie poreakcyjnym zawartość nasyconych węglowodorów, zwłaszcza metanu, w porównaniu z bezciśnieniowym sposobem postępowania. Podczas gdy przy bezciśnieniowym prowadzeniu reakcji w otrzymanej mieszaninie tlenek węgla — wodór występuje najwyżej 1% nasyconych węglowodorów, zawartość węglowodorów przy rozszczepieniu pod ciśnieniem może wzrosnąć do 3%, tak że staje się konieczne wtórne rozszczepienie.

Szybkość objętościowa, z którą aldehyd izomasłowy prowadzony jest ponad nieruchomym złożem katalizatora, jest zmienna w szerokich granicach. Niezależnie od użytego ciśnienia korzystnie stosuje się szybkość objętościową 50—200 obj/obj/godzinę. Jednakże możliwe jest również znaczne zwiększenie szybkości objętościowej, na przykład do 1000 obj/obj/godzinę, bez zmniejszenia efektów reakcji.

Rozszczepienie aldehydu izomasłowego sposobem według wynalazku może zachodzić np. w reaktorze rurowym o znanej powszechnie budowie, w którym umiejscowiony jest katalizator. Przed wprowadzeniem reagentów do reaktora, korzystne jest

ogrzanie aldehydu izomasłowego łącznie z parą wodną w podgrzewaczu do temperatury 500 — 650°C. W warunkach takich może jednakże wystąpić rozszczepienie aldehydu izomasłowego do propylenu, tlenu węgla i wodoru. W celu niedopuszczenia do tego, aby nienasycony węglowodór polimeryzował i przez wydzielanie węgla, zwłaszcza na katalizatorze, zakłócał przebieg reakcji, do surowców wyjściowych dodaje się wodór lub gazy zawierające wodór. Korzystne jest stosowanie 40 — 80 l wodoru na 1 kg aldehydu izomasłowego.

Rozszczepienie aldehydu izomasłowego sposobem według wynalazku zachodzi na katalizatorach niklowych odpornych na parę wodną, zawierających 5 — 25% niklu, zwykle stosowane nośniki takie jak tlenek glinowy, tlenek magnezowy, a prócz tego ewentualnie aktywatory i środek wiążący, na przykład cement. Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się z katalizatorami, które wykazują zawartość 5 — 20% niklu.

Jako produkt wyjściowy stosuje się aldehyd izomasłowy niezależnie od jego pochodzenia, przy czym tylko aldehyd nie zawierający siarki, taki jaki powstaje na przykład przy wodoroforylowaniu propylenu, może być przeprowadzony bezpośrednio w tlenek węgla i wodór. Aldehyd izomasłowy zanieczyszczony siarką przed reakcją rozszczepienia musi być odsiarczony.

Przykład I. W podgrzewaczu odparowywano na godzinę łącznie 48 g aldehydu izomasłowego i 192 g wody (co odpowiada 4 molom wody na 1 gramoatom węgla aldehydu) i łącznie z 2,5 l wodoru na godzinę ogrzewano do temperatury 560—570°C. Mieszaninę kierowano pod ciśnieniem normalnym od góry do dołu przez stojącą pionowo rurę reakcyjną ze stali szlachetnej (długość 540 mm, średnica 32 mm) wypełnioną katalizatorem. Zastosowany katalizator o wielkości ziarna 6—10 mm posiadał w ukształtowanym stanie następujący skład:

18,5 % niklu,
8,3 % magnezu,
16,8 % glinu,
16,5 % SiO₂,

resztę stanowił tlenek żelaza, tlenek wapnia i alkalia.

Wysokość wypełnienia katalizatorem dobrano tak, aby mieszanina aldehyd izomasłowy — para wodna była wprowadzona w zetknięcie z katalizatorem w temperaturze 630° C, a najwyższa temperatura w katalizatorze i temperatura odprowadzanego gazu wynosiła 800 — 810°C. Tego rodzaju rozkład temperatury uzyskano przy użyciu 230 ml kontaktu.

Następnie produkty rozszczepienia i nadmiar pary oziębiono w intensywnie działającej chłodnicy do temperatury 0—2°C, przy czym woda wykropliła się. Ponieważ rozszczepienie aldehydu izomasłowego było całkowite, wydzielona woda nie zawierała żadnych organicznych składników. Podczas pracy w czasie 1000 godzin nie stwierdzono żadnego obniżenia aktywności katalizatora, ani też powstawania sadzy. Przy użyciu 1 kg aldehydu izomasłowego uzyskano przeciętnie 2,8 Nm³ wodoru, 0,57 Nm³ CO, 0,66 Nm³ Co₂ i 0,018 Nm³ metanu.

Przykład II. Rozszczepienie aldehydu izomasłowego prowadzono jak w przykładzie I, jednak z tą różnicą, że mieszaninę gazową wprowadzono w zetknięcie z katalizatorem już w temperaturze 470°C, tak że w katalizatorze osiągnięto najwyższą temperaturę 550°C. Po 10 godzinach trwania reakcji katalizator był silnie pokryty sadzą. Gaz wyprodukowany miał następujący skład:

67,2 % wodoru
7,1 % CO,
22,0 % CO₂
3,75 % metanu

Przykład III. Doświadczenie przeprowadzono przy użyciu katalizatora, którego skład odpowiadał składowi katalizatora zastosowanego w przykładzie I. Przy ciśnieniu 18 atmosfer nadciśnienia odparowywano razem na godzinę 176 g aldehydu izomasłowego i 790 — 800 g wody (co odpowiada 4,5 mola wody na 1 gramoatom węgla aldehydu) po czym mieszaninę aldehyd izomasłowy — para wodna ogrzewano do temperatury 430 — 450°C. Mieszaninę gazową prowadzono następnie od dołu do góry przez reaktor rurowy ze stali odpornej na wysoką temperaturę (długość 1600 mm, średnica 30 mm), przy czym składniki reakcyjne najpierw przechodziły przez strefę ogrzewczą, tak że w zetknięciu z katalizatorem były wprowadzane w temperaturze przynajmniej 600°C. Najwyższa temperatura w katalizatorze i temperatura gazu odprowadzanego wynosiła 800 — 805°C. Produkty rozszczepienia poddawano następnie obróbce analogicznie jak w przykładzie I. Przy obciążeniu kontaktowym 342 g aldehydu izomasłowego na kg kontaktu i godzinę

otrzymano z 1 kg aldehydu izomasłowego, 2,69 Nm³ H₂, 0,374 Nm³ CO, 0,80 Nm³ CO₂ i 0,075 Nm³ CH₄.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszaniny gazowej zawierającej dwutlenek węgla, tlenek węgla i wodór przez katalityczne rozszczepienie aldehydu izomasłowego w obecności pary wodnej, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, **znamienny tym**, że aldehyd izomasłowy poddaje się reakcji na katalizatorze zawierającym nikiel o temperaturze 600 — 900°C ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem w obecności przynajmniej 3 moli pary wodnej na 1 gramoatom węgla występującego w aldehydzie i ewentualnie dodatkowo wprowadzonego wodoru lub gazów zawierających wodór.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności 3—4 moli pary wodnej na 1 gramoatom węgla aldehydu.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 700 — 800°C.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 15 — 25 atmosfer nadciśnienia.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że na 1 kg aldehydu izomasłowego wprowadza się 40—80 l wodoru.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator niklowy, zawierający 5—25 % niklu, zwłaszcza 5—20% niklu, osadzony na nośniku i ewentualnie z dodatkiem aktywatora oraz środka wiążącego.