



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 26.02.1968 (P. 125480)

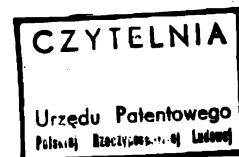
Pierwszeństwo: 27.02.1967 dla zastrz. 1 i 3—11  
18.12.1967 dla zastrz. 2 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.12.1975

Kl. 12q,11/24

MKP B01j 11/24



Twórcy wynalazku: M. Georges Gobron, M. Marcel Motillon

Uprawniony z patentu: Melle Bezons, Melle (Francja)

## Sposób wytwarzania katalizatora do uwodorniania

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do uwodorniania w fazie ciekłej lub gazowej, podwójnych wiązań karbonylowych i/albo wiązań olefinowych, lub węglowodorów aromatycznych, grup nitrowych albo nitrylowych lub imin, katalizatora utworzonego z niklu, miedzi lub kobaltu osadzonego na nośniku krzemionkowym.

Odmiana sposobu według wynalazku dotyczy katalizatora, utworzonego z kobaltu, osadzonego na nośniku krzemionkowym.

Znana jest metoda wytwarzania katalizatora niklowego, kobaltowego lub miedziowego, osadzonego na nośniku z krzemionki do procesów uwodorniania. Jednak te metody nie spełniają jednocześnie warunków koniecznych dla wytworzenia katalizatora wysokiej jakości. Dla uzyskania dużej wydajności nośnik musi być utworzony z bardzo czystej krzemionki o powierzchni właściwej równej co najmniej 80 m<sup>2</sup> na gram, i metal katalizatora, nikiel, kobalt lub miedź, występuje w dużej ilości w stosunku do nośnika, mianowicie w ilości co najmniej 70% wagowych w odniesieniu do jego mieszaniny z nośnikiem.

W szwajcarskim opisie patentowym opisano sposób wytwarzania katalizatora miedziowego. Sposób ten polega na tym, że sporządza się hydrożel kwasu krzemowego przez wytrącenie kwasu krzemowego przy pH 3—10, następnie nasycza się hydrożel kationem kompleksowym miedziowo-

2

-amonowym, w roztworze. Potem filtruje się nasyczony hydrożel, przemywa się i suszy, a następnie redukuje się w atmosferze wodoru.

Szwajcarski opis patentowy nr 389636, który odpowiada patentowi niemieckiemu 1 127 904, opisuje wytwarzanie katalizatora, którego nośnik krzemionkowy ma wystarczającą powierzchnię właściwą jednak nośnik ten jest otrzymywany przez wytrącanie hydrożelu krzemionki, który nie jest oczyszczony i nie może przeto żadną miarą osiągać wysokiej czystości.

Z drugiej strony, zawartość miedzi w tym katalizatorze wynosi najczęściej 10—20% według opisu patentowego szwajcarskiego a nie przekracza 30,8% w rozwiązaniu opisanym w patencie niemieckim.

Wprawdzie według patentu szwajcarskiego, osiąga się wydajność rzędu 99%, redukując z użyciem zastrzeganego katalizatora nitrobenzen do aniliny, jednakże to uwodornianie jest w chwili obecnej przeprowadzane z wydajnością prawie 100% przy pomocy jakiegokolwiek katalizatora, zawierającego miedź lub nikiel na nośniku nawet zanieczyszczonym (na przykład ziemia okrzemkowa).

Opis patentowy niemiecki nr 1 113 394 opisuje tylko proces redukcji nitrobenzenu. Przedstawiono tu użycie katalizatora miedziowego na nośniku krzemionkowym lub z ziemi okrzemkowej. W opisie patentowym nr 1 114 820 wymieniono

liczne metale — katalizatory, które mogą być osadzone na różnych nośnikach, również na krzemionce. Zawartość metalu-katalizatora nie przekracza 18%.

Celem wynalazku jest określenie warunków, zapewniających wysoką wydajność i selektywność katalizatora.

Katalizator otrzymany sposobem według wynalazku poprawia wydajność procesów uwodorniania, dzięki swojej wydajności i selektywności, wynikających z bardzo wysokiej czystości krzemionki sięgającej 95%, a nawet 99% o powierzchni właściwej co najmniej 80 m<sup>2</sup>/g. Zawartość metalu wynosi w katalizatorze 70% wagowych w stosunku do ciężaru mieszaniny metalu i nośnika.

Ponadto sposób według wynalazku różni się od innych metod, ponieważ według szwajcarskiego opisu patentowego nasyca się hydrożel krzemionki kationem kompleksowym miedziowo-amoniowym, który następnie redukuje się. Według wynalazku strąca się nierozpuszczalny związek metalu katalizatora w obecności czystej krzemionki w stanie stałym.

Uwodornienia, do których stosuje się katalizatory według wynalazku i które zilustrowano przykładami są uwodornieniami trudnymi dla których aż do chwili obecnej nie znaleziono katalizatorów równie skutecznych.

Czystość krzemionki używanej jako nośnik według wynalazku, jak podano wyżej, wynosi co najmniej 95%, a jeśli to jest możliwe przynajmniej 99%. Powierzchnia właściwa nośnika krzemowego według wynalazku może przekraczać 380 m<sup>2</sup>/g, a czystość krzemionki 99,8%.

Ilość metalu katalizatora w odniesieniu do jego mieszaniny z nośnikiem może dochodzić do około 90% wagowych. Korzystnie wynosi on około 80%.

Znaczenie powierzchni właściwej nośnika lub ilości metalu katalizatora w odniesieniu do nośnika albo obu, wykazują poniższe wartości porównawcze wyników prób, przeprowadzonych w podobnych warunkach, ilustrujące nieciężkie operacje uwodorniania, w fazie ciekłej, benzenu do cykloheksanu.

W pierwszej próbie zastosowano katalizator według niniejszego wynalazku, zawierający, wagowo 80 części niklu i 20 części nośnika z krzemionki o czystości 99,8% i mającej powierzchnię właściwą 130 m<sup>2</sup>/g. Po upływie jednej godziny uwodorniono 56% początkowego ładunku benzenu.

W drugiej próbie zastosowano katalizator, który zawierał wagowo, tylko 50 części niklu dla 50 części tego samego nośnika, jak w próbie pierwszej. Po upływie godziny uwodorniono tylko 36% początkowego ładunku benzenu. Aktywność katalizatora wynosiła tylko 64,5% aktywności katalizatora z próby pierwszej.

W trzeciej próbie zastosowano katalizator, który zawierał, wagowo, 80 części niklu na 20 części nośnika z ziemi okrzemkowej (krzemionka mająca powierzchnię właściwą tylko 30 m<sup>2</sup>/g). Po upływie godziny uwodorniono tylko 17%, początkowego ładunku benzenu. Aktywność wynosiła tyl-

ko 30,5% aktywności katalizatora z próby pierwszej.

W czwartej próbie zastosowano katalizator, który zawierał tylko 50 części niklu na 50 części tej samej ziemi okrzemkowej. Po upływie godziny uwodorniono tylko 10% początkowego ładunku benzenu. Aktywność wynosiła tylko 18% aktywności katalizatora z próby pierwszej.

Katalizatory według wynalazku można stosować z korzyścią we wszystkich operacjach uwodorniania, w których katalizatory niklowe i miedziowe są zazwyczaj aktywne, jeżeli te operacje będą przeprowadzone w fazie ciekłej lub w fazie gazowej. Dotyczy to szczególnie uwodorniania podwójnych wiązań karbonylowych i/lub wiązań olefinowych, na przykład furfurułu do alkoholu furfurylowego, alkoholu furfurylowego do alkoholu czterowodorofurfurylowego, aldehydu krotonowego do butanolu, tlenu mezytylu lub metyloizobutyloketonu do metyloizobutylokarbinolu, olefin takich jak propen do parafin takich jak propan, uwodorniania węglowodorów aromatycznych jak benzen do cykloparafin jak cykloheksan, uwodorniania grup nitrowych lub grup nitrylowych do grup aminowych, przekształcenia imin w aminy w obecności amoniaku i wodoru itd.

Korzystnie, przy przygotowaniu katalizatorów według wynalazku, w celu otrzymania warstwy metalu katalizatora na nośniku wychodzi się z roztworu wodnego rozpuszczalnej w wodzie soli tego metalu i poddaje się ją reakcji, w obecności nośnika, z roztworem wodnym środka alkalicznego zdolnego do spowodowania wytrącania się nierozpuszczalnego związku metalu katalizatora, takiego jak wodorotlenek, tlenek, zasadowy węglan. Środek alkaliczny jest na przykład wodorotlenkiem sodowym lub węglanem sodowym lub ich mieszaniną.

W przypadku niklu można wprowadzić roztwór środka alkalicznego do roztworu soli niklu, wymieszanej z nośnikiem lub, przeciwnie, wprowadzić roztwór tej soli do roztworu środka alkalicznego wymieszanego z nośnikiem. W przypadku miedzi doświadczenie wykazuje, że w praktyce pierwsza z tych dwóch metod technologicznych nie daje dobrych rezultatów i że tylko drugą można polecić. Dla jednego i drugiego metalu można również wprowadzać mieszaninę krzemionki i roztworu soli metalu do roztworu środka alkalicznego.

Mieszaninę nośnika i osadzonego na nim osadu przemywa się wodą, następnie sączy się, suszy i ewentualnie formuje, na przykład przez pastylkowanie, według znanych sposobów. W ten sposób przygotowany katalizator jest przed zastosowaniem redukowany wodorem w wysokiej temperaturze, między 320 i 520°C, korzystnie między 450 i 500°C, w przypadku katalizatora niklowego, i między 120 i 200°C, korzystnie między 150 i 170°C, w przypadku katalizatora miedzianego.

Przykład I. Do zbiornika ze stali nierdzewnej, zaopatrzonego w mieszadło, wprowadza się 60 g czystej krzemionki „Aérosil” mającej powierzchnię właściwą 130 m<sup>2</sup>/g, rozpuszczonej w 12 litrach wody, 1200 g krystalicznego azotanu

niklu o 6 cząsteczkach wody krystalizacyjnej lub 242 g niklu.

Mieszaninę tę ogrzewa się do temperatury 95°C, mieszając, i wprowadza się do niej, w ciągu godziny, 1,06 litra wodnego roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu 300 g/litr, co podwyższa pH roztworu do 8,2. Następnie utrzymuje się temperaturę 95°C przez 15 minut, kontynuując mieszanie, po czym ochładza się.

Wytrącony produkt przenosi się do stożkowej płuczki, gdzie przemywa się go przez 24 godziny wodą przy natężeniu przepływu 8 litrów/godzinę. Następnie pozostawia się go do odstania w stożkowym naczyniu przez 5 godzin, następnie sączy. Placiek filtracyjny suszy się w suszarce, w temperaturze około 150°C, aż do uzyskania produktu wykazującego zawartość wody od 18 do 20%. Rozdrabnia się go i nadaje się mu formę pastylek mających 11 mm średnicy i 11 mm wysokości. Umieszcza się następnie pastylki katalizatora w piecu, gdzie redukuje się je za pomocą wodoru w temperaturze 480°C.

Przygotowany w ten sposób katalizator umieszcza się w reaktorze stanowiącym rurę o długości 80 cm i średnicy wewnętrznej 28 mm i otoczoną płaszczem, w którym cyrkuluje ciepła woda pod ciśnieniem, służące do odprowadzania ciepła wytworzonego podczas reakcji, cały czas utrzymując reaktor w temperaturze odpowiedniej dla reakcji. Rura ta jest poprzedzona przez wyparkę, przez którą przepływa strumień wodoru, który tutaj łączy się z parami związku do uwodorniania, przed wejściem do reaktora. Po niej następuje skraplacz, w którym skraplają się pary produktu lub produktów reakcji, przy czym nadmiar wodoru, po wprowadzeniu wodoru świeżego, zostaje usunięty za pomocą wentylatora i ponownie przekazany do wyparki. Czystość wodoru w obiegu jest utrzymywana na wymaganej wartości przez ciągłe odprowadzanie części tego wodoru z dolnej części skraplacza i powyżej punktu wprowadzania świeżego wodoru.

Reaktor utrzymuje się w temperaturze 160°C i cyrkuluje się przez niego wodór w ilości 4 m<sup>3</sup> na godzinę, o czystości utrzymywanej na 95% objętościowych i 550 g par benzenu, którymi ten wodór nasyca się w wyparce. W tych warunkach przekształcenie benzenu w cykloheksan jest praktycznie całkowite, otrzymany cykloheksan zawiera tylko 0,22% benzenu.

Kiedy operuje się w tej samej temperaturze i z tą samą czystością wodoru w obiegu, lecz z cyrkulacją wodoru zredukowaną do 1500 litrów na godzinę i zasilaniem 180 g/godzinę benzenu, przekształcenie jest jeszcze bardziej całkowite, i otrzymany cykloheksan zawiera tylko 0,01% benzenu.

Dla porównania powtarza się operację, stosując katalizator nikłowy na ziemi okrzemkowej, przygotowany jak opisano wyżej. Przy cyrkulacji wodoru 2 m<sup>3</sup>/godzinę i zasilaniu 220 g/godzinę benzenu, przekształca się tylko 80% benzenu. Przy cyrkulacji wodoru 1500 litrów/godzinę i zasilaniu 100 g/godzinę benzenu, przekształca się tylko 98% tej substancji.

Przykład II. Stosuje się katalizator nikłowy na „Aérosil'u” przygotowany tak, jak opisano w przykładzie I. Pastylki katalizatora po redukcji, rozdrabnia się, aby móc stosować ten katalizator w stanie dyspersji to jest zawieszony w środowisku fazy ciekłej. Przeprowadza się w fazie ciekłej uwodornienie, alkoholu furfurylowego do alkoholu czterowodorofurfurylowego.

Kąpiel ciekłą o objętości 3 litrów, zawierającą katalizator w zawiesinie, utrzymuje się w temperaturze 150°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Przez kąpiel tę przepływa strumień 4,5 m<sup>3</sup>/godzinę wodoru i zasila się ją w sposób ciągły 220 g/godzinę ciekłego alkoholu furfurylowego.

W tych warunkach stopień przemiany alkoholu furfurylowego wynosi 99,8%; wydajność alkoholu czterowodoro-furfurylowego jest 89%.

Jeżeli powtarza się operację z jednakową ilością katalizatora otrzymanego w ten sam sposób, lecz wychodząc z ziemi okrzemkowej zamiast „Aérosil'u”, otrzymuje się przy zasilaniu tylko 100 g/godzinę alkoholu furfurylowego, stopień przemiany 94% i wydajność alkoholu czterowodoro-furfurylowego 85%. Wydajność katalizatora wynosi tylko 41% wydajności i poprzedniej reakcji.

Przykład III. Stosuje się katalizator nikłowy na „Aérosil'u” przygotowany metodą opisaną w przykładzie I, lecz wychodząc z 30 g czystej krzemionki „Aérosil”, mającej powierzchnię właściwą 380 m<sup>2</sup>/g i 595 g krystalicznego azotanu niklowego (o 6 H<sub>2</sub>O), lub 120 g niklu.

Po redukcji i rozdrobnieniu pastylek wprowadza się katalizator do mieszaniny równych części benzenu i cykloheksanu, zawartej w autoklawie zaopatrzonej w urządzenie do mieszania, i w którym utrzymuje się ciśnienie wodoru 10 barów i temperaturę 100°C. Po 2 godzinach reakcji w tych warunkach pozostaje mniej niż 100 części na milion nieuwodornionego benzenu.

Jeżeli powtarza się operację używając jako nośnika „Aérosil'u”, mającego powierzchnię właściwą 130 m<sup>2</sup>/g zamiast 380 m<sup>2</sup>/g, potrzeba 2 godzin i 30 minut, aby mieszanina reakcyjna zawierała mniej niż 100 części na milion nieuwodornionego benzenu.

Jeżeli powtarza się operację stosując katalizator przygotowany w ten sam sposób, lecz wychodząc z ziemi okrzemkowej zamiast „Aérosil'u”, wówczas tylko 30% benzenu jest uwodornione po 2 godzinach i tylko 60% po 5 godzinach.

Przykład IV. Do zbiornika ze stali nierdzewnej, zaopatrzonego w mieszadło, wprowadza się 120 g czystej krzemionki „Aérosil”, mającej powierzchnię właściwą 130 m<sup>2</sup>/g, 2,2 litry wodnego roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu 300 g/litr i 12 litrów wody.

Ogrzewa się tę mieszaninę do 95°C, mieszając, i wprowadza się do niej, w ciągu 15 minut, 2,2 litra wodnego roztworu o stężeniu 620 g/litr azotanu miedzi, lub 462 g miedzi. Następnie utrzymuje się temperaturę 95°C przez 4 godziny i ochładza się.

Przemywa się wytrącony produkt w stożkowej płuczce 10 litrami/godzinę wody w ciągu 20 go-

dzin. Pozostawia się następnie do odstania w naczyniu stożkowym przez 5 godzin, potem sący. Placek filtracyjny suszy się w temperaturze około 130°C aż do uzyskania produktu o zawartości wody około 15%. Rozdrabnia się go i nadaje mu formę pastylek, tak jak w przykładzie I.

Pastyłki te umieszcza się w reaktorze analogicznym, jak w przykładzie I, lecz o długości 1,6 m i będącego częścią obiegu reakcyjnego identycznego jak w przykładzie I. W tym reaktorze redukuje się pastylki katalizatora za pomocą wodoru w temperaturze 160°C.

Po redukcji utrzymuje się reaktor w temperaturze 160°C i cyrkuluje się przez niego wodór w ilości 1500 litrów na godzinę, o czystości 85% objętościowych i 300 g par etylo-2-heksenu, którymi ten wodór nasycy się w wyparce. Przekształcenie etylo-2-heksenu w etylo-2-heksanol osiąga 99,3%.

Jeżeli powtarza się operację, używając katalizatora przygotowanego w ten sam sposób, lecz wychodząc z ziemi okrzemkowej zamiast „Aérosil'u”, przekształcenie etylo-2-heksenu w etylo-2-heksanol wynosi tylko 96% i jeżeli chce się uzyskać konwersję 99,3%, konieczne jest obniżenie zasilania etylo-2-heksenu do 200 g/godzinę, to znaczy obniżenie jedną trzecią wydajności reaktora.

Przykład V. Stosuje się katalizator miedziowy na „Aérosil'u”, przygotowany tak jak opisano w przykładzie IV, lecz z przeprowadzaniem wytrącania, wprowadzając w ciągu 15 minut do mieszaniny wody i wodorotlenku sodowego zawiesinę krzemionki „Aérosil” w roztworze azotanu miedzi. Rozdrabnia się następnie pastylki, aby stosować katalizator do uwodorniania w fazie ciekłej, furfurołu do alkoholu furfurylowego.

Kąpiel ciekłą o objętości 3 litrów, zawierającą katalizator w zawiesinie, utrzymuje się w temperaturze 133°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Przepływa przez nią 5,5 m<sup>3</sup>/godzinę wodoru i zasila się ją w sposób ciągły 320 g/godzinę ciekłego furfurołu.

Stopień przemiany furfurołu wynosi 99%. Przekształcenie wynosi 96,5% na alkohol furfurylowy i 2,5% na metylofuran.

Jeżeli powtarza się operację stosując katalizator przygotowany w ten sam sposób, lecz wychodząc z ziemi okrzemkowej zamiast z „Aérosil'u”, konieczne jest przeprowadzenie operacji w temperaturze 175°C, aby uzyskać wysoki stopień przereagowania. Jednakże pozostaje jeszcze 4% nieprzekształconego furfurołu. Nie jest możliwa praca w temperaturach tak niskich, jak z katalizatorem na „Aérosil'u”, gdyż już w temperaturze 150°C ilość nieprzekształconego furfurołu wzrasta do 20%.

Przykład VI. Katalizator przygotowuje się metodą opisaną w przykładzie I, stosując 20 g czystej krzemionki „Aérosil” mającej powierzchnię właściwą 130 m<sup>2</sup>/g i 80 g kobaltu w postaci krystalicznego azotanu  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , rozpuszczonego w 3,5 litrach wody.

Strącanie przeprowadza się w temperaturze

97°C wprowadzając wodny roztwór wodorotlenku sodowego o stężeniu 300 g/litr, aż do momentu, gdy pH osiągnie wartość 8,2. Ciąg dalszy operacji otrzymywania katalizatora przebiega tak, jak opisano w przykładzie I, z wyjątkiem temperatury redukcji, która wynosi 460°C zamiast 480°C.

Ostatecznie otrzymany katalizator w ilości 100 g umieszcza się w autoklawie i wprowadza się ponadto do tego autoklawu 400 g monobutyloaminy, zawierającej 20 g wody, lub 5,35 moli tej iminy i 1000 g bezwodnego alkoholu etylowego, który służy jako rozcieńczalnik. Mieszaninę poddaje się uwodornieniu, utrzymując przez 2 godziny w temperaturze 100°C, pod ciśnieniem wodoru 20 barów, z mieszaniem.

Poza alkoholem, wodą i katalizatorem, uwodorniona mieszanina składa się z:

monobutyloaminy	4,30 mola
dwubutyloaminy	0,38 „
trójbutyloaminy	0,07 „
amoniaku	0,39 „
monobutyloaminy	0,03 „
ciężkich produktów ubocznych (głównie z polimerów pochodzących z monobutyloaminy)	0,08 mola

Ilość niewodornionych produktów (pozostałej monobutyloaminy i produktów ubocznych polimerów) wynosi więc tylko około 2%.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do uwodorniania w fazie ciekłej lub w fazie gazowej podwójnych wiązań karbonylowych i/lub wiązań olefinowych, węglowodorów aromatycznych grup nitro i nitrylo oraz imin, katalizatora utworzonego z niklu, miedzi lub kobaltu osadzonego na nośniku krzemionkowym, **znamienny tym**, że przeprowadza się reakcję wodnego roztworu rozpuszczalnej w wodzie soli niklu, miedzi lub kobaltu z roztworem wodnym środka alkalicznego zdolnego do spowodowania wytrącenia się nierozpuszczalnych związków niklu, miedzi lub kobaltu w obecności najwyżej 30 części wagowych krzemionki o czystości przynajmniej 95% i powierzchni właściwej przynajmniej 80 m<sup>2</sup>/g, przemywa się otrzymaną stałą mieszaninę, suszy, formuje i redukuje się wodorem w podwyższonej temperaturze, przy czym zawartość metalu aktywnego w otrzymanym katalizatorze wynosi conajmniej 70% wagowych w stosunku do ciężaru całkowitego mieszaniny nośnika i metalu.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, w której katalizator utworzony jest z kobaltu, osadzony na nośniku krzemionkowym, **znamienna tym**, że poddaje się reakcji roztwór wodny rozpuszczalnej w wodzie soli kobaltu, zamiast roztworu soli niklu lub miedzi, z roztworem wodnym środka alkalicznego, przy czym wytrąca się nierozpuszczalny związek kobaltu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że czystość krzemionki wynosi conajmniej 95%, korzystnie conajmniej 99%.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że powierzchnia właściwa krzemionki osiąga lub przekracza 380 m<sup>2</sup>/g.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że stosuje się jako nośnik krzemionkę o powierzchni właściwej od 130 do 380 m<sup>2</sup>/g.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że zawartość metalu katalizatora, w odniesieniu do metalu wraz z nośnikiem wynosi 70—90% korzystnie 80% wagowych.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że jako środek alkaliczny stosuje się wodorotlenek sodowy albo węglan sodowy lub ich mieszaninę.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

spowodować wytrącenie nierozpuszczalnego związku metalu katalizatora.

9. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że wprowadza się roztwór soli metalu katalizatora do roztworu środka alkalicznego zawierającego nośnik, aby spowodować wytrącenie nierozpuszczalnego związku metalu katalizatora.

10. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że wprowadza się mieszaninę krzemionki i roztworu soli metalu katalizatora do roztworu środka alkalicznego.

11. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że przeprowadza się redukcję wodorem w temperaturze 320—520°C, korzystnie między 450 i 500°C, w przypadku katalizatora niklowego lub kobaltowego i 120—200°C, korzystnie między 150 i 170°C, w przypadku katalizatora miedziowego.