



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

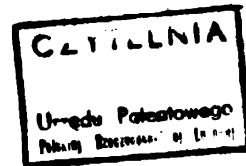
Zgłoszono: 26.11.77 (P. 202449)

Pierwszeństwo: 27.11.76 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.78

Opis patentowy opublikowano: 10.05.1982

Int. Cl.² B01J 23/74
C07C 1/04



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt n/Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania katalizatora do redukcji monotlenku węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do redukcji monotlenku węgla za pomocą wodoru z utworzeniem mieszanin węglowodorów o 1—4 atomach węgla, składającego się z żelaza albo mieszaniny złożonej z żelaza i miedzi jako składników aktywnych.

Z polskiego opisu patentowego nr 106045 znany jest sposób wytwarzania podobnego katalizatora, który polega na tym, że wytrąca się sole kompleksowe o ogólnym wzorze $Me_x[Fe(CN)_6]_y$, w którym Me oznacza jon żelaza i/albo miedzi, x oznacza liczbę 1—4 i y oznacza liczbę 1—3, oddziela się i suszy wytrącone sole a następnie redukuje za pomocą co najmniej stechiometrycznych ilości wodoru albo mieszanin złożonych z wodoru i monotlenku węgla w temperaturze 200—500°C pod ciśnieniem 0,98—98 barów i w ciągu 2—20 godzin.

Katalizator wytworzony tym sposobem może występować w postaci ziarna albo tabletek albo może być też naniesiony na nośnik taki jak tlenek glinu, kwas krzemowy, ziemia krzemkowa, azbest, włókno szklane, minerały ilaste, pumeks albo węgiel aktywny. W przypadku formowania katalizatora na nośniku zawartość katalitycznie czynnych składników na substancji nośnika wynosi korzystnie około 20—95% wagowych, w odniesieniu do ogólnego ciężaru składników katalitycznie czynnych i substancji nośnej. Ponieważ katalizator jest katalizatorem strącaniowym, cyjanki żelaza albo cyjanki żelaza-miedzi otrzymuje się na ogół przez wytrącanie z wodnego roztworu żelazocyjanku metalu alkalicznego za pomocą wodnego roztworu soli żelaza i/albo miedzi oraz oddzielenie i wysuszenie wy-

2

trąconej soli. Przy strącaniu można również postępować w odwrotnej kolejności.

Można zatem wytwarzać katalizator w ten sposób, że żelazocyjanek miedzi wytrąca się z wodnego roztworu soli miedzi dwuwartościowej za pomocą wodnego roztworu żelazocyjanku potasu. Powstający czerwono-brunatny osad odsącza się, przemywa i suszy. Następnie osad formuje się w rurze stalowej, wyłożonej miedzią, w ciągu około 2 godzin w temperaturze 350—400°C za pomocą wodoru.

Możliwe jest jednak również wytwarzanie z amoniakalnego roztworu chlorku miedzi jednowartościowej i żelazocyjanku potasu w stosunku molowym 4:1 prawie białego osadu, który po wysuszeniu i formowaniu za pomocą wodoru również tworzy doskonały katalizator uwodornienia.

Można wreszcie otrzymać skuteczny katalizator uwodornienia, jeśli wodny roztwór soli miedzi dwuwartościowej i soli żelaza dwuwartościowego poddaje się reakcji z żelazocyjankiem potasu w stosunku molowym 1:1:1, powstający ciemnobłękitny osad oddziela się, suszy i redukuje za pomocą wodoru. Również katalizator wytworzony z żelaza-/żelazocyjanku wykazuje dobre właściwości uwodornienia.

Nanoszenie wytworzonych w wyżej opisanym sposobie produktów wstępnych katalizatora na substancję nośnikową można przeprowadzić w ten sposób, że strąca się kompleksowe cyjanki w wodnej zawieszynie materiału nośnika, mieszaninę złożoną ze strąconego cyjanku i materiału nośnika oddziela się, suszy, przemywa i w żądanej temperaturze redukuje się cyjanki za pomocą wodoru.

Możliwe jest jednak również impregnowanie wstępnie uformowanych materiałów nośnikowych kompleksowymi

cyankami, przy czym najpierw nasycą się substancję nośnika wodnym roztworem żelazocyjanku potasu, potem suszy się nasycony nośnik i następnie na nośnik oddziaływać się wodnym roztworem soli miedzi i/albo żelaza. Można również w odwrotnej kolejności najpierw nasycić materiał nośnika wodnym roztworem soli miedzi i/albo żelaza i następnie przeprowadzić strącanie za pomocą żelazocyjanku potasu.

Inna postać wykonania polega na tym, że miesza się wodny roztwór żelazocyjanku potasu i soli miedzi w obecności amoniaku, przy czym np. w przypadku zastosowania soli miedzi dwuwartościowej i żelazocyjanku potasu zapobiega się sfitowaniu, potem nośnik nasycą się otrzymanym roztworem i przez następne odparowanie amoniaku powoduje się strącanie kompleksu cyjanku miedzi.

Obróbka wytrąconych i wysuszonych soli za pomocą wyłącznie wodoru nie jest bezwzględnie konieczna. Te ostatnie można również zasilać mieszaniną złożoną z CO i H₂ i czystym CO w celu uformowania kompleksu cyjanku. Jeśli taki katalizator odbiera się z reaktora po upływie około 8 godzin pracy, zastosowany kompleksowy związek cyjankowy w znacznym stopniu rozłożony.

Obecnie nieoczekiwanie okazało się, że obróbkę termiczną i formowanie wytrąconych i wysuszonych cyjanków żelaza albo cyjanków żelaza-miedzi można przeprowadzać w nieobecności wodoru albo mieszanin wodoru i monotlenku węgla.

Przedmiotem wynalazku jest zatem sposób wytwarzania katalizatora do redukcji monotlenku węgla za pomocą wodoru z utworzeniem mieszanin węglowodorów o 1—4 atomach węgla, złożonego z żelaza albo mieszaniny żelaza i miedzi jako składników aktywnych, który polega na tym, że wytrąca się sole kompleksowe o ogólnym wzorze Me_x[Fe(CN)₆]_y, w którym Me oznacza jon żelaza i/albo miedzi, x oznacza liczbę 1—4 i y oznacza liczbę 1—3, oddziela się i suszy wytrącone sole oraz poddaje wymieszaniu z materiałem nośnika, który charakteryzuje się tym, że mieszaninę formuje się przez tabletkowanie, grudkowanie albo wytłaczanie i następnie poddaje się jedynie rozkładowi termicznemu w temperaturze 200—500°C.

Rozkład termiczny wysuszonej soli korzystnie przeprowadza się pod zmniejszonym ciśnieniem, np. pod ciśnieniem około 1,33 do mniej niż 1013,25 mbarów lub pod ciśnieniem 0,98—98 barów.

Materiał nośnika stanowi korzystnie glinokrzemian. Oczywiście jako materiał nośnika można również stosować tlenek glinu, kwas krzemowy, ziemię okrzemkową, azbest, włókno szklane, minerały ilaste, pumeks albo węgiel aktywny.

Katalizator według wynalazku, jak to przedstawiają szczegółowo następujące przykłady, należy określić jako technicznie postępowy, ponieważ można go wytwarzać w sposób ekonomiczny i w reakcji monotlenku węgla z wodorem z utworzeniem mieszanin węglowodorów C₁—C₄ wykazuje on stosunkowo wysoką selektywność.

Przykład I. a) Wytwarzanie katalizatora.

165 g CuSO₄ · 5H₂O i 185,6 g FeSO₄ · 7H₂O rozpuszczono w 1 litrze H₂O i ogrzano do temperatury 40°C. Ten roztwór dodano w ciągu 30 minut do roztworu 253 g K₄[Fe(CN)₆] w 2 litrach H₂O o temperaturze 60°C. Po zakończeniu strącania osad pozostawiono w ługu macierzystym w ciągu 2 godzin w temperaturze 60°C, odsączono na gorąco i przemyto 2 razy za pomocą 2 litrów H₂O. Placiek filtracyjny wysuszono w temperaturze 60°C. 40 g

otrzymanego w ten sposób produktu wyjściowego wymieszano intensywnie z 40 g glinokrzemianu o zawartości około 70% SiO₂ i 15% Al₂O₃ (Tonsil L 80R firmy Südchemie AG, Monachium) i 4 g sproszkowanego grafitu i sprasowano na tabletki o średnicy 2,4 mm. Ciężar nasypowy tabletkowanego produktu wynosił 77 g/100 ml. Produkt miał następujący skład: 10,5% wagowych H₂O, 9,7% wagowych N, 4,6% wagowych K, 7% wagowych Cu, 10,9% wagowych Fe, resztę stanowił materiał nośnika i węgiel. 10 g tabletkowanego produktu poddano wstępnej obróbce w temperaturze 350°C za pomocą wodoru pod ciśnieniem 9,8 barów i przy prędkości objętościowej 770 litrów na godzinę i na litr katalizatora w ciągu 16 godzin.

b) Zastosowanie katalizatora. Po obróbce wstępnej katalizatora przeprowadzano przez katalizator gaz mieszany, składający się z 48% objętościowych CO i 52% objętościowych H₂ z prędkością objętościową 400 litrów na godzinę i na litr katalizatora. Ciśnienie reakcji wynosiło 19,6 bara. W temperaturze 340—350°C otrzymano gaz odlotowy o następującym składzie: 28,5% objętościowych CO, 4,5% objętościowych CH₄, 20,6% objętościowych CO₂, 0,8% objętościowych C₂H₄, 1,2% objętościowych C₂H₆, 1,2% objętościowych C₃H₆, 0,25% objętościowych C₃H₈.

Przykład II. a) Wytwarzanie katalizatora.

165 g CuSO₄ · 5H₂O i 185,6 g FeSO₄ · 7H₂O rozpuszczono w 1 litrze H₂O i ogrzano do temperatury 40°C. Ten roztwór dodano w ciągu 30 minut do roztworu 253 g K₄[Fe(CN)₆] w 2 litrach H₂O, ogrzanego do temperatury 60°C. Po zakończeniu strącania osad pozostawiono w ciągu 2 godzin w temperaturze 60°C w ługu macierzystym, odsączono na gorąco i przemyto 2 razy za pomocą 2 litrów wody. Placiek filtracyjny suszono w ciągu 20 godzin w temperaturze 60°C, następnie jeszcze raz wmieszano do 1 litra wody i ponownie przemyto 2 razy za pomocą 2 litrów wody i wreszcie odsączono na nuczny. Placiek filtracyjny wysuszono ponownie w temperaturze 60°C. 40 g otrzymanego w ten sposób produktu wyjściowego po zwilżeniu za pomocą niewielkiej ilości wody ugniatano intensywnie z 40 g glinokrzemianu (Tonsil L 80 (R) firmy Süd-Chemie) i następnie wytłaczano w 2 mm wytłaczarce walcowej na tabletki o średnicy 2 mm i długości 2—3 mm. Po wysuszeniu otrzymano produkt o ciężarze nasypowym 79 g/100 ml. Skład analityczny produktu odpowiada składowi produktu według przykładu I. 50 ml tego katalizatora poddano obróbce w temperaturze 320°C za pomocą H₂ pod ciśnieniem 9,8 bara w ciągu 2 godzin. Prędkość objętościowa wynosiła 770 litrów H₂/h.litr katalizatora.

b) Zastosowanie katalizatora. Po wstępnej obróbce katalizatora przeprowadzano przez katalizator gaz mieszany, złożony z 50% objętościowych CO i 50% objętościowych H₂ z prędkością objętościową 500 litrów/h.litr katalizatora. Ciśnienie reakcji wynosiło 9,8 bara. W temperaturze 340°C otrzymano gaz odlotowy o następującym składzie: 18,2% objętościowych CO, 14,0% objętościowych CH₄, 0,7% objętościowych C₂H₄, 3,6% objętościowych C₂H₆, 2,76% objętościowych C₃H₆, 1,2% objętościowych C₃H₈, 38,0% objętościowych CO₂.

Przykład III. a) Wytwarzanie katalizatora.

165 g CuSO₄ · 5H₂O i 185,6 g FeSO₄ · 7H₂O rozpuszczono w 1 litrze H₂O i ogrzano do temperatury 40°C. Ten roztwór dodano w ciągu 30 minut do roztworu 253 g K₄[Fe(CN)₆] w 2 litrach H₂O, ogrzanego do temperatury 60°C. Po zakończeniu strącania osad pozostawiono w ciągu

2 godzin w temperaturze 60°C w ługu macierzystym, odsączono na gorąco i przemyto 2 razy za pomocą 2 litrów H₂O. Placpek filtracyjny wysuszono w temperaturze 60°C. 40 g otrzymanego w ten sposób produktu wymieszano intensywnie z 40 g tlenku glinu (Tonsil L 80R Firmy Süd-Chemie AG, Monachium), i 4 g proszku grafitowego i sprasowano na tabletki o średnicy 2—4 mm. Ciężar nasypowy tabletkowanego produktu wynosił 77 g/100 ml i produkt miał następujący skład: 10,5% wagowych H₂O, 9,7% wagowych N, 4,6% wagowych K, 7% wagowych Cu, 10,9% wagowych Fe, resztę stanowił materiał nośnika i węgiel. 10 g tabletkowanego produktu napełniono do re-

wymieszano z 10 g obojętnego nośnika o wielkości ziarna 0,5—0,3 mm (Al₂O₃ typ Condea NG firmy Petrochemie-Gesellschaft, Hamburg) i napełniono do reaktora rurowego. W reaktorze obniżono ciśnienie do około 2,66 mbara i ogrzano do temperatury 310°C. Obróbka pod zmniejszonym ciśnieniem trwała 2 godziny.

b) Zastosowanie katalizatora.

Następnie przez katalizator przeprowadzano gaz mieszany o składzie 50% objętościowych CO i 50% objętościowych H₂ pod ciśnieniem 9,8 bara. Skład gazu odlotowego w zależności od prędkości gazu odlotowego przedstawiono w tablicy.

T a b l i c a

Temperatura °C	Ciśnienie w barach	Prędkość gazu odlotowego litr/h	CO % objętościowe	CO ₂ % objętościowe	CH ₄ % objętościowe	C ₂ H ₄ % objętościowe	C ₂ H ₆ % objętościowe	C ₃ H ₆ % objętościowe	C ₃ H ₈ % objętościowe
330	9,8	15	21,6	22,4	5,3	1,5	0,5	1,3	0,1
335	9,8	20	24,3	21,0	5,4	1,35	0,6	1,4	0,2
340	9,8	30	23,7	21,5	7,5	1,4	0,9	1,2	0,2
335	9,8	40	27,3	19,0	7,1	1,2	0,9	1,1	0,2
340	9,8	50	28,8	18,0	7,0	1,1	0,85	1,0	0,2
335	9,8	60	30,0	16,7	6,3	1,0	0,7	0,9	0,1
340	11,76	70	30,3	16,8	6,4	1,0	0,8	0,9	0,2
345	11,76	80	29,7	17,6	7,2	1,0	0,9	0,9	0,3

aktora i ogrzano do temperatury 320°C. Czas podgrzewania wyniósł około 2 godzin.

b) Zastosowanie katalizatora. Po osiągnięciu temperatury 320°C w reaktorze przeprowadzano przez katalizator gaz mieszany o składzie 48% objętościowych CO i 52% objętościowych H₂ z prędkością objętościową 800 litrów na godzinę i na liter katalizatora. Ciśnienie reakcji wynosiło 9,8 bara. W temperaturze 340—350°C otrzymano gaz odlotowy o następującym składzie: 17,5% objętościowych CO, 4,9% objętościowych CH₄, 25,4% objętościowych CO₂, 1,8% objętościowych C₂H₄, 0,7% objętościowych C₂H₆, 1,8% objętościowych C₃H₆ i 0,2% objętościowych C₃H₈.

P r z y k ł a d IV. a) Wytwarzanie katalizatora.

Do roztworu, c temperaturze 60°C, 82,5 g CuSO₄ · 5H₂O i 92,9 g FeSO₄ · 7H₂O w 1 litrze wody, w którym zostały przeprowadzone w zawieszinę 264 g sproszkowanego SiO₂, dodano roztwór 126,5 g K₄[Fe(CN)₆] w 500 ml H₂O, silnie mieszając. Osad pozostawiono w ciągu 2 godzin w temperaturze 60°C w kontakcie z ługiem macierzystym, następnie odsączono, przemyto wodą i wysuszono w temperaturze 60°C. 7 g otrzymanego w ten sposób katalizatora

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do redukcji monotlenku węgla za pomocą wodoru z utworzeniem mieszanin węglowodorów o 1—4 atomach węgla, składającego się z żelaza albo mieszaniny złożonej z żelaza i miedzi jako składników aktywnych, polegający na wytrąceniu soli kompleksowych o ogólnym wzorze Me_x[Fe(CN)₆]_y, w którym Me oznacza jon żelaza i/albo miedzi, x oznacza liczbę 1—4 i y oznacza liczbę 1—3, oddzieleniu i wysuszeniu wytrąconych soli oraz wymieszaniu z materiałem nośnika, **znamienny tym**, że mieszaninę formuje się przez tabletkowanie, grudkowanie albo wytłaczanie i następnie poddaje się jedynie rozkładowi termicznemu w temperaturze 200—500°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozkład termiczny przeprowadza się pod zmniejszonym ciśnieniem lub pod ciśnieniem 0,98—98 barów.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że obróbkę termiczną przeprowadza się pod ciśnieniem od około 1,33 do poniżej 1013 mbarów.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się glinokrzemian.