

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 669

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.IV.1969 (132 995)

Pierwszeństwo: 18.IV.1968 Niemiecka
Republika
Federalna

Zgłoszenie ogłoszono: 31.X.1972

Opis patentowy opublikowano: 15.I.1974

Kl. 12i,1/16

MKP C01b 1/16

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Główny Urzędnik

Współtwórcy wynalazku: Friedrich Schnur, Erns Prött, Jürgen Falbe,
Heinz-Dieter Hahn

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

Sposób otrzymywania mieszanin gazowych zawierających wodór i tlenek węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszanin gazowych zawierających wodór i tlenek węgla przez cząstkowe utlenianie organicznych związków węgla za pomocą tlenu lub gazów zawierających tlen w obecności pary wodnej w podwyższonej temperaturze pod zwiększonym ciśnieniem.

Znany jest z brytyjskiego opisu patentowego nr 780 120 sposób wytwarzania mieszanin gazowych zawierających wodór i tlenek węgla przez niezupełne spalanie węglowodorów za pomocą gazu zawierającego tlen. W sposobie tym doprowadza się węglowodory łącznie z gazem zawierającym tlen i przegrzaną parą wodną pod ciśnieniem do specjalnie ukształtowanej komory spalania, przy czym kładzie się nacisk na dokładne wymieszanie surowców wyjściowych. W sposobie tym jako surowce zawierające węgiel stosuje się wyłącznie węglowodory, np. określone frakcje ropy naftowej, w każdym przypadku jednak chodzi o zastosowanie związków nie zawierających tlenu.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że można otrzymywać mieszaniny gazowe zawierające wodór i tlenek węgla przez cząstkowe utlenianie organicznych związków węgla zawierających tlen za pomocą tlenu lub gazów zawierających tlen w obecności pary wodnej w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniu, stosując jako związki węgla uboczne i odpadowe produkty wodoroforylowania,

2

w szczególności aldehyd izomasłowy i prowadząc zgazowanie w temperaturze 1100—1600°C pod ciśnieniem 20—50 atmosfer.

Reakcja wodoroforylowania zwana syntezą okso znalazła zastosowanie w wielkiej skali w technice i służy do wytwarzania aldehydów i alkoholi, zawierających o jeden atom węgla więcej niż wyjściowe olefiny (J. Falbe, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Berlin—Heidelberg—New York, 1967, strona 3ff). W reakcji tej powstaje mieszanina izomerycznych aldehydów. Jedynie przy zastosowaniu symetrycznych związków olefinowych nie dających się izomeryzować przez przemieszczenie podwójnego wiązania, tworzy się jeden tylko aldehyd. Jako produkty uboczne powstają z aldehydów i alkoholi wskutek dalszych reakcji wyższe alkohole, estry i kwasy karboksylowe, które przy przeróbce mieszaniny reakcyjnej tworzą pozostałość podestylacyjną. Te wyżej wrzące składniki, występujące często jako gęsty olej, tylko w niewielkiej części można przekształcić w produkty wartościowe. Również spośród izomerycznych aldehydów, powstających obok siebie zwykle jako produkt główny, nie wszystkie izomery mogą być przerobione z tym samym powodzeniem. Tak więc na przykład aldehyd n-masłowy, powstający przy wodoroforylowaniu propylenu, stanowi cenny surowiec wyjściowy wykorzystywany w licznych reakcjach w technice. Natomiast nie udało się dotąd znaleźć odpowiedniego przemysłowego zastosowania

dla powstającego przy tym w mniejszej ilości izo-
wiązku.

W związku z tym wyłoniło się zadanie opracowa-
nia sposobu, który umożliwi przeprowadzenie
zarówno wysoko wrzących składników które są
produktami ubocznymi, jak również aldehydów nie
nadających się do dalszej przeróbki, w takie związ-
ki, które przy uwzględnieniu przemysłowego punk-
tu widzenia dałyby się technicznie wykorzystać.

Sposobem według wynalazku przeprowadza się
uboczne produkty, wodoroformylowania olefin, w
mieszanie gazową składającą się głównie z tlenu
węgla i wodoru, odpowiednią do zastosowania w
rozlicznych syntezach np. do syntezy amoniaku
albo po domieszaniu olefiny do syntezy okso. Obok
tlenu węgla i wodoru tworzą się w małych ilości-
ach, w zależności od warunków reakcji, nasyco-
ne węglowodory, szczególnie metan, oraz dwu-
tlenek węgla, jak również sadza.

Zakres temperatur, w którym reakcja może za-
chodzić, można zmieniać w szerokich granicach.
Korzystne wyniki uzyskuje się w temperaturze
1400—1600°C. Jeżeli reakcje utleniania związków
węgla zawierających tlen prowadzi się w niższej
temperaturze, to w gazowej mieszaninie otrzymuje
się większą zawartość węglowodorów i sadzy.

Zasadniczo reakcja organicznych związków wę-
gla zawierających tlen z gazami zawierającymi tlen
i parę wodną może być przeprowadzona również
pod ciśnieniem atmosferycznym, ale bardziej celo-
we jest prowadzenie tej reakcji pod zwiększonym
ciśnieniem. Sposobem według wynalazku prowadzi
się reakcję pod ciśnieniem 20—50 atmosfer, ko-
rzystnie 30—40 atmosfer.

Do reakcji doprowadza się czysty tlen albo mie-
szaninę gazową bogatą w tlen. W celu całkowitego
przekształcenia surowca wyjściowego w tlenek wę-
gla i wodór zużywa się 0,4—0,6 Nm³ tlenu na 1 kg
wprowadzonych produktów ubocznych i odpado-
wych wodoroformylowania.

Ilość stosowanej pary wodnej zależy od zawar-
tości węgla w wyjściowym surowcu reakcyjnym.
Korzystne jest stosowanie jednego mola wody w
postaci pary wodnej na 4 do 6 moli węgla. Jeżeli
reakcję prowadzi się przy dolnej granicy podanego
zakresu, to maleje zawartość dwutlenku węgla w
gazach poreakcyjnych a odpowiednio zwiększenie
dodatku pary wodnej powoduje wzrost zawartości
dwutlenku węgla w gazie poreakcyjnym.

Sposób według wynalazku prowadzi się w zna-
nych reaktorach, używanych do wytwarzania mie-
szanin gazowych zawierających wodór i tlenek
węgla przez niezupełne spalanie węglowodoru.
Tlen albo gaz zawierający tlen i węglowy suro-
wiec wyjściowy ogrzewa się w osobnych podgrze-
waczach do temperatury około 350°C i wprowadza
łącznie z również ogrzaną do około 350°C parą do
właściwego pomieszczenia reakcyjnego. Korzystnie
sposobem według wynalazku ogrzewane wstępnie
surowce wyjściowe pochodzące z syntezy okso
wtryskuje się do reaktora za pomocą stożkowego
przewodu doprowadzającego.

Jednocześnie przez otwory skierowane stycznie
do obwodu koła opisanego na stożkowym przewo-

dzie doprowadzającym wdmuchuje się tlen lub
gazy bogate w tlen oraz parę wodną tak, aby wy-
konywały one ruch okrężny. W ten sposób uzysku-
je się dokładne wymieszanie tlenu lub gazu boga-
tego w tlen z wdmuchiwanym, częściowo utlenia-
nym produktem i reakcja w krótkim czasie prze-
biega całkowicie.

Opuszczający reaktor gorący produkt gazowy
oziebia się najpierw np. w wymienniku ciepła,
a następnie oddziela w rozdzielaczu od wykroplo-
nej wody i sadzy, przy czym ewentualnie przez
dodatkowe wprowadzenie wody można całkowicie
usunąć sadzę. Oddzielenie dwutlenku węgla prowa-
dzi się według znanych sposobów, na przykład
przez przemycanie wodą lub alkaliami pod ciś-
nieniem. Ponieważ w sposobie według wynalazku
użyte surowce wyjściowe nie zawierają siarki, do-
datkowe odsiarczanie gazu reakcyjnego nie jest po-
trzebne.

Przykład I. Częstkowe utlenianie produktów
ubocznych i odpadkowych z procesów hydroformy-
lowania przeprowadzono w aparaturze doświadczal-
nej, która zasadniczo składała się z następujących
części: pomp zasilających, wyparki, przegrzewacza,
reaktora do rozszczepiania produktów wsadowych,
chłodnicy i oddzielacza.

Aparaturę zastosowaną do przeprowadzenia re-
akcji przedstawiono na załączonym rysunku.

Produkt wsadowy doprowadza się z zasobnika 1
poprzez pompę 2 do przegrzewacza 3 a następnie
do wewnętrznego otworu dyszy 4, która ma wylot
w reaktorze do rozszczepiania 8. Przewody 5 i 6
służą do doprowadzenia tlenu i pary, które zostają
ogrzone razem w przegrzewaczu 7 i następnie do-
prowadzone przez zewnętrzny otwór dyszy 4 do
reaktora 8. Do reaktora jest przyłączona chłodnica
9 do oziębiania gazu z rozszczepiania. Skroploną
wodę oddziela się razem z częścią sadzy w od-
dzielaczu 10, a pozostałą część sadzy w filtrze 11.

Podstawową część aparatury doświadczalnej sta-
nowił reaktor, w którym zachodziła reakcja pro-
duktów ubocznych i odpadkowych procesu hydro-
formylowania z tlenem albo z gazami bogatymi w
tlen w obecności pary wodnej. Składał się on z
rury o długości 1200 mm i o średnicy 300 mm,
która była wyłożona warstwą ogniotrwałej masy
wykładzinowej o grubości 50 mm. W celu zapew-
nienia izolacji cieplnej masa wykładzinowa była
ponadto otoczona warstwą masy izolacyjnej o gru-
bości 12 mm. Średnica przestrzeni reakcyjnej wy-
nosiła 76—77 mm.

Pomiar temperatury przeprowadzano w stożku
płomieniowym, w środku rury i przy wylocie rury.
Ukształtowanie płomienia obserwowano przez
wziernik, umieszczony w dnie przestrzeni reakcyj-
nej. Produkty wsadowe w postaci gazowej wpro-
wadzano przez dyszę spalania, wykonaną ze stali
szlachetnej, składającej się z rury podwójnej,
umieszczoną w dnie przestrzeni reakcyjnej. Orga-
niczne produkty wsadowe wtryskiwano przy tym
przez rurę wewnętrzną o kształcie wydrążonego
stożka. Kąt wtryskiwania produktu wsadowego wy-
chodzącego z dyszy z uwagi na niewielką średnicę
rury reakcyjnej wynosił maksymalnie 15°. Piec

doświadczalny wypromieniowywał w ciągu godziny około 1280 Kcal ciepła. Reaktor do rozszczepiania ogrzano do temperatury 1400—1450°C za pomocą gazu świetlnego, składającego się z 50% H₂, 33% CH₄, 7% CO, 5% N₂, 5% CO₂ i innych węglowodorów, do którego ~~domieszano tlen~~ w ilości wystarczającej do spalania. Następnie odparowywano 3,616 kg aldehydu izomasłowego na godzinę, przegrzewano do temperatury 350°C, i wprowadzano przez wewnętrzną rurę dyszy spalania do reaktora do rozszczepiania. Przez rurę osłonową dyszy spalania wprowadzano równocześnie do przestrzeni reakcyjnej mieszaninę pary wodnej i tlenu, ogrzaną oddzielnie do temperatury 350°C. Wprowadzana na godzinę mieszanina pary wodnej i tlenu składała się z 1066 g pary i 2,18 Nm³ tlenu. Temperatura reakcji w płomieniu wynosiła 1500°C, a ciśnienie 1 atm. Gaz z rozszczepiania o temperaturze około 1100°C oziębiany natychmiast po wyjściu z reaktora do rozszczepiania za pomocą kotła na ciepło odpadowe, działającego jak chłodnica, i w celu oddzielenia nadmiaru przeprowadzano do oddzielacza. Część sadzy, powstającej w reakcji, oddzielano razem ze skroploną wodą, pozostałą część na filtrach. Ogólna ilość sadzy wyniosła około 1/7 do 1/5 ilości sadzy uzyskanej w próbie porównawczej z naftą.

Otrzymano gaz o następującym składzie:

H ₂	44,7%
CO	48,5%
CO ₂	5,5%
CH ₄	1,3%

Z 1 kg aldehydu izomasłowego otrzymano następujące ilości gazów:

H ₂	1,007 Nm ³
CO	1,091 Nm ³
CO ₂	0,124 Nm ³
CH ₄	0,030 Nm ³

Przykład II. Sposobem opisanym w przykładzie I rozszczepiono przez cząstkowe utlenienie za pomocą tlenu mieszaninę produktów ubocznych i odpadowych wodoroforylowania propylenu, składającą się z aldehydu izomasłowego, gęstego oleju i przedgonu z destylacji butanolu o następującym składzie ilościowym, określonym na drodze analizy:

węgiel	65,15%
wodór	11,50%
tlen	23,35%
ciężar cząsteczkowy	92

Temperatura reakcji wynosiła 1500°C, ciśnienie 1 atm., a przerób 3,2 kg produktu organicznego na godzinę. Na każdy kilogram surowca wyjściowego dodano 78 g pary wodnej i 0,570 Nm³ tlenu.

Pierwotny gaz z rozpuszczenia wykazywał następujący skład:

H ₂	47,1%
CO	49,1%
CO ₂	3,4%
CH ₄	0,4%

Na 1 kg surowca wyjściowego powstawały następujące ilości gazów:

H ₂	1,083 Nm ³
CO	1,126 Nm ³
CO ₂	0,077 Nm ³
CH ₄	0,010 Nm ³

Przykład III. Sposobem opisanym w przykładzie I rozszczepiono autotermicznie aldehyd izomasłowy za pomocą tlenu pod ciśnieniem 30 atmosfer nadciśnienia. Temperatura wynosiła 1480°C, a przerób 3,80 kg aldehydu izomasłowego na godzinę.

Na 1 kg aldehydu izomasłowego dodano 430 g pary wodnej i 0,630 Nm³ tlenu. Gaz z rozszczepienia miał następujący skład:

H ₂	44,7%
CO	44,5%
CO ₂	9,0%
CH ₄	1,8%

Na 1 kg aldehydu izomasłowego otrzymano następujące wydajności gazu:

H ₂	1,005 Nm ³
CO	1,002 Nm ³
CO ₂	0,202 Nm ³
CH ₄	0,040 Nm ³

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszanin gazowych zawierających wodór i tlenek węgla przez cząstkowe utlenianie organicznych związków węgla za pomocą tlenu lub gazów zawierających tlen w obecności pary wodnej w podwyższonej temperaturze i przy zwiększonym ciśnieniu, **znamienny tym**, że jako organiczne związki węgla stosuje się produkty uboczne i odpadowe wodoroforylowania, zwłaszcza aldehyd izomasłowy, a utlenianie prowadzi się w temperaturze 1160—1600°C pod ciśnieniem 20—50 atmosfer.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 30—40 atmosfer.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 1400—1600°C.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że organiczne związki węgla wtryskuje się do reaktora przez przewód doprowadzający, który ma kształt wydrążonego stożka, przy czym równocześnie wdmuchuje się do reaktora stycznie do obwodu koła, opisanego na stożkowym przewodzie doprowadzającym, tlen albo gazy bogate w tlen oraz parę wodną.

1:

