



Ptent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.XI.1966 (P 117 448)

Pierwszeństwo: 30.XI.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 15.XII.1971

Kl. 12 o, 1/02

MKP C 07 c, 11/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Walter Krönig, Wilhelm Mayrhofer, Gerhard
Scharfe, Kurt Halcour

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft
Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób selektywnego katalitycznego uwodorniania węglowodorów frakcji C₄

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób selektywnego katalitycznego uwodorniania frakcji węglowodorów C₄ otrzymywanej, np. w procesach pirolizy węglowodorów. Frakcja ta składa się głównie z pochodnych acetyleny i nienasyconych pochodnych butanu. Celem wynalazku jest selektywne uwodornienie wyłącznie pochodnych acetyleny.

Znane są sposoby uwodorniania frakcji węglowodorów C₄ (niemiecki opis patentowy 1 110 353) przez zraszanie pod zwiększonym ciśnieniem nieruchomego katalizatora składającego się z palladu osadzonego na nośniku takim jak prażony tlenek glinu. Następuje jednak w tych warunkach niepożądane częściowe uwodornienie butadienu, przy czym katalizator łatwo ulega zatruciu związkami siarki występującymi jako zanieczyszczenia węglowodorów.

Stwierdzono, że można przeprowadzić selektywne uwodornianie pochodnych acetyleny C₄ z frakcji C₄, zawierającej butadien, jeżeli katalizator osadzi się na nośniku zawierającym co najmniej 20% wagowych spinelu litowo-glinowego.

Stosowany jako katalizator pallad osadza się na nośniku w ilości około 0,05—2% wagowych, korzystnie 0,1—1% wagowego. Nośnik obok spinelu litowo-glinowego może zawierać i inne składniki, jak tlenek glinowy, kwas krzemowy, krzemiany itp. Zawartość spinelu w nośniku powinna wynosić co najmniej 20%, korzystnie 40% wagowych

2

i powyżej. Bardzo dobrym okazał się nośnik składający się wyłącznie ze spinelu litowo-glinowego.

Do wytworzenia spinelu litowo-glinowego stanowiącego nośnik katalizatora w reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku stosuje się tlenek glinowy o dużej aktywności, o wewnętrznej powierzchni około 200—300 m²/g i przeprowadza się go w spinel przez reakcję ze związkami litu.

Drobno sproszkowany tlenek glinu w postaci, np. kawałków wałeczków, pigulek, kulek nasycy się roztworem związku litu, np. soli, zwłaszcza kwasu organicznego, szczególnie mrówkowego lub wodorotlenku, następnie ogrzewa w temperaturze 900—1300°C w ciągu 1—10 godzin. Podczas ogrzewania następuje termiczny rozkład związku litu i wytworzenie się spinelu. W ten sposób otrzymywany nośnik posiada wewnętrzną powierzchnię (metoda Beta) przeważnie poniżej około 100 m²/g, korzystnie 1—60 m²/g i posiada przeciętną średnicę porów od 200—800 Å. Na nośnik wprowadza się pallad, korzystnie w postaci wodnego roztworu chlorku sodowo-palladowego, który następnie redukuje się do metalu za pomocą środków redukujących, np. hydrazyny, kwasu mrówkowego, formaldehydu itp. Można również wyjść z innych soli palladu, np. z azotanu albo octanu i redukcję przeprowadzić w podwyższonej temperaturze, np. w temperaturze 100—300°C za pomocą gazów zawierających wodór, ewentualnie po uprzednim przeprowadzeniu soli w tlenki.

Do przeprowadzenia selektywnego uwodornienia stosuje się korzystnie reaktor rurowy zawierający katalizator osadzony w rurach o średnicy wewnętrznej 25–75 mm i długości 1–6 m. Są one otoczone płaszczem chłodzącym. Do ochłodzenia nadaje się woda lub nisko wrzące ciecze, np. węglowodory C_3 albo C_4 . Węglowodory C_4 przeznaczone do uwodornienia wprowadza się do rur od góry, przy czym należy wszystkie rury równomiernie zasilać materiałem przeznaczonym do uwodornienia. W rurach utrzymuje się atmosferę wodoru. Z dolną częścią reaktora połączona jest chłodnica i oddzielnik, w którym następuje oddzielenie ciekłego produktu uwodornienia od gazu zawierającego wodór.

W przestrzeni gazowej tego oddzielnika można rozprężyć małe ilości gazu, przy czym na ogół wystarczy odprowadzenie gazu w takiej ilości, aby zawarty w niej wodór stanowił do 20% wodoru związanego w reakcji.

Węglowodory C_4 przeznaczone do uwodornienia można przemycić przed uwodornianiem alkalicznymi cieczami, np. wodnym roztworem wodorotlenku sodowego albo potasowego i następnie wodą w celu wymycia związków siarki. Węglowodory te mogą jednak zawierać i po przemyciu organiczne związki siarki, zwłaszcza metylomerkaptan, np. w ilości do 20 na milion części siarki. Przerób frakcji C_4 w ciągu godziny na litr przestrzeni reakcyjnej wynosi, np. do 35 kg, korzystnie 15 do 25 kg. Temperatura przy wejściu do reaktora wynosi około 15–25°C. Temperaturę płaszcza chłodzącego otaczającego rury do katalizatora dobiera się tak, aby temperatura produktu uwodornienia opuszczającego reaktor wynosiła poniżej 50°C korzystnie 20–45°C.

W reakcji stosuje się ciśnienie 2–12 atm. Jako gaz do uwodorniania można stosować czysty wodór lub gazy zawierające wodór w ilości co najmniej 60%. Gazy zawierające wodór powinny być wolne od siarkowodoru, tlenosiarczku węgla i tlenku węgla. Stopień uwodornienia acetyleny zależy od dobranej temperatury wodoru. Przy wzroście ciśnienia wodoru wzrasta uwodornienie acetyleny. Jednocześnie zwiększenie ciśnienia wodoru ułatwia uwodornianie butadienu. Dlatego też ciśnienie dobiera się na ogół tak, aby osiągnąć pożądaną stopień usunięcia np. 20–300 części na milion.

Przykład I. Selektywne katalityczne uwodornianie węglowodorów frakcji C_4 przeprowadzono stosując katalizator wytworzony w następujący sposób: tlenek glinowy w postaci kulek o średnicy 3–4 mm i o wewnętrznej powierzchni 230 m²/g nasycono taką ilością wodnego roztworu mrówczanu litowego, aby gotowy katalizator zawierał 2,6% wagowych litu. Nośnik ten ogrzewano w ciągu 4 godzin w temperaturze 1050°C i podczas tego procesu wytworzył się spinel. Na tym nośniku o wewnętrznej powierzchni 31 m²/g osadzono 0,5% wagowych palladu przez nasylenie kulek roztworem wodnym chlorku sodowo-palladowego i przeprowadzono redukcję palladu wodzianem hydrazyny, a następnie przemycie i wysuszenie otrzymanego katalizatora. Tym katalizatorem wypełniono pionowo stojącą rurę o wewnętrznej średnicy 20 mm i o 1500 mm długości. Wprowadzono frakcję C_4

otrzymaną przez rozkład gazów z pirolizy lekkiej benzyny. Frakcję C_4 przemycie najpierw w temperaturze pokojowej 10% roztworem wodnym ługu sodowego i następnie wodą. Przemycie frakcja zawierała organiczne związki siarki w ilości 10 części na milion.

Frakcja C_4 posiadała następujący skład wagowy: butan 7,7%, buten 64,3%, 1,3 — butadien 27,3%, etyloacetylen 0,06%, winyloacetylen 0,13%.

Uwodornianie przeprowadzono wodorem elektrolitycznym pod ciśnieniem całkowitym 5,0 atm w atmosferze wodoru. Węglowodory wprowadzane do reaktora w górnej jego części w atmosferze wodoru ściekały na katalizator i po przejściu przez reaktor i chłodnicę zostały oddzielone od gazu w oddzielniku. Temperatura reakcji wynosiła 20°C przy wejściu do reaktora i 40°C w końcowej warstwie katalizatora.

Ilość wodoru regulowano tak, aby wprowadzony 20% nadmiar wodoru został rozprężony w końcu reaktora. Ilość frakcji C_4 wprowadzonej na godzinę wynosiła 20 kg/na litr katalizatora. Produkt uwodorniony zawierał 0,006% winyloacetyleny i 0,012% etyloacetyleny, przy czym ubytek butadienu wyniósł 4%. Wyniki te otrzymano także przy zachowaniu dokładnie tych samych warunków po upływie miesiąca produkcji ciągłej.

Przeprowadzając uwodornienie przy użyciu katalizatora, na którym osadzono 0,5% palladu w sposób opisany powyżej na wyżarzonym tlenku glinowym, otrzymano na początku próby wyniki podobne do wyżej podanych, ale po upływie siedmiodniowej produkcji i przy ciśnieniu 9 atm zawartość etyloacetyleny w produkcie uwodornienia wynosiła 0,02% i winyloacetyleny 0,019%, a ubytek butadienu wyniósł 10%.

Przykład II. Uwodornianie przeprowadzono jak w przykładzie I, przy użyciu tej samej świeżo przedestylowanej frakcji C_4 . Temperatura reakcji przy wejściu do reaktora wynosiła 20°C i przy wyjściu z reaktora 22°C. Zastosowano wytworzony katalizator w następujący sposób: tlenek glinowy w postaci kulek o średnicy 3–4 mm i powierzchni wewnętrznej 288 m²/g nasycono taką ilością wodnego roztworu mrówczanu litowego, aby gotowy nośnik zawierał 2,6% wagowych litu. Tak nasycony nośnik ogrzewano w temperaturze 1150°C w ciągu 8 godzin, przy czym nastąpiło wytworzenie spinelu. Na nośniku tym o wewnętrznej powierzchni 15 m²/g osadzono 0,1% wagowych palladu przez nasylenie kulek wodnym roztworem chlorku sodowo-palladowego i przez wytrącenie palladu za pomocą alkalicznego wodzianu hydrazyny oraz następne przemycie i wysuszenie.

Produkt uwodornienia zawierał 0,006% winyloacetyleny i 0,012% etyloacetyleny, ubytek butadienu wyniósł 3,2%.

Przykład III. Uwodornienie przeprowadzono w tym samym reaktorze i w tych samych warunkach jak w przykładzie II. Wprowadzono świeżo przedestylowaną frakcję C_4 , którą przemycie uprzednio w temperaturze pokojowej 10% wodnym roztworem ługu sodowego i następnie wodą. Frakcja C_4 miała następujący skład wagowy: butan 5,0%, buten 55,3%, 1,3 — butadien 39,1%,

etyloacetylen 0,1195%, winyloacetylen 0,3174%. Do wytworzenia spinelu litowo-glinowego użyto tlenek glinowy w postaci kulek o średnicy 3 do 4 mm i o powierzchni wewnętrznej 288 m²/g, które nasycano taką ilością wodnego roztworu mrówczanu litowego, aby gotowy nośnik zawierał 1,5% wagowych litu. Tak nasycony nośnik ogrzewano w temperaturze 1050°C w ciągu 4 godzin, po czym nastąpiło wytworzenie spinelu. Na nośniku tym o wewnętrznej powierzchni 50 m²/g osadzono 0,5% wagowych palladu tak, jak opisano w przykładzie II.

Produkt uwodornienia zawierał 0,014% winyloacetyleny i 0,02% etyloacetyleny, ubytek butadienu wyniósł 2,8%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnego katalitycznego uwodornienia węglowodorów frakcji C₄ pod zwiększonym ciśnieniem, przy zastosowaniu nieruchomego katalizatora palladowego osadzonego na nośniku, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator osadzony na nośniku, zawierającym co najmniej 20% wagowych spinelu litowo-glinowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator osadzony na nośniku zawierającym oprócz spinelu glinowo-litowego tlenek glinowy.

3. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się nośnik posiadający powierzchnię wewnętrzną 1—100 m²/g.