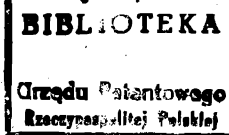


Warszawa, 15 października 1949 r.

URZĄD PATENTOWY



B01j 11/22



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33655

Kl. 12 g, 4/01

Les Usines de Melle
(Melle, Deux Sèvres, Francja)

MKP B01j 11/22

Sposób wytwarzania katalizatorów miedziowych, służących do uwodorniania lotnych związków organicznych, oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

Zgłoszono 13 czerwca 1942 r.

Udzielono 12 kwietnia 1949 r.

Pierwszeństwo: 5 września 1941 r. (Francja)

Proponowano już stosować miedź otrzymaną przez redukcję tlenku miedzi jako katalizator przy uwodornianiu. Wiadomo jednak, że choć miedź, otrzymana według znanych dotychczas procesów redukcji, jest odpowiednia do przeprowadzania w sposób zadowalający reakcji odwodorniania, to jej działanie jako katalizatora uwodorniającego jest dosyć słabe, o ograniczonej przy tym trwałości, nie przekraczającej kilkuset godzin pracy. Niniejszy wynalazek dotyczy nowego sposobu przeprowadzenia redukcji tlenku miedzi, pozwalającego na przygotowywanie katalizatorów bardzo czynnych w zastosowaniu do reakcji zarówno odwodorniających, jak i uwodorniających. Katalizatory te mogą być użyte przy reakcjach uwodorniania w przeciągu długiego czasu, sięgającego do kilku tysięcy godzin pracy bez widocznego spadku ich aktywności. Wynalazek obejmuje również zastosowanie tak otrzymanych katalizatorów do uwodorniania substancji organicznych.

Jest rzeczą znaną, że przy redukcji strąconego tlenku miedzi umieszczonego w rurze, przez którą przepływa strumień wodoru, wydziela się tak znaczna ilość ciepła, że substancja może rozgrzać się miejscami do czerwoności i po ukończeniu procesu często znajdują się w rurze kawałki stopionej miedzi, co wskazuje na wzrost temperatury ponad 1100°C.

Stwierdzono, że zabiegi, stosowane w celu uniknięcia nadmiernych wzrostów temperatury, a zwłaszcza zastosowanie strumienia wodoru zmieszanego z gazem obojętnym, nie są wystarczające. Mimo bowiem zastosowania tych środków można nierzadko zaobserwować za pomocą termometru o małej pojemności cieplnej, umieszczonego w redukowanej substancji, że zachodzą nagle wzrosty temperatury ponad 500°C, podczas gdy termometry, umieszczone bliżej wylotu rury, nie pozwalają dostrzec żadnych zaburzeń i utrzymują się w ustalonej temperaturze, np. 140°C. Jest rzeczą jasną, że

w takich temperaturach metal zostaje silnie przegrzany, co powoduje zmniejszenie skuteczności jego jako katalizatora.

Sposób stanowiący przedmiot niniejszego wynalazku umożliwia uniknięcie wszelkich niepożądanych wzrostów temperatury podczas redukcji tlenku, przy czym prowadzi on do uzyskania katalizatorów o znacznej aktywności i o dużej trwałości, odpowiednich do korzystnego zastąpienia katalizatorów niklowych w wielu przypadkach uwodorniań.

Zasadniczą cechą sposobu postępowania jest przeprowadzenie redukcji tlenku miedzi w cienkiej warstwie przy zastosowaniu przepływowej wymiany cieplnej na dużej powierzchni między warstwą tlenku a cieczą o dużym cieple właściwym, np. wodą. Wspomnianą ciecz ogrzewa się pod tak dobranym ciśnieniem, aby wrzała ona w temperaturze odpowiedniej do redukcji tlenku, po czym skierowuje się na tlenek strumień gazu obojętnego, np. azotu, który następnie jest stopniowo zastępowany wodorem. Wskazane jest przeprowadzanie redukcji tlenku w temperaturze poniżej 150°C , a najkorzystniej około $135^{\circ} - 140^{\circ}\text{C}$.

Należy zaznaczyć, że zasada wymiany cieplnej jest znana i zwykle stosowana przy przeprowadzaniu reakcji katalicznych. Jednocześnie nie proponowano dotychczas zastosowania tej zasady przy wytwarzaniu samych katalizatorów i właśnie to zastosowanie, połączone z powolnym i stopniowym usuwaniem gazu obojętnego i z zastępowaniem go wodorem, pozwala na uzyskanie katalizatorów miedziowych o korzystnych, nie uzyskiwanych dotychczas właściwościach.

Katalizatory miedziowe przygotowane według niniejszego sposobu postępowania są osadzone na nośnikach obojętnych lub półaktywnych. Można je mieszać z innymi substancjami, przy czym sposób postępowania pozostaje w ramach wynalazku. Wynalazek może być wykonywany w różnych urządzeniach. Na załączonym rysunku przedstawiono schemat odpowiedniego urządzenia.

Urządzenie składa się z wiązki rur AA_1 , A_2 i A_3 , wbudowanych w płyty B i B_1 , stanowiące górną i dolną ściankę naczynia C, które jest zaopatrzone w zawór J do samoczynnego regulowania ciśnienia, w przewód pary M i w przewód wody K, połączony z pompą L. Ta część urządzenia stanowi komorę katalityczną. Za komorą znajduje się skraplacz D, a za nim rura O, prowadząca do wentylatora F. W zbiorniku G zbierają się skroplone produkty uwodornienia. N oznacza kurek wypu-

stawiony do gazu, a P — przewód boczny. Między wentylatorem i wiązką rur A — A_3 znajduje się odparowywacz E. I oznacza zbiornik wodoru, a H regulator samoczynnie doprowadzający wodór w miarę spadku ciśnienia.

Działanie urządzenia jest następujące. Rury A — A_3 są napełnione tlenkiem miedzi, do którego mogą być dodane aktywatory. Tlenek ten jest osadzony na nośniku obojętnym, ukształtowanym w postaci pastylek, np. na ziemi krzemowej, na ziemi okrzemkowej, na pumeksie, lub na asbeście. Po napełnieniu azotem rur A — A_3 , skraplacza D, pompy F i odparowywacza E, które wraz z łączącym je przewodem stanowią obwód zamknięty, doprowadza się do napełnionego wodą naczynia C parę wodną pod ciśnieniem np. 4 kg/cm^2 . Za pomocą przyrządu, spustowego nie przedstawionego na rysunku, usuwa się nadmiar wody powstałej wskutek skroplenia się pary. Z chwilą, gdy para zaczyna wydobywać się przez zawór J nastawiony na ciśnienie 4 kg/cm^2 , które odpowiada temperaturze wrzenia wody około 140°C , przerywa się ogrzewanie i rozpoczyna się za pomocą wentylatora F krążenie azotu w obwodzie zamkniętym, co również przyczynia się do ujednostajnienia temperatury wewnątrz rur A — A_3 . Następnie wypuszcza się przez kurek N nieco azotu, co powoduje spadek ciśnienia w przewodach za wentylatorem oraz zasysanie wodoru z gazomierza I dzięki samoczynnemu działaniu regulatora H. Redukcja rozpoczyna się natychmiast; jest ona tym szybsza, im większa ilość wodoru jest dopuszczona do obwodu. Ciepło reakcji utrzymuje w stanie wrzenia wodę znajdującą się w naczyniu C między rurami A — A_3 . Ubytek wody wywołany jej odparowaniem uzupełniany zostaje pompą L i przewodem K.

Redukcja następuje stopniowo i temperatura utrzymuje się na poziomie stałym dzięki przepływowej wymianie ciepła z wodą wrzącą w stałej temperaturze oraz dzięki utrzymywaniu stałego przepływu strumienia gazów. W miarę postępu reakcji zwiększa się stopniowo ilość wodoru dopuszczanego do obwodu, wypuszczając kurkiem N odpowiednie ilości azotu. W ten sposób przeprowadza się całkowitą redukcję tlenku miedzi unikając nadmiernych miejscowych wzrostów temperatury, dzięki czemu otrzymany katalizator odznacza się dużą aktywnością.

Urządzenie, służące do wytwarzania katalizatora, nadaje się równie dobrze do przeprowadzenia uwodornienia lotnych związków organicznych. W tym celu reguluje się zawór J w

taki sposób, aby woda, znajdująca się w naczyniu C, wrzała w temperaturze odpowiedniej do uwodorniania. Następnie odparowuje się związek organiczny, o ile to jest potrzebne w odparowywaczu E, przez który przechodzi strumień wodoru i, mieszając się z parami, unosi je do rur z katalizatorem. Przy jednorazowym przejściu przez warstwę katalizatora uwodornienie może być całkowite lub częściowe. Następnie produkty uwodornienia skierowuje się do skraplacza D, gdzie następuje wydzielenie i przekazanie do zbiornika G składników skraplających się, podczas gdy część nieskroplona wraca do obiegu. Regulator H samoczynnie doprowadza wodór w miarę jego ubytku w opisanym procesie. Jeżeli uwodornianie jest całkowite już po jednorazowym przejściu przez warstwę katalizatora, to ciecz nagromadzona w G składa się zwykle z jednolitego produktu uwodornienia.

Jeżeli redukcja tlenu miedzi oraz następne uwodornianie związku organicznego odbywa się bez przerwy, to ciepło należy dostarczyć jedynie do zapoczątkowania redukcji tlenu. Dalej zaś przebieg sposobu postępowania odbywa się już bez zewnętrznego ogrzewania i aparat może nawet dostarczać ciepła dającego się wyzyskać do dowolnych celów. Temperatura reakcji regulowaną jest wyłącznie za pomocą kontroli ciśnienia wrzenia wody lub innej cieczy, przeznaczanej do wymiany cieplnej. Po każdym zatrzymaniu się procesu z jakiegokolwiek powodu wystarcza dla wznowienia reakcji ogrzanie cieczy do temperatury wrzenia.

Jako substancje organiczne, odpowiednie do uwodorniania za pomocą katalizatorów miedziowych, można wymienić nasycone i nienasycone aldehydy i ketony alifatyczne, nasycone i nienasycone aldehydy aromatyczne, aldehyd furanowy i jego pochodne, pewne alkohole, które przetwarzają się na węglowodory i nityle.

Poniżej podane przykłady ilustrują działanie katalizatorów miedziowych, wytwarzanych według wynalazku.

Przykład I. Uwodornianie acetonu na izopropanol. W urządzeniu, zawierającym 40 rur o długości 2,5 m i średnicy 76 mm, umieszcza się w pastylkach o łącznej pojemności 350 l tlenek miedzi osadzony na pumeksie. Po doprowadzeniu wody do stanu wrzenia pod ciśnieniem nieco poniżej 4 kg/cm² rozpoczyna się redukcję tlenu miedzi w temperaturze 135° C. Po ukończeniu redukcji zmienia się ciśnienie tak, aby uzyskać temperaturę wrzenia wody 150° C i zaczyna się doprowadzać do obwodu zamkniętego aceton w ilości 120 l na godzinę

doprowadzając jednocześnie wodór w nadmiarze równym dwudziestokrotnej ilości teoretycznej. Ilość doprowadzonego wodoru reguluje się zaworem, znajdującym się w przewodzie bocznym P. W tych warunkach przemiana acetonu jest zupełna i w naczyniu G uzyskuje się czysty izopropanol. Jeżeli podwoi się ilość doprowadzanego acetonu do 240 l na godzinę, produkt reakcji składa się w 87% z izopropanolu. Nieprzetworzony aceton można wydzielić z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą destylacji.

Przykład II. Uwodornienie aldehydu krotonowego na butanol.

Katalizator otrzymuje się z tlenu miedzi, osadzonego na ziemi krzemkowej. Redukcję tlenu przeprowadza się w temperaturze 130° C, następnie doprowadza się do obwodu 90 l na godzinę aldehydu krotonowego, utrzymując komorę katalityczną w temperaturze 160° C. Przemiana na butanol jest praktycznie całkowita i w jednym litrze skroplin znajduje się tylko 5 — 20 g aldehydu masłowego.

Przykład III. Uwodornianie alfa-etylo-β-propyloakroleiny.

Katalizator otrzymuje się z tlenu miedzi, aktywowanego 1/1000 częścią tlenu ceru. Redukcja odbywa się w temperaturze 135° C, po czym doprowadza się do obwodu alfa-etylo-β-propyloakroleinę w ilości 75 l na godzinę w temperaturze 160° C. Przemiana na alkohol etyloheksylowy jest ilościowa.

Przykład IV. Uwodornianie aldehydu furanowego.

W tym przypadku stosuje się czysty katalizator miedziowy, uzyskany za pomocą redukcji tlenu miedzi w temperaturze 140° C. Przeprowadza się uwodornianie w temperaturze 170° C, doprowadzając do obwodu aldehyd furanowy w ilości 90 l na godzinę. Skropliny zawierają 40% metylofuranu i 60% alkoholu furfurylowego. W temperaturze niższej, np. 140° C, nie powstaje metylofuran i uzyskuje się jedynie alkohol furfurylowy. Wreszcie, gdy skieruje się na katalizator zamiast aldehydu furanowego alkohol furfurylowy, przekształca się on całkowicie w temperaturze 170° C na metylofuran.

Przy wyżej wymienionych reakcjach nie obserwuje się powstawania nawet śladów żywic lub produktów ubocznych.

Przykład V. Uwodornianie aldehydu octowego.

Uwodornianie to należy przeprowadzić w temperaturze 65° C. W tym celu po przeprowadzeniu redukcji tlenu miedzi w temperaturze 135° — 140° C obniża się temperaturę wrzenia wody do 65° C, zmniejszając ciśnienie

do około 187 mm słupa rtęci. W tych warunkach przetworzenie aldehydu octowego w alkohol etylowy jest praktycznie całkowite.

Zastrzeżenia patentowe

- 1 Sposób wytwarzania katalizatorów miedziowych, służących do uwodorniania lotnych związków organicznych, przez redukcję tlenku miedzi w cienkich warstwach w strumieniu wodoru w temperaturze podwyższonej, znamieny tym, że początkowo tlenek miedzi ogrzewa się do pożądanej temperatury drogą przeponowej wymiany ciepła z cieczą o dużym cieple właściwym, wrzącą w tej temperaturze dzięki odpowiednio dobranemu i utrzymywanemu na tej samej wysokości ciśnieniu, przy równoczesnym zastosowaniu krążenia poprzez ten tlenek w obwodzie zamkniętym gazu obojętnego, następnie przerywa się ogrzewanie cieczy i stopniowo zastępuje się gaz obojętny wodorem, przy czym ciepło reakcji utrzymuje ciecz w stanie wrzenia, a nie powoduje wzrostu temperatury redukowanego tlenku miedzi.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w celu zapoczątkowania reakcji ciecz, służąca do przeponowej wymiany cieplnej

z katalizatorem, ogrzewa się bezpośrednio gorącą parą tej cieczy.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że redukcję tlenku miedzi przeprowadza się w temperaturze 135°C — 140°C.
4. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1 — 3, znamienne tym, że składa się z wiązki wąskich rur (A — A₃), wbudowanych w naczynie (C), zawierające zawór do regulowania ciśnienia (J), ze skraplacza (D), wentylatora (F) i odparowywacza (E), które to części połączone ze sobą przewodami, stanowią obwód zamknięty, wyposażony w odgałęzienia do gazomierza (I) i do zbiornika skroplin (G).
5. Urządzenie według zastrz. 4, znamienne tym, że naczynie (C) zawierające ciecz jest zaopatrzone w urządzenie do bezpośredniego ogrzewania.
6. Urządzenie według zastrz. 4 i 5, znamienne tym, że między źródłem wodoru a zamkniętym obwodem umieszczony jest regulator (H), samoczynnie doprowadzający wodór do obwodu w miarę spadku panującego w nim ciśnienia.

Les Usines de Melle
Zastępca: inż. Wacław Suchowiak.
rzecznik patentowy

Fig. 1.

