



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.10.76 (P. 206807)

Pierwszeństwo: 17.10.75 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 18.07.77

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1980

Int. Cl.² C07C 1/04
B01J 23/74

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt n/Me-
nem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób katalitycznej redukcji monotlenku węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznej redukcji monotlenku węgla za pomocą wodoru z utworzeniem mieszanin węglowodorów o w zasadzie 1—4 atomach węgla, przy czym katalizator składa się z żelaza albo mieszaniny złożonej z żelaza i miedzi jako składników aktywnych.

Jednym z najważniejszych niższych węglowodorów, które są potrzebne w dużych rozmiarach w przemyśle chemicznym jako produkty wyjściowe do wytwarzania licznych produktów wtórnych, jest etylen. Ze względu na poważne zapotrzebowanie na etylen zachodzi potrzeba, aby dla tego produktu udostępnić również inne źródła surowcowe niż ropa naftowa. Jako tego rodzaju źródło surowcowe zaleca się gaz wodny otrzymywany podczas reakcji węgla z parą wodną w wysokiej temperaturze.

Katalityczne uwodornienie monotlenku węgla z utworzeniem węglowodorów opisał np. szczegółowo Winnacker-Weingaertner w „Chemische Technologie”, tom Organische Technologie I, str. 780—803, Carl Hauser Verlag, Monachium, 1952. W tej reakcji powstają w głównej mierze wszystkie węglowodory szeregu olefin i parafin w różnych ilościach, zależnie od tego, jaki stosuje się katalizator i jakie warunki reakcji. Na str. 786 wymienionej pozycji literatury wywiedziono między innymi, że przy uwodornieniu CO z zastosowaniem żelaza albo mieszanin żelazo/miedź jako katalizatora w przeciwieństwie do katalizatorów ko-

2

baltowych uprzywilejowane jest tworzenie olefin i zmniejszona zawartość metanu. Znanie katalizatory stanowią tak zwane katalizatory strącane. W celu ich wytworzenia rozpuszcza się np. metale w kwasie azotowym i strąca szybko na gorąco za pomocą roztworu węglanu metalu alkalicznego. Po strąceniu osad sączy się, przemywa wodą, suszy w temperaturze 110°C, łamie i przesiewa. Redukcję przesianego materiału przeprowadza się przez przeprowadzenie wodoru albo gazu syntezowego w temperaturze 225°C i pod ciśnieniem 10 atn.

Katalizatory żelazowe lub żelazowo-miedziowe, wytworzone w wyżej opisany sposób, są pod względem ich skuteczności katalitycznej przy uwodornieniu CO o tyle niezadowalające, że zawartość węglowodorów C_2-C_4 , w szczególności węglowodorów C_2 , w gazie reakcyjnym jest zbyt mała, to znaczy, że te katalizatory pod względem tworzenia niższych węglowodorów olefinowych nie są wystarczająco selektywne.

Wady znanych sposobów katalitycznej redukcji CO przewyżczyła niniejszy wynalazek, przy czym znaleziono katalizatory żelazo/miedź, które na podstawie ich szczególnego sposobu wytwarzania umożliwiają znaczny wzrost zawartości węglowodorów C_2-C_4 w gazie reakcyjnym otrzymanym przy uwodornieniu CO.

Przedmiotem wynalazku jest zatem sposób katalitycznej redukcji monotlenku węgla za pomocą wodoru z utworzeniem mieszanin węglowodorów o

1—4 atomach węgla w obecności katalizatora złożonego z żelaza albo mieszaniny żelaza i miedzi, który może być ewentualnie naniesiony na nośnik, przy czym mieszaninę gazową złożoną z wodoru i monotlenku węgla w stosunku molowym 0,5—3 do 1 w temperaturze około 200—500°C i ewentualnie pod ciśnieniem 1—100 atn w ilości około 100—10000 normalnych litrów gazu na liter katalizatora i na godzinę przeprowadza się przez katalizator i z gazu odlotowego oddziela się węglowodory o 1—4 atomach węgla, który polega na tym, że stosuje się katalizator złożony z żelaza albo mieszaniny żelaza i miedzi, otrzymany przez obróbkę soli kompleksowej o ogólnym wzorze $Me_x[Fe/CN]_y$, w którym Me oznacza jon żelaza i/ albo miedzi, x oznacza liczbę 1—4 i y oznacza liczbę 1—3, za pomocą wodoru albo mieszanin złożonych z wodoru i monotlenku węgla w temperaturze około 200—500°C, pod ciśnieniem około 5—100 atn i w ciągu około 2—20 godzin.

Okazało się korzystne przeprowadzenie przez katalizator mieszaniny gazowej w stosunku molowym H_2 do CO wynoszącym 0,8—3 do 1 w temperaturze 250°C i pod ciśnieniem 5—50 atn w ilości 200—5000 normalnych litrów na liter katalizatora i na godzinę.

W wyżej wymienionym wzorze ogólnym soli kompleksowych parametry x i y oznaczają korzystnie liczby 2 albo 4 lub 1 albo 3. Wynikają stąd związki o w przybliżeniu następującej budowie: $Fe_4[Fe/CN]_3$, $CuFe[Fe/CN]_3$, $Cu_2[Fe/CN]_3$, $Cu_4[Fe/CN]_3$, przy czym zawartości wody związanej chemicznie oraz resztkowo zawartości metali alkalicznych w tych związkach nie są wymienione.

Katalizator może występować np. w postaci ziarna albo tabletek albo może być również naniesiony na nośniku takim jak tlenek glinu, kwas krzemowy, ziemia okrzemkowa, azbest, włókno szklane, minerały ilaste, pumeks albo węgiel aktywny. W przypadku zastosowania katalizatora na nośniku zawartość składników katalitycznie czynnych na substancji nośnika wynosi korzystnie około 20—95% wagowych, w odniesieniu do ogólnego ciężaru składników katalitycznie czynnych i substancji nośnika.

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

Nanoszenie katalizatorów, wytworzonych w wyżej opisany sposób, na substancję nośną można np. przeprowadzić w ten sposób, że strącanie kompleksowych cyjanów przeprowadza się w wodnej zawieszynie materiału nośnika, oddziela się mieszaninę strąconego cyjanku i materiału nośnika, suszy, przemywa i w żądanej temperaturze redukuje cyjanki za pomocą wodoru.

Obróbka wysuszonego katalizatora za pomocą wodoru nie jest niezbędna. Katalizator można również natychmiast zasilać mieszaniną złożoną

z CO H_2 w żądanej temperaturze reakcji do redukcji kompleksu cyjanku. Jeśli taki katalizator po około 8 godzinach odbiera się z reaktora, zachowuje się on w powietrzu samozapalnie. Zawartość azotu w katalizatorze jest wówczas zmniejszona do około 0,2—0,4% wagowych, to znaczy, że użyty kompleksowy związek cyjanku jest w znacznej mierze zniszczony.

Sposób według wynalazku, jak to jeszcze zostanie przedstawione w następujących przykładach, należy uznać za technicznie postępowy, ponieważ użyty katalizator w reakcji monotlenku węgla z wodorem z utworzeniem mieszanin węglowodorów $C_1—C_4$ wykazuje stosunkowo wysoką selektywność.

Przykład I. Pumeks o wielkości ziarna 2—3 mm wprowadzono do nasyconego na gorąco, wodnego roztworu żelazocyjanku potasu, odlano ciecz znajdującą się na górze, następnie wysuszone i wreszcie zadano nadmiarem roztworu $FeCl_3$. Otrzymaną błękitną masę po przemyciu wodą wysuszone w suszarce w temperaturze 120°C. 30 g wysuszonego produktu napełniono rurę wyłożoną miedzią, o średnicy 16 mm i następnie zredukowano w ciągu 3 godzin w temperaturze 250—300°C i pod ciśnieniem 5 atn za pomocą wodoru.

Przez otrzymany w ten sposób katalizator przeprowadzono na godzinę 30 normalnych litrów mieszaniny H_2/CO w stosunku molowym 1:1 pod ciśnieniem 10 atn. Temperatura reakcji wynosiła 385°C. Gaz opuszczający reaktor zawierał 1,8% objętościowych etylenu i etanu, 7,2% objętościowych metanu, 1% objętościowych węglowodorów C_3 i 0,8% objętościowych węglowodorów C_4 . Ciekłe węglowodory nie zostały utworzone. Uwodornienie przebiegało przy jednoczesnym tworzeniu CO_2 .

Przy zmianie stosunku molowego gazu reakcyjnego z $H_2/CO=1:1$ na 3:1 z zachowaniem pozostałych warunków redukcji otrzymano 9,3% objętościowych CH_4 przy nie zmienionych ilościach węglowodorów C_2 , C_3 i C_4 . Tworzenie CO_2 zmniejszyło się na korzyść tworzenia wody.

Przykład II. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I, przy czym wytworzono granulaty pumeksu zasilony $K_4[Fe/CN]_6$ i granulaty wprowadzono do wodnego roztworu siarczanu żelaza i miedzi w stosunku molowym 1:1. Kompleks cyjanku, naniesiony na granulaty pumeksu, odpowiada sumarycznie w przybliżeniu wzorowi $CuFe/Fe/CN]_6$. Przez wysuszony granulaty przeprowadzono na godzinę 30 normalnych litrów mieszaniny H_2/CO w stosunku molowym 1:1 w temperaturze 345°C i pod ciśnieniem 9,5 atn. Gaz odlotowy z reaktora zawierał 2,4% objętościowych węglowodorów C_2 , 1,3% objętościowych węglowodorów C_3 , 1,1% objętościowych węglowodorów C_4 oraz 6,4% objętościowych metanu.

Przykład III. W zawieszynie 90 g bardzo miążkiego kwasu krzemowego /Aerosil^R, Degussa, Frankfurt nad Menem/ w 2 litrach wody rozpuszczono 0,5 mola $K_4[Fe/CN]_6$. Następnie wprowadzono, mieszając, roztwór 0,5 mola $CuSO_4$ i 0,5 mola $FeSO_4$. Powstający osad odsączono razem z kwasem krzemowym i przemyto gruntownie wodą

i wysuszono. Przez 30 g otrzymanego produktu przeprowadzano w temperaturze 340°C i pod ciśnieniem 9,5 atn na godzinę 30 normalnych litrów mieszaniny H_2/CO w stosunku molowym 1:1, przy czym otrzymano gaz odłotowy, który zawierał 4,4% objętościowych węglowodorów C_2 , 2,2% objętościowych węglowodorów C_3 , 1,2% objętościowych węglowodorów C_4 , oraz 13,2% objętościowych metanu. Ciekłe wyższe węglowodory nie powstały. Reakcja przebiegała z tworzeniem CO_2 .

Przykład IV. Postępowano analogicznie jak w przykładzie III, przy czym jednakże przemytą wodą mieszaninę zmieszano z 5% wagowymi, w odniesieniu do suchej mieszaniny, potasowego szkła wodnego w postaci 28%-go wagowo wodnego roztworu, mieszając, wysuszono i rozdrobniło. Przez przeprowadzenie gazowej mieszaniny H_2/CO przez wysuszony produkt nastąpiła w temperaturze 360°C redukcja kompleksu cyjanku do katalitycznie czynnych substancji aktywnych oraz tworzenie gazu reakcyjnego, który zawierał 3,5% objętościowych węglowodorów C_2 obok 9,6% objętościowych CH_4 .

Przykład V. Postępowano analogicznie jak w przykładzie III, przy czym jednakże zamiast kwasu krzemowego /Aerosil/ zastosowano produkt dostępny pod nazwą Condea-Tonerdehydrat firmy Condea Petrochemie Gesellschaft mbH, Brunsbüttel. W temperaturze reakcji 315°C otrzymano gaz reakcyjny o zawartości 2,8% objętościowych węglowodorów C_2 obok 7,8% objętościowych metanu.

Przykład VI. Wodny roztwór 2 moli $CuSO_4$ zmieszano z wodnym roztworem 1 mola $K_4[Fe/CN]_6$, mieszając, i wytrącono żelazocyjanek miedzi o przybliżonym wzorze $Cu_2[Fe/CN]_6$. Osad odsączono, przemito wodą, wysuszono i sprasowano na tabletki. Przez 30 g tabletek przeprowadzano na godzinę 30 normalnych litrów mieszaniny H_2/CO w stosunku molowym 3:1 w temperaturze 360°C i pod ciśnieniem 9,5 atn, przy czym otrzymano gaz reakcyjny o zawartości 2,66% objętościowych węglowodorów C_2 i 11,7% objętościowych metanu. Przy uwodornieniu utworzyła się woda.

Przykład VII. Z wodnego roztworu żelazocyjanku potasu, w którym był przeprowadzony w zawiesinę miążkoziarnisty pumeks, wytrącono żelazocyjanek miedzi przez wprowadzenie wodnego roztworu siarczany miedzi i strącono na pumeksie. Mieszaninę złożoną z pumeksu i żelazocyjanku miedzi odsączono, przemito wodą i wysuszono w temperaturze około 60°C. 30 g otrzymanego produktu zasilano na godzinę 30 normalnymi litrami mieszaniny H_2/CO w stosunku molowym 3:1 w temperaturze 320°C i pod ciśnieniem 9,5 atn. Gaz reakcyjny zawierał 3% objętościowe węglowodory C_2 i 10,5% objętościowych metanu. Tlen zawarty w przereagowanym gazie CO występował jako CO_2 .

Przykład VIII. W roztworze 0,5 mola $K_4[Fe/CN]_6$ w 2 litrach wody przeprowadzano w zawiesinę 90 g Aerosil'u R. Do zawiesiny włączono roztwór złożony z 1 mola $CuSO_4$ i 2 litrów wody i wytrącono $Cu_2[Fe/CN]_6$. Zawiesinę przesaćcono, pozostałość na sączku przemito wodą i wysuszono. Przez wysuszony produkt przeprowa-

dzano w temperaturze 320°C i pod ciśnieniem 9,5 atn na godzinę 30 normalnych litrów gazowego strumienia CO/H_2 w stosunku molowym $H_2:CO = 1:1$. Po zredukowaniu wysuszonego produktu do katalitycznie czynnych substancji aktywnych katalizator dostarczał gaz reakcyjny o zawartości 2,7% objętościowych węglowodorów C_2 , 1,5% objętościowych węglowodorów C_3 , 0,7% objętościowych węglowodorów C_4 i 4,6% objętościowych CH_4 .

Przykład IX. Postępowano analogicznie jak w przykładzie VIII, przy czym jednak zamiast Aerosil'u R zastosowano Al_2O_3 jako substancję nośnika. Al_2O_3 stanowił produkt dostępny w handlu pod określeniem tlenek glinu C^R , firmy Degussa, Frankfurt nad Menem. Otrzymany gaz reakcyjny zawierał 3,5% objętościowych węglowodorów C_2 i 11,5% objętościowych CH_4 .

Przykład X. 0,5 mola Cu/NO_2 rozpuszczono w wodzie, zadano amoniakiem i następnie otrzymany intensywnie błękitny roztwór odbarwiono za pomocą chlorowodzanu hydroksyloaminy. Do tego roztworu dodano 0,125 mola $K_4[Fe/CN]_6$ w 200 ml wody. Powstały biały osad o przybliżonym składzie $Cu_2[Fe/CN]_6$ odsączono, przemito wodą, wysuszono i tabletkowano. Przez 30 g tabletkowanego produktu przeprowadzano na godzinę 30 normalnych litrów mieszaniny H_2/CO w stosunku molowym 1:1 w temperaturze 340°C i pod ciśnieniem 9,5 atn. Otrzymany gaz reakcyjny zawierał 2,5% objętościowych węglowodorów C_2 i 10% objętościowych CH_4 .

Przykład XI. 1,2 mola Cu/NO_2 rozpuszczono w wodzie, zadano amoniakiem i otrzymany intensywnie błękitny roztwór odbarwiono za pomocą siarczany hydroksyloaminy. W tym roztworze przeprowadzono w zawiesinę 90 g Aerosil'u R i zawiesinę zadano wodnym roztworem 0,3 mola $K_4[Fe/CN]_6$. Zawiesinę odsączono, pozostałość na sączku przemito wodą i wysuszono. Przez 30 g wysuszonego produktu przeprowadzano na godzinę 30 normalnych litrów gazowego strumienia H_2/CO w stosunku molowym 1:1 w temperaturze 325°C i pod ciśnieniem 9,5 atn. Otrzymany gaz reakcyjny zawierał 2,6% objętościowych węglowodorów C_2 i 11,2% objętościowych CH_4 .

Przykład XII. Postępowano analogicznie jak w przykładzie XI, przy czym jednakże zamiast Aerosil'u R zastosowano tlenek glinu o określeniu tlenek glinu C, Degussa. Gaz reakcyjny zawierał 2,5% objętościowych węglowodorów C_2 i 9,2% objętościowych CH_4 .

Przykład XIII. /przykład porównawczy/. Gotący roztwór złożony z 1 mola Cu/NO_2 , 0,5 mola Fe/NO_2 , 6 g Zr/NO_2 i 2 litrów wody, intensywnie mieszając, połączono z 2,5 litrami wodnego roztworu, zawierającego 2 mole Na_2CO_3 . Następnie do mieszaniny wprowadzono, mieszając, 100 g ziemi krzemkowej. Powstały osad odsączono, przemito dokładnie wodą i wysuszono. 30 g wysuszonego produktu poddano najpierw redukcji za pomocą wodoru w temperaturze 300°C i pod ciśnieniem 5 atn w ciągu 2 godzin. Następnie przez katalizator przeprowadzono na godzinę 30 normalnych litrów gazowej mieszaniny H_2/CO w stosunku molowym 2:1.

Zawartość węglowodorów C_2 , metanu i CO_2 w gazie reakcyjnym w zależności od temperatury reakcji przedstawiono w następującej tablicy.

Tablica

Temperatura (°C)	Ciśnienie (atn)	Węglowodory C_2 (% objętościowe)	CH_4 (% objętościowe)	CO_2 (% objętościowe)
350	9,5	0,22	0,98	0,99
390	9,5	0,35	1,60	1,64
410	9,5	0,33	1,65	1,55

W przypadku soli, wymienionych w powyższych przykładach i przeznaczonych do wytwarzania katalizatora, dla uproszczenia zrezygnowano z podania każdorazowej zawartości wody związanej chemicznie w solach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznej redukcji monotlenku węgla za pomocą wodoru z utworzeniem mieszanin węglowodorów o 1—4 atomach węgla w obecności katalizatora składającego się z żelaza albo mieszaniny żelaza i miedzi, który może być ewentualnie naniesiony na nośnik, polegający na tym, że mieszaninę gazową złożoną z wodoru i mono-

tlenku węgla w stosunku molowym 0,5—3 do 1 w temperaturze około 200—500°C i ewentualnie pod ciśnieniem 1—100 ata przeprowadza się przez katalizator w ilości około 100—10000 normalnych litrów gazu na litr katalizatora i na godzinę przeprowadza się przez katalizator i z gazu odlotowego oddziela się węglowodory o 1—4 atomach węgla, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator składający się z żelaza albo mieszaniny żelaza i miedzi, otrzymany przez obróbkę soli kompleksowej o ogólnym wzorze $Me_x[Fe/CN]_y$, w którym Me oznacza jon żelaza i/albo miedzi, x oznacza liczbę 1—4 i y oznacza liczbę 1—3, za pomocą wodoru albo mieszanin złożonych z wodoru i monotlenku węgla w temperaturze około 200—500°C, pod ciśnieniem około 5—100 atn i w ciągu około 2—20 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym parametr x oznacza liczbę 2 albo 4 i parametr y oznacza liczbę 1 albo 4.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator w postaci ziarna albo tabletek albo naniesiony na substancję nośnika.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się składniki czynne katalitycznie na substancji nośnika w ilości około 20—95% wagowych, w odniesieniu do ogólnego ciężaru składników czynnych katalitycznie i substancji nośnika.