



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33316

K. 12 o, 1/03

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Mij.
(International Hydrocarbon Synthesis Company)
(Haga, Niderlandy)

Sposób otrzymywania węglowodorów za pomocą reakcji tlenku węgla z wodorem

Patent dodatkowy do patentu nr 3255 32 5 57

Zgłoszono 27 marca 1939 r.

Udzielono 5 lipca 1947 r.

Najdłuższy czas trwania patentu do 25 stycznia 1959 r.



W patencie nr 32558 opisano sposób otrzymywania z tlenku węgla i wodoru węglowodorów zawierających więcej aniżeli jeden atom węgla w cząsteczce oraz ciekłych lub stałych pochodnych tlenowych węglowodorów. Sposób ten przeprowadza się w obecności katalizatorów, składających się ze spieczonego metalu z grupy żelaza, otoczonego cieczą.

Stwierdzono obecnie, że sposób opisany w tym patencie daje większe korzyści, jeżeli jako katalizatory stosuje się wymienione spieczone metale grupy żelaza wraz z takimi związkami potasowcowymi, które w roztworze wodnym wykazują odczyn o-

bojętny lub kwaśny i które praktycznie nie rozkładają się w temperaturze do 1000° C.

Poza tym stwierdzono, że katalizatory wymienione można również stosować w przypadku, gdy nie są one otoczone cieczą podczas reakcji, np. gdy tą ostatnią przeprowadza się w postaci gazowej.

Spieczone metale grupy żelaza, z których najczęściej stosuje się żelazo, można przyrządzić najdogodniej z odpowiednich proszków metali lub metali w postaci porowatej.

Proszki metali można sporządzić w jakikolwiek odpowiedni sposób, np. przez rozkład organicznych związków metali, jak

karbonylku żelaza, przez redukcję pyłu tlenków lub wodorotlenków metali lub przez rozkład i redukcję innych odpowiednich związków metali, jak węglanów, azotanów lub szczawianów.

Odpowiednie metale w postaci porowatej można otrzymać przez redukcję tlenków lub wodorotlenków metali w postaci większych bryłek lub przez sprasowanie proszków metali.

Spiekanie metali osiąga się przez ogrzewanie do temperatury ponad 500°C , najkorzystniej ponad 600°C aż do temperatury 1000°C , przez czas tak długi, aż nastąpi widoczne zmniejszenie się objętości (najlepiej więcej aniżeli 10%). W przypadku proszków metali, cząstki proszku zbijają się, a w przypadku metali porowatych zachodzi zmniejszenie się porowatości. Podczas spiekania stosuje się atmosferę gazów nie powodujących utleniania, np. azotu. W wielu przypadkach jest korzystnie przeprowadzić spiekanie w obecności gazów redukujących, jak wodoru lub gazów zawierających wodór. Spiekanie można też przeprowadzić w próżni. Gdy jako materiał wyjściowy stosuje się związki metali, które się redukuje, to najpierw przeprowadza się redukcję w stosunkowo niskich temperaturach, np. w temperaturze od 400°C — 500°C w obecności gazów redukujących, przy czym nie zachodzi spiekanie, po czym spieka się metale w temperaturze ponad 500°C , korzystnie ponad 600°C , w obecności gazów nie utleniających lub w próżni. Redukcję i spiekanie można również przeprowadzić w jednym zabiegu, np. traktując tlenek w temperaturze powyżej 500°C (np. 850°C) gazami redukującymi, przez taki okres czasu, że nie tylko zachodzi redukcja, lecz również spiekanie utworzonego metalu. Szybkość strumienia i ciśnienie cząstkowe wodoru winno być dobrane do szybkości redukcji traktowanego związku metalu.

Spiekanie można też przeprowadzać pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego a

także w kilku zabiegach pod różnymi ciśnieniami i w różnych temperaturach.

Jako związki potasowcowe, które się dodaje do wytwarzanego katalizatora, wymienić można szczególnie chlorowcopotasowce, np. chlorek potasu, bromek potasu, chlorek sodu lub fluorek sodu. Inne związki potasowców, nadające się do sposobu według wynalazku, są to np. nie reagujące alkalicznie fosforany sodu lub potasu, jak fosforan sodu pierwszorzędowy lub fosforan potasu pierwszorzędowy. Wymienionych związków potasowcowych dodaje się zwykle w ilościach od $0,5\%$ do 15% wagowych lub więcej w stosunku do ilości użytego metalu. W wielu przypadkach starcza nawet dodatek $0,1\%$ lub mniej.

Związków potasowcowych można dodawać do stosowanych jako katalizatory metali przed, po lub nawet podczas spiekania. Na przykład żelazo metaliczne, otrzymane przez rozkład karbonylku żelaza, może być zmieszane w stanie wilgotnym ze stałym chlorkiem sodu przed spiekanem. Do związków żelaza, jak tlenków lub wodorotlenków, można przed ich redukcją do żelaza metalicznego dodawać bromku sodu. W wielu przypadkach jest korzystnie osadzać związki potasowców w postaci roztworów wodnych na metalu lub związku metalu poddawanemu redukcji.

Do proszków lub porowatych metali można jako dodatek do wymienionych wyżej związków potasowców stosować jeszcze inne substancje zwiększające ich aktywność, np. tlenki lub wodorotlenki glinu, dwutlenek krzemu, związki miedzi, tytanu, manganu, wolframu, molibdenu, chromu, toru, ceru, cyrkonu lub inne metale ziem rzadkich. Wymienionych substancji dodaje się jedynie w małych ilościach, tak by metal grupy żelaza tworzył główny składnik katalizatora.

Gazy wyjściowe, tlenek węgla i wodór, można stosować w tych samych ilościach objętościowych, lecz tlenek węgla może też

być w nadmiarze do wodoru lub odwrotnie. Dodatkowe ilości tlenu węgla lub wodoru, lub obydwóch gazów można też dodawać w różnych częściach komory reakcyjnej. W wielu przypadkach korzystnie jest poddawać reakcji mieszaniny gazów zawierające tlenu węgla więcej aniżeli 50%, np. 60% — 70%.

Reakcję tlenu węgla z wodorem jest korzystnie przeprowadzać w temperaturach między 180° C a 450° C, najkorzystniej pod zwiększonymi ciśnieniami od 5 do 100 atm lub wyższymi, można jednakże stosować również ciśnienie atmosferyczne. Produktami reakcji są głównie nisko wrzące węglowodory, wrzące w granicach wrzenia benzyn, lecz tworzą się również wyższe węglowodory, które wrą w granicach wrzenia olejów średnich i olejów ciężkich, jak również stałe węglowodory parafinowe i węglowodory gazowe zawierające więcej aniżeli jeden atom węgla w cząsteczce. Poza tym otrzymuje się również ciekłe pochodne tlenowe węglowodorów, np. metanol lub wyższe alkohole, jak alkohol izobutyłowy, ketony, aldehydy oraz kwasy w mniejszych lub większych ilościach zależnie od utrzymywania szczególnych warunków reakcji.

Przykład. Proszek żelaza, który otrzymano przez termiczny rozkład karbonyliku żelaza, rozrabia się na pastę z 5% wagowymi chlorku potasu i tą samą ilością wody, następnie podgrzewa się, prasuje w kształtki wielkości grochu, po czym przez 4 godziny traktuje się wodorem w temperaturze 850° C, podczas którego zachodzi spiekanie. Katalizator tak uzyskany umieszcza się w naczyniu reakcyjnym, do

którego doprowadza się mieszaninę gazów zawierającą 55% tlenu węgla, 44% wodoru i 1 % azotu, w temperaturze 330° C i pod ciśnieniem 15 atm.

Otrzymuje się produkt ciekły, który składa się głównie z węglowodorów (z kilkoma procentami pochodnych tlenowych węglowodorów), które w 95% wrą w granicach wrzenia benzyny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania węglowodorów za pomocą reakcji tlenu węgla z wodorem według patentu nr 32558, znamieny tym, że jako katalizatory stosuje się metale grupy żelaza poddane spieczeniu wraz z aktywatorami będącymi związkami potasowców, które w roztworze wodnym wykazują odczyn obojętny lub kwaśny i które praktycznie nie rozkładają się w temperaturach do 1000° C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizator nie otoczony cieczą.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że jako metal grupy żelaza stosuje się żelazo.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że jako związek potasowcowy stosuje się chlorowcopotasowiec.

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Mij.
(International Hydrocarbon Synthesis Company)

Zastępca: Mgr Andrzej Au
rzecznik patentowy