

URZĄD PATENTOWY



CO7c 1/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26803.

Kl. 12 o, 1/03.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania ciekłych i gazowych węglowodorów i ich pochodnych z mieszanin wodoru i tlenku węgla.

Zgłoszono 13 listopada 1936 r.

Udzielono 9 czerwca 1938 r.

Pierwszeństwo: 14 listopada 1935 r. (Niemcy).

Proponowano już poddawanie tlenku węgla przemianie za pomocą wodoru w podwyższonej temperaturze i pod zwykłym ciśnieniem w obecności żelaza lub materiałów zawierających żelazo, jako katalizatorów, przy czym przy tego rodzaju przemianie powstają przeważnie węglowodory parafinowe. Według innego sposobu, w którym przemianę wspomnianych materiałów wyjściowych przeprowadza się pod zwiększonym ciśnieniem, otrzymuje się przeważnie produkty, zawierające tlen. Katalizatory otrzymywane przez strącanie roztworów soli niklowych, stosowane w tych sposobach, ulegają na ogół bardzo łatwo roztrączeniu i łatwo rozpadają się pod działaniem naprężeń mechanicznych.

Stwierdzono, że wytwarzanie ciekłych i gazowych węglowodorów lub ich pochod-

nych z mieszanin tlenku węgla i wodoru przebiega nie tylko pod ciśnieniem atmosferycznym, lecz, zupełnie niespodziewanie, przebiega z bardzo dobrą wydajnością również i pod zwiększonym ciśnieniem, jeśli przemianę przeprowadza się w temperaturze podwyższonej w obecności katalizatorów, otrzymywanych przez traktowanie w temperaturach wyższych od 300°C stopionego tlenku żelazawo-żelazowego gazami redukującymi, najkorzystniej wodorem lub gazami zawierającymi wodór, i zawierających (najkorzystniej) dodatki aktywujące, zwłaszcza tytan lub krzem albo ich związki. Katalizatory, otrzymywane w ten sposób, są bardzo twarde oraz mocne i wyróżniają się bardzo dobrą aktywnością. Stopiony tlenek żelazawo-żelazowy, niezbędny do ich wytworzenia, otrzymuje się przez

stopienie w strumieniu tlenu żelaza metalicznego, stosowanego do tego celu najkorzystniej w stanie rozdrobnionym, np. w postaci proszku lub wiórków. Związek ten można również otrzymać i z innych dowolnych związków żelaza, które w wyniku stopienia albo następującego potem ochłodzenia dają stop, składający się z tlenku żelazawo-żelazowego lub zawierający ten związek, a więc zwłaszcza z samego tlenku żelazawo-żelazowego lub ze zwykłego tlenku żelaza, który w temperaturach topnienia wydziela tlen, albo też z substancji, nazywanej często tlenkiem żelazawym, który jako związek jednorodny nie jest trwały w zwykłych warunkach, lecz stanowi mieszaninę tlenku żelazawo-żelazowego i metalicznego żelaza (patrz dzieło Gmelina „Handbuch der Anorganischen Chemie” tom o żelazie, część B, str. 26). Produkty otrzymywane za pomocą tych katalizatorów składają się przeważnie z węglowodorów, zwłaszcza o charakterze nienasyconym, i zawierają zaledwie małe ilości substancji zawierających tlen.

Wymienione wyżej katalizatory posiadają szczególnie dużą aktywność w tym przypadku, gdy się je otrzymuje przy zastosowaniu dodatków aktywujących. Stwierdzono, że w zastosowaniu do niniejszego celu bardzo silne działanie aktywujące wywierają przede wszystkim tytan i krzem lub ich związki, jak np. dwutlenek tytanu lub dwutlenek krzemu. Dobrymi środkami aktywującymi okazały się następnie uran, mangan, wolfram, chrom i molibden oraz ich związki, jak również miedź i srebro oraz ich związki albo też potas, wapń, magnez i bar oraz ich związki. Wszystkie te dodatki można stosować w ilości do 20% (w stosunku do ilości żelaza). Korzystnymi są również mniejsze ilości (do około 6%) niklu i kobaltu oraz związków tych metali.

Szczególnie korzystne działanie wykazują katalizatory, które zawierają dodatek

dwóch lub większej liczby powyżej wymienionych metali albo ich związków. Spośród wzmiankowanych katalizatorów korzystnymi są te, które zawierają tytan albo krzem lub ich związki albo też jednocześnie obydwa te pierwiastki lub ich związki. Katalizator zawiera na ogół oprócz żelaza odpowiednią ilość (do 20%) krzemu, tytanu albo też obu tych pierwiastków, ewentualnie w postaci ich związków, następnie metal ciężki, odmienny od żelaza, i metal potasowcowy, zwłaszcza potas; korzystna jest oprócz tego obecność metalu wapniowcowego i ewentualnie jako dalszego dodatku, niewielkiej ilości kobaltu lub niklu. Niewielki dodatek cyny lub ołowiu doskonale przeciwdziała wydzielaniu się węgla na katalizatorze. Wszystkie wymienione pierwiastki, które mają być dodane do katalizatora, można oczywiście stosować w postaci ich związków. Zwilżenie masy przed jej stopieniem powoduje w wielu przypadkach wzrost aktywności.

Otrzymywanie katalizatorów jest łatwe i skuteczniejsza się (najlepiej) w ten sposób, że sproszkowane żelazo lub też wiórki miesza się z dodatkami aktywującymi, następnie wprowadza je do odpowiedniego tygla, celowo do chłodzonego wodą tygla żelaznego o podwójnych ściankach, po czym w tyglu zapala się kawałek papieru lub drzewa i natychmiast wdmuchuje mocny strumień tlenu. Wskutek dużego ciepła reakcji podczas procesu spalania żelaza w tlenie masa rozżarza się do białości, aż prawie cała ilość żelaza przejdzie w tlenek żelazawo-żelazowy.

Stopiony i zawierający wymienione dodatki aktywujące tlenek żelazawo-żelazowy traktuje się przed użyciem gazami redukującymi bądź w piecu, w którym następuje przemiana gazów, zawierających tlenek węgla, bądź też w oddzielnej aparaturze. W niektórych przypadkach do gazu redukującego korzystnie jest dodać amoniaku. Traktowanie gazami redukującymi

można przeprowadzać pod ciśnieniem zwykłym lub też zwiększonym. Pod zwykłym ciśnieniem musi być stosowana stosunkowo wysoka temperatura, przeważnie w granicach 450° — 850°C , pod zwiększonym zaś ciśnieniem jest ona z reguły wyższa od 400°C .

Produkty, otrzymywane według sposobu niniejszego przez traktowanie mieszanin wodoru i tlenku węgla, zawierają obok dwutlenku węgla nieco wody i niewielkie ilości zawierających tlen pochodnych węglowodorowych z węglowodorów po większej części nienasyconych, w mniejszej zaś części — nasyconych.

Nadmiar ciepła reakcji, wywiązującego się przy reagowaniu wodoru z tlenkiem węgla w obecności wyżej wymienionych katalizatorów, należy celowo szybko odprowadzać, ponieważ w przeciwnym przypadku katalizatory przegrzewają się aż do spieczenia. Temperatura reakcji leży (najkorzystniej) w granicach 300° i 420°C , ciśnienie — celowo powyżej 50 atm, najkorzystniej zaś w granicach 100 i 250 atm. Można jednak, jak to już poprzednio wspomniano, pracować i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Przykład I. 1 000 g sproszkowanego żelaza, otrzymanego przez rozkład karboonylku żelazowego, stapia się w obecności tlenu wraz z 50 g azotanu uranylowego i 50 g dwutlenku tytanu w tyglu żelaznym, chłodzonym wodą. Stop po ochłodzeniu stanowi stałą i twardą masę, którą rozdrabnia się na ziarna o wielkości 5 do 10 mm i traktuje wodorem w 460°C .

330 cm^3 katalizatora otrzymanego w powyższy sposób rozpościera się warstwą o grubości około 1 do 2 cm pomiędzy dwiema płaskimi wężownicami grzejnymi, wykonanymi z rury miedzianej, w piecu znajdującym się pod wysokim ciśnieniem, po czym przez katalizator przeprowadza się od góry do dołu mieszaninę gazową, składającą się z około 50% tlenku węgla i 50% wodoru. Przez wężownice grzejne przepro-

wadza się przegrzaną parę wodną, służącą do ogrzewania i do pobierania ciepła reakcyjnego. W komorze, zawierającej katalizator, utrzymuje się ciśnienie od 75 do 80 atm i temperaturę 370 — 410°C ; gaz przepływa przez tę komorę z szybkością 300 l na godzinę (w przeliczeniu na gaz opuszczający piec). Gaz opuszczający piec zawiera przeciętnie na metr sześcienny 73 cm^3 ciekłego oleju i 157 cm^3 węglowodorów, skraplających się pod zwykłym ciśnieniem i w temperaturze — 80°C ; węglowodory te, podobnie jak i olej, posiadają przeważnie charakter olefinowy. Otrzymany olej zawiera jeszcze 2,3% tlenu; jego liczba jodowa wynosi 110. Analiza gazu uchodzącego z pieca po skropleniu składników, przechodzących w stan ciekły w zwykłej temperaturze, wykazuje skład następujący:

38,3%	objętościowych CO_2
5,1%	„ C_nH_{2n} ($n > 2$)
18,4%	„ CO
24,0%	„ H_2
10,2%	„ $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1, 3$)
3,7%	„ N_2 .

Część wodnista otrzymanych ciekłych produktów, która powstaje w ilości 71 cm^3 na metr sześcienny gazu uchodzącego z pieca, zawiera około 5% alkoholu.

Przykład II. 1 000 g sproszkowanego żelaza stapia się w strumieniu tlenu wraz z 5 g dwutlenku tytanu, 5 g azotanu uranylowego i 10 g tlenku wapnia w tyglu żelaznym, chłodzonym wodą. Stop po ochłodzeniu rozdrabnia się i traktuje wodorem w 460°C , po czym w tej samej temperaturze utlenia powietrzem i ponownie w tej samej temperaturze poddaje działaniu wodoru.

$1\,075\text{ cm}^3$ tego katalizatora umieszcza się w znajdującym się pod wysokim ciśnieniem piecu o prześwicie 100 mm i układa go w 8 warstwach o grubości 4 cm na wężownicy grzejnej, przez którą przepływa

pod ciśnieniem przegrzana para wodna. Przez piec przeprowadza się w temperaturze 380 — 410°C i pod ciśnieniem 50 — 100 atm taką ilość mieszaniny gazów o wartości 47 — 50% tlenku węgla i 53 — 50% wodoru, iż otrzymuje się na godzinę 500 l gazu opuszczającego piec. Powstaje przy tym 50 — 70 g oleju, 60 do 90 g węglowodorów o niskiej temperaturze wrzenia i 100 g wody na metr sześcienny gazu opuszczającego piec. Olej zawiera 0,11 do 0,5% tlenu i posiada liczbę zmydlania 1,9 do 4,5 oraz liczbę jodową 155. Węglowodory o niskiej temperaturze wrzenia składają się przeważnie z olefin o 3 — 5 atomach węgla w cząsteczce.

Przykład III. 1 000 g sproszkowanego żelaza miesza się z 50 g sproszkowanego krzemu, 50 g kwasu wolframowego, 1 g tlenku niklu, 50 g wodorotlenku potasu i 50 g wody, po czym mieszaninę stapia się w strumieniu tlenu. Stop po ochłodzeniu i rozdrobnieniu traktuje się w temperaturze 650°C mieszaniną dwóch części wodoru i jednej części amoniaku.

Katalizator otrzymany w ten sposób umieszcza się warstwą o długości 250 mm w przystosowanej do wysokich ciśnień rurze o prześwicie 16 mm i długości 500 mm. Następnie w temperaturze 350° — 400°C i pod ciśnieniem 110 — 150 atm przeprowadza się mieszaninę gazów, zawierającą 34% tlenku węgla i 66% wodoru. Gaz uchodzący z pieca otrzymuje się w ilości 10 l na godzinę; posiada on skład następujący:

23 %	objętościowych	CO_2
4,4%	„	C_nH_{2n} ($n > 2$)
2,6%	„	CO
47 %	„	H_2
19 %	„	CH_4
4 %	„	N_2 .

1 m³ gazu opuszczającego piec zawiera 360 cm³ oleju i węglowodorów o niskiej temperaturze wrzenia oraz 54 cm³ wody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania ciekłych i gazowych węglowodorów i ich pochodnych z mieszanin wodoru i tlenku węgla, znamieny tym, że przemianę tę przeprowadza się w obecności katalizatorów, które się otrzymuje przez traktowanie stopionego tlenku żelazawo-żelazowego gazami redukującymi, najkorzystniej wodorem lub gazami zawierającymi wodór, w temperaturach powyżej 300°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizatory, zawierające domieszkę tytanu albo krzemu, tytanu i krzemu albo też ich związków.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że stosuje się katalizatory, zawierające, jako substancje aktywujące, oprócz tytanu albo krzemu, tytanu i krzemu albo też ich związków metale, najkorzystniej uran, mangan, wolfram, chrom, molibden, miedź lub srebro, albo ich związki lub też niewielkie ilości niklu lub kobaltu albo ich związków i ewentualnie ponadto związki metali potasowcowych, zwłaszcza potasu, lub też związki metali wapniowcowych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że przemianę tlenku węgla za pomocą wodoru przeprowadza się pod ciśnieniem zwiększonym, najkorzystniej powyżej 50 atm, a zwłaszcza w granicach 100 — 250 atm, najlepiej w temperaturze 200 — 420°C.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że katalizatory traktuje się gazami redukującymi w temperaturze 400 — 850°C pod ciśnieniem zwiększonym lub bez stosowania zwiększonego ciśnienia, ewentualnie z dodatkiem amoniaku.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

