

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
C04C, 1/06
OPIS PATENTOWY

Nr 32558

Kl. 12 o, 1/03

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

Sposób przemiany tlenku węgla za pomocą wodoru

Zgłoszono 26 lipca 1938

Udzielono 25 stycznia 1944

Pierwszeństwo: 26 sierpnia 1937 (Niemcy)

Proponowano już przeprowadzać w ośrodku ciekłym za pomocą wodoru przemianę tlenku węgla, mającą na celu wytwarzanie węglowodorów o więcej niż jednym atomie węgla w cząsteczce i (albo) ciekłych lub stałych tlenowych pochodnych węglowodorów, np. metanolu lub wyższych alkoholi, takich jak alkohol izobutylový, lub też ketonów, aldehydów, kwasów i produktów podobnych.

Stwierdzono, że przemiana ta przebiega szczególnie korzystnie w ośrodku ciekłym wówczas, gdy jako katalizatory stosuje się spiekane metale ciężkie, zwłaszcza metale 8-ej grupy układu okresowego pierwiastków, a spośród nich przede wszystkim żelazo.

Do wytwarzania spieczonych metali sto-

suje się celowo jako produkt wyjściowy proszek metalowy lub metal porowaty. Można je wytwarzać w sposób dowolny; proszek metalowy otrzymuje się np. przez rozkład odpowiednich związków karbonylowych, takich jak karbonylek żelaza, albo przez redukcję sproszkowanych tlenków, wodorotlenków lub innych związków metali, takich jak azotany, węglany, szcziawiany i podobne, które przeprowadza się w metal przez redukujące traktowanie w podwyższonej temperaturze, metal zaś porowaty wytwarza się przez redukcję tlenków, wodorotlenków i podobnych związków metali w postaci bryłek albo przez stłaczanie proszków metalowych.

Spiekanie metali przeprowadza się w temperaturach powyżej 500°C, najkorzyst-

niej powyżej 600°C, np. w temperaturze 700°, 800°, 900° lub 1000°C, w taki sposób, że przestrzeń, jaką zajmuje metal, staje się widocznie mniejsza; w przypadku proszków metalowych następuje spiekanie się cząstek proszku, a w przypadku metali porowatych — zmniejszenie porowatości. Zmniejszenie objętości wynosi na ogół powyżej 10%. Temperatury nie powinny jednak być tak wysokie, aby nastąpiło stopienie się metali. Przy procesie spiekania mogą być obecne gazy nieutleniające, takie jak azot. W wielu przypadkach korzystną jest rzeczą przeprowadzanie procesu w obecności gazów redukujących, takich jak wodór lub gazy zawierające wodór. Spiekanie można również przeprowadzać w próżni. Jeżeli jako produkt wyjściowy stosuje się związki metali, podlegające redukcji, np. tlenki metali 8-ej grupy, to można je najpierw przeprowadzić w metalu przez traktowanie w stosunkowo niskiej temperaturze, np. w temperaturze 400°C lub 500°C, za pomocą gazów redukujących, przy czym jeszcze nie następuje spiekanie, a następnie spieka się je w temperaturze powyżej 500°C, najkorzystniej powyżej 600°C, w obecności gazów nieutleniających albo w próżni. Redukcją i spiekanie mogą być również dokonywane w jednym tylko zabiegu roboczym, przy czym np. tlenek traktuje się w podwyższonych temperaturach gazami redukującymi dotąd, aż nastąpi nie tylko redukcja, lecz również i spiekanie się metalu powstałego wskutek redukcji. Daje się to na ogół z łatwością uzyskiwać przez stosunkowo krótkie traktowanie związku metalu, zwłaszcza tlenku, w temperaturach wyższych lub przez dłuższe traktowanie w temperaturach niższych, przy czym szybkość przepływu i ciśnienie cząstkowe gazu redukującego, np. wodoru, należy dostosowywać do szybkości, z jaką się redukuje traktowany związek metalu.

Spiekanie można też przeprowadzać

stopniowo pod rozmaitymi ciśnieniami, np. tak, że najpierw stosuje się ciśnienie zwykłe, a następnie w tej samej lub innej temperaturze stosuje się ciśnienie podwyższone, np. 2, 5, 10, 50, 100 atm lub wyższe. Przy spiekaniu jednostopniowym można również stosować ciśnienia podwyższone.

Do proszku metalowego lub metalu porowatego można w celu zwiększenia ich aktywności wprowadzać inne produkty, np. tlenki lub wodorotlenki glinu, dwutlenek krzemu, ziemię okrzemkową, następnie związki miedzi, tytanu, manganu, wolframu, molibdenu, chromu, toru, ceru, cyrkonu i innych metali ziem rzadkich. Odpowiednie ilości potasowców lub wapniowców wpływają również korzystnie na tworzenie się węglowodorów z mieszaniny tlenku węgla z wodorem.

Jako ośrodek ciekły można stosować węglowodory ciekłe lub łatwotopliwe, jak np. oleje mineralne lub ich frakcje, oleje smołowe, produkty uwodorniania pod ciśnieniem albo parafinę; szczególnie korzystne wyniki uzyskuje się stosując oleje, wytwarzane przez przemianę tlenku węgla za pomocą wodoru, celowo w tych samych warunkach.

Przy przemianie tlenku węgla za pomocą wodoru w obecności powyżej opisanych katalizatorów, mającej na celu wytwarzanie węglowodorów lub ich pochodnych zawierających tlen, stosuje się takie ciśnienia, że w strefie reakcyjnej utrzymany zostaje stan ciekły; jeżeli jednak ośrodek ciekły posiada dostatecznie wysoką temperaturę wrzenia, wówczas oczywiście można stosować ciśnienie zwykłe. Pod określeniem „stan ciekły” należy rozumieć również stan powyżej temperatury krytycznej ośrodka ciekłego, w którym jego gęstość nie różni się znacznie od gęstości ośrodka w temperaturze krytycznej i pod ciśnieniem krytycznym.

Utworzone produkty ciekłe usuwa się z naczynia reakcyjnego w sposób ciągły

lub okresowy w takich ilościach, aby w naczyniu reakcyjnym pozostawała dostateczna ilość ośrodka ciekłego. Część ośrodka ciekłego można również prowadzić w obiegu kołowym, a z oleju krążącego w obiegu kołowym usuwać nowopowstałe składniki przez destylację.

Stwierdzono również, że korzystne działanie wymienionych powyżej katalizatorów nie ogranicza się do pracy w zwykłym ośrodku ciekłym, to jest w fazie ciekłej, gdyż stosowanie ich daje również bardzo dobre wyniki i w innych przypadkach, w których ciecz otacza katalizator, np. przy przemianie, w której ciecz spada kroplami na katalizator, a w naczyniu reakcyjnym nie zostaje utrzymany poziom cieczy, przy czym ciecz, otaczająca katalizator, tworzy tylko cienką powłokę, jak to opisano w patencie francuskim nr 814853.

Przemianę tlenku węgla za pomocą wodoru przeprowadza się korzystnie w temperaturach pomiędzy około 180°C i 450°C i celowo pod zwiększonymi ciśnieniami, np. pod ciśnieniem 5, 10, 20, 50, 100 atm lub pod jeszcze wyższym. Można jednak również pracować pod ciśnieniem zwykłym.

Gazy wyjściowe, tlenek węgla i wódór, można stosować w jednakowych ilościach objętościowych, jednak ilość tlenku węgla może być większa od ilości wodoru lub też ilość wodoru może przewyższać ilość tlenku węgla. Można również wprowadzać w rozmaitych miejscach do naczynia reakcyjnego dodatkowe ilości tlenku węgla lub wodoru albo obu tych gazów. W wielu przypadkach korzystną jest rzeczą poddawanie przemianie mieszanin gazów, zawierających powyżej 50%, np. 60 do 70% tlenku węgla.

Przykład. Proszek żelazny, otrzymany przez rozkład cieplny z karbonyliku żelaza, zwilża się wodą, stłacza na porowate pigułki, a następnie ogrzewa w strumieniu wodoru w ciągu 6 godzin do temperatury 850°C.

Katalizator, otrzymany w ten sposób, ładuje się po ochłodzeniu do naczynia reakcyjnego. Prócz tego ładuje się produkt, składający się przeważnie z węglowodorów i wrzący pomiędzy 150°C i 350°C, a wytworzony w poprzedniej przemianie z tlenku węgla za pomocą wodoru.

Następnie do naczynia reakcyjnego, wewnątrz którego utrzymuje się temperaturę 330°C i ciśnienie 40 atm, wprowadza się od dołu mieszaninę gazów składającą się z równych objętości tlenku węgla i wodoru. Pary powstające przy przemianie przeprowadza się razem z nieprzemienionym gazem do oddzielacza, w którym również utrzymuje się ciśnienie 40 atm oraz temperaturę 100°C; w oddzielaczu następuje oddzielenie frakcji wrzących w zakresie temperatur wrzenia olejów średnich i ciężkich. Do naczynia reakcyjnego doprowadza się z powrotem taką ilość tych skroplonych składników, aby poziom cieczy w naczyniu był stały.

Składniki nieskroplone chłodzi się do temperatury pokojowej w chłodnicy, w której panuje to samo ciśnienie, przy czym oddzielają się przeważnie frakcje wrzące w zakresie temperatur wrzenia ciężkich benzyn i benzyn zwykłych.

Gaz pozostałościowy rozpręża się. Można go po uprzednim celowym usunięciu dwutlenku węgla i oddzieleniu węglowodorów nienasyconych wprowadzić z powrotem do naczynia reakcyjnego w celu przerobienia na benzynę polimeryczną albo też poddać dalszej przemianie w drugim naczyniu reakcyjnym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przemiany tlenku węgla za pomocą wodoru, mający na celu wytwarzanie węglowodorów o więcej niż jednym atomie węgla w cząsteczce i (albo) ciekłych lub stałych pochodnych tlenowych węglowodorów, w obecności katalizatorów,

które podczas przemiany są otoczone cieczą, znamieny tym, że jako katalizatory stosuje się spieczone metale ciężkie, najkorzystniej metale 8-ej grupy układu okresowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako katalizatory stosuje się spieczone żelazo.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tym, że stosuje się metale ciężkie, spiekane w temperaturze powyżej 600°C.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że do wytwarzania spieczonych metali ciężkich stosuje się jako materiał

wyjściowy związki metali ciężkich, dające się redukować w temperaturach podwyższonych, zwłaszcza tlenki lub wodorotlenki, które redukuje się za pomocą gazu o działaniu redukującym, a otrzymany metal poddaje się spiekaniu w tymże zabiegu roboczym.

N. V. I n t e r n a t i o n a l e K o o l -
w a t e r s t o f f e n S y n t h e s e M i j.
(I n t e r n a t i o n a l H y d r o c a r b o n
S y n t h e s i s C o m p a n y)

Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy