

URZĄD PATENTOWY  
w WARSZAWIE 07c 1/04  
OPIS PATENTOWY

---

Nr 31560

Kl. 12 o, 1/03

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

**Sposób przemiany tlenku węgla za pomocą wodoru**

Zgłoszono 28 kwietnia 1938

Udzielono 9 marca 1943

Pierwszeństwo: 5 maja 1937 (Niemcy)

Proponowano niejednokrotnie, aby przy przemianie tlenku węgla za pomocą wodoru na ciekłe, stałe i gazowe węglowodory lub ich pochodne zawierające tlen stosować w charakterze katalizatorów związki metali ciężkich, zwłaszcza metali VIII-ej grupy okresowego układu pierwiastków. Katalizatory te wytwarza się na ogół przez redukcję związków tlenowych wymienionych metali. Proponowano również, aby redukcję tę przeprowadzać łącznie z ogrzewaniem do temperatur przewyższających  $500^{\circ}\text{C}$ , a najkorzystniej  $600^{\circ}\text{C}$ , i w ciągu tak długiego okresu czasu, aż nastąpi spiecenie się katalizatora.

Stwierdzono, że bardzo czynne i trwałe katalizatory, służące do wspomnianej przemiany tlenku węgla za pomocą wodoru, otrzymuje się wówczas, gdy metale grupy żelaza, wytworzone przez rozkład ich związków karbonylowych, zwłaszcza karbonylku żelaza, poddaje się takiemu ogrzewaniu do temperatur powyżej  $500^{\circ}\text{C}$ , a najkorzystniej powyżej  $600^{\circ}\text{C}$ , aby nastąpiło co najmniej częściowe spiecenie metali otrzymywanych przy rozkładzie karbonylków. W przeciwieństwie do metali, otrzymywanych według jednej z poprzednich metod bezpośrednio przez rozkład karbonylków i stosowanych jako ka-

talizatory, zachowujące swą czynność tylko w ciągu krótkiego czasu, katalizatory wytworzone według wynalazku niniejszego odznaczają się znacznie większą trwałością.

Spiekanie to można przeprowadzać np. w temperaturach  $600^{\circ}\text{C}$  —  $1\,000^{\circ}\text{C}$  albo w jeszcze wyższych temperaturach, jednakże poniżej punktu topnienia metalu podlegającego traktowaniu. Proces ten przeprowadza się przy tym w atmosferze nieutleniającej, zwłaszcza w redukującej, lub w próżni. Ogrzewanie można przeprowadzać w praktyce bez zastosowania gazów, jeżeli naczynie, służące do ogrzewania, zostanie możliwie zupełnie wypełnione metalami, a następnie zamknięte i ogrzane. Na ogół korzystnie jest ogrzewanie metali przeprowadzać w obecności gazów, zwłaszcza gazów redukujących, np. w obecności wodoru lub gazów zawierających lub wydzielających wodór.

Proces spiekania metali otrzymywanych przy rozkładzie karbonylków można przeprowadzać stopniowo w dwóch lub większej liczbie zabiegów, przy czym np. w pierwszym zabiegu w temperaturach poniżej  $500^{\circ}\text{C}$  w obecności gazów redukujących, a następnie — w temperaturach powyżej  $500^{\circ}\text{C}$  w obecności gazów nieredukujących i nieutleniających, np. w obecności azotu, albo też pod zmniejszonym ciśnieniem.

Ogrzewanie metali przeprowadza się korzystnie pod zwykłym ciśnieniem, jednak można również stosować ciśnienie zmniejszone lub zwiększone (np. 2, 5, 20, 100 atm lub wyższe).

Aktywność katalizatorów można spotęgować w ten sposób, że się je najpierw utlenia na ich powierzchniach za pomocą gazów utleniających, a następnie traktuje gazami redukującymi i bądź jednocześnie z traktowaniem gazami redukującymi, bądź też później, spieka się w temperaturach powyżej  $500^{\circ}\text{C}$ .

Aktywność katalizatorów można również spotęgować przez dodanie innych produktów. Jako aktywujące produkty dodatkowe należy wymienić tlenek glinu lub wodorotlenek glinu albo dwutlenek krzemu (np. w postaci ziemi okrzemkowej), następnie związki miedzi, tytanu, manganu, wolframu, molibdenu, chromu, toru, ceru, cyrkonu lub innych ziem rzadkich albo też mieszaniny kilku tych substancji. Nieduże ilości potasowców lub wapniowców mogą również korzystnie wpływać na tworzenie się węglowodorów ciekłych i stałych.

Przemianę tlenku węgla za pomocą wodoru w obecności katalizatorów według wynalazku niniejszego można przeprowadzać w temperaturach powyżej  $150^{\circ}\text{C}$ , pod ciśnieniem zwykłym, zwiększonym lub zmniejszonym. Proces przeprowadza się celowo w temperaturach  $200$ — $450^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem zwiększonym, np. 5, 10, 20, 50, 100 atm lub wyższym.

Opisane katalizatory można łatwo i wielokrotnie regenerować, np. przez ogrzewanie z gazami utleniającymi i następującą potem redukcję.

Przykład. Sproszkowane żelazo, otrzymane przez ogrzewanie (z rozkładem) karbonylku żelaza, stłacza się na pigułki i ogrzewa w ciągu dłuższego czasu w obecności wodoru do temperatury  $850^{\circ}\text{C}$ , przy czym pigułki te spiekają się aż do gęstości wynoszącej około 7,0 — 7,5. Nad katalizatorem, otrzymanym w ten sposób, przeprowadza się w temperaturze  $320^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem 15 atm mieszaninę tlenku węgla i wodoru w stosunku 1 : 2. Powstają przy tym z bardzo dobrą wydajnością benzyny, oleje średnie i wyżej wrzące, jak również stałe węglowodory oraz małe ilości związków zawierających tlen. Gaz uchodzący z pieca zawiera znaczne ilości gazowych węglowodorów nienasyconych, zwłaszcza etylenu.

## Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przemiany tlenku węgla za pomocą wodoru na ciekłe, stałe i gazowe węglowodory lub ich pochodne zawierające tlen, w obecności katalizatorów w temperaturach powyżej  $150^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem zwykłym, zwiększonym lub zmniejszonym, znamieny tym, że jako katalizatory stosuje się metale grupy żelaza, zwłaszcza żelazo, otrzymywane przez rozkład odpowiednich związków karbonylowych i ogrzewanie powstałych metali do temperatury powyżej  $500^{\circ}\text{C}$ , najkorzystniej powyżej  $600^{\circ}\text{C}$ , jednakże poniżej punktów topnienia traktowanych metali, aż do chwili co najmniej częściowego spieczenia się metali, otrzymywanych przy rozkładzie karbonylków.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że ogrzewanie metali otrzymywanych przez rozkład związków karbonylo-

wych przeprowadza się w atmosferze nieutleniającej, najkorzystniej redukującej, albo pod zmniejszonym ciśnieniem.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że metale otrzymywane przez rozkład związków karbonylowych poddaje się najpierw utlenianiu na powierzchni, następnie redukuje wodorem lub innymi gazami redukującymi i bądź jednocześnie, bądź też po tym procesie, ogrzewa do temperatur powyżej  $500^{\circ}\text{C}$ , aż do chwili co najmniej częściowego spieczenia się metali, otrzymywanych przy rozkładzie karbonylków.

N. V. Internationale  
Koolwaterstoffen  
Synthese Maatschappij  
(International Hydrocarbon  
Synthesis Company)  
Zastępca: inż. J. Wyganowski  
rzecznik patentowy