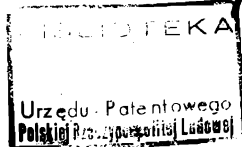


15 listopada 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 6348.

Kl. 12 o 1.

Franz Fischer
(Mülheim-Ruhr, Niemcy)
i Hans Tropsch
(Mülheim-Ruhr, Niemcy).

Sposób otrzymywania wielocząłonowych węglowodorów parafinowych.

Zgłoszono 12 maja 1926 r.

Udzielono 20 listopada 1926 r.

Pierwszeństwo: 21 lipca 1925 r. dla zastrz. 1; 6 sierpnia 1925 r. dla zastrz. 2; 23 listopada 1925 r.
dla zastrz. 3 (Niemcy).

Wiadomo, że tlenki węgla przez redukcję katalityczną można przeprowadzić w metan (por. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, Lipsk 1914, strona 62 i poprzednie). Zależnie od rodzaju katalizatora dają się zastosować przy tej reakcji różnej temperatury. Wynalazcy wykryli, że zamiast metanu powstają węglowodory, jak etan, propan i wyższe homologi, łatwo dające się skraplać, albo też płynne lub nawet stałe, jeżeli obniżyć temperaturę reakcji poniżej temperatury, koniecznej do wytworzenia metanu przy danym katalizatorze. Zmniejszoną skutkiem tego szybkość reakcji należy wyrów-

nać wzmożoną aktywnością katalizatora, np. przez zastosowanie katalizatora, który obok wolnego metanu zawiera jeszcze związki tlenowe. Według wynalazku otrzymywanie wielocząłonowych węglowodorów parafinowych odbywa się w ten sposób, że tlenki węgla, zmieszane z wodorem lub z gazami, zawierającymi wodór, poddaje się w znany sposób katalizie pod ciśnieniem zwykłym, nieco zwiększonym lub zmniejszonym i w temperaturach niższych, niż temperatury, przy których w obecności danych katalizatorów lub ich mieszanin powstaje wyłącznie metan, poczem z powstałej mieszaniny reakcyjnej utworzo-

S

ne wyższe homologi metanu oddziela się znanymi sposobami, a więc zapomocą olejów wypłokujących, adsorbcji, ciśnienia, zimna i tym podobnych środków.

W sposobie powyższym zamiast obniżać odpowiednio temperaturę reakcji poniżej tej temperatury, w której wyłącznie powstawałby metan, dla ułatwienia tworzenia się wielocząłonowych węglowodorów parafinowych można również zastosować szybkość przepływu gazów większą od tej, która w obecności danych katalizatorów lub ich mieszanin byłaby odpowiednia do wyłącznego otrzymywania metanu.

Metody, umożliwiające oddzielanie par benzynowych z powyższych mieszanin gazowych, np. zapomocą olejów wypłokujących, stałych środków adsorbcyjnych, jak galarety krzemowej, węgla aktywnego i tym podobnych materiałów, dalej zapomocą zimna, ciśnienia i tym podobnych środków, są już znane; zaś w niniejszym wynalazku zostały zastosowane łącznie z katalizą tlenków węgla w warunkach wyszczególnionych poniżej.

Przykład I. Katalizator, składający się z mieszaniny tlenku cynku i mączki sproszkowanego żelaza, w temperaturze 430°C powodował wytwarzanie jako węglowodoru jedynie metanu, zaś przy 380°C utworzone węglowodory składały się z 80% metanu i 20% wyższych homologów. Przy obniżeniu temperatury do 300°C stosunek był prawie więcej, niż odwrotny. Węglowodory składały się obecnie tylko z 10% metanu i 90% węglowodorów wielocząłonowych.

Przykład II. Gaz, składający się z 1 części objętościowej tlenku węgla i 2 cz. objętościowej wodoru, prowadzono przy 270°C ponad materiałem kontaktowym, składającym się z kobaltu metalicznego i tlenku cynku. Po reakcji gaz zawierał na objętość 24,2% węglowodorów obok kwasu węglowego, wodoru i nieznacznej ilości azotu. Skład utworzonych węglowodorów w pro-

centach wagowych był następujący: 30,7 metanu, 16,2 etanu, 23,5 propanu, 14,1 butanu, 14,2 pentanu.

Przykład III. Przy zastosowaniu materiału kontaktowego, sporządzonego z azotanu kobaltu i tlenku chromowego i zredukowanego przy 350°C i oczyszczonego gazu wodnego przy 340°C z szybkością przepływu gazu około 5 l na godzinę, stosunek ilości otrzymanego metanu do ilości jego homologów wynosił 1:0, a więc utworzył się wyłącznie metan. Przy 290°C stosunek wagowy tych produktów wynosił 2:1, a przy 270°C 3:1. Homologów utworzyło się więc trzy razy więcej, niż metanu.

Korzystny wpływ szybkości przepływu gazów na wydajność reakcji wyjaśnia następujący przykład. W wyżej wspomnianych warunkach przy 290°C stosunek ilościowy utworzonego metanu do jego homologów wynosił 2:1, a przy czterokrotnie zwiększonej szybkości przepływu gazów stosunek ten stał się odwrotny i wynosił 1:2.

Gazy poreakcyjne przepuszcza się przez węgiel aktywny albo płócie się je olejem i następnie odpędza pochłonięte węglowodory benzynowe z parą wodną. W ten sposób otrzymuje się benzynę w postaci cieczy, choć uprzednio miała ona postać gazową. Również wydziela się część homologów metanu w postaci ciekłej lub nawet stałej, lecz zawsze wyższe węglowodory pozostają także i w gazie, i można je wydzielić jedynie przy zastosowaniu znanych metod oddzielania.

Łatwo można powiększyć ilość przykładów w rodzaju wyżej przytoczonych z zastosowaniem prostych i złożonych katalizatorów, jeżeli tylko są one odpowiednie do redukcji tlenku węgla i kwasu węglowego. Z przytoczonych przykładów okazuje się, że warunkiem powstawania węglowodorów wyższych od metanu jest obni-

żenie temperatury reakcji poniżej optimum dla wytwarzania metanu, ponieważ nietylko złożone, ale i pojedyncze katalizatory metaliczne i nietylko bogate w wodór mieszaniny gazowe, lecz także i bogate w tlenek węgla dają ten sam wynik. Każdorazowe najlepsze wyniki należy ustalić za pomocą prób. Jednakże jako zasadę przyjąć należy, że temperatura odpowiednia do wytwarzania wyższych węglowodorów jest niższa, niż ta, która jest odpowiednia do wyłącznego wytwarzania metanu i wynalazek niniejszy wskazuje drogę do otrzymywania wyższych homologów metanu przy użyciu wszystkich mogących być branymi pod uwagę katalizatorów. Wyjątek stanowią tylko takie katalizatory, które także i przy obniżonej temperaturze wytwarzają jedynie metan przez cały czas trwania reakcji katalitycznej. Dotyczy to specjalnie czystego niklu.

Znaczenie niniejszego wynalazku dla techniki polega na tem, że podaje on sposób syntetycznego wytwarzania węglowodorów wyższych, niż metan z tlenków węgla bez stosowania tak wysokiego ciśnienia, jakiego wymagały sposoby dotychczasowe. Wystarcza tu w zupełności ciśnienie kilku atmosfer, albo też atmosferyczne, a nawet jeszcze niższe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania wielocłonowych węglowodorów parafinowych z tlenków węgla, znamienny tem, że tlenki węgla, zmieszane z wodorem albo z gazami, zawierającymi wodór, poddaje się zwykłej katalizie pod ciśnieniem nieco zwiększonym lub zmniejszonym, w temperaturach niższych od temperatur, przy których w obecności danego katalizatora, względnie mieszaniny katalizatorów, powstaje wyłącznie metan, poczem z mieszaniny reakcyjnej wyższe homologu metanu oddziela się od pozostałych składników zapomocą znanych środków, np. olejów wypłukujących, adsorbpcji, ciśnienia, zimna i tym podobnych czynników.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zastosowane zostają mieszaniny katalizatorów.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się szybkości przepływu gazu większe, niż szybkości do wyłącznego wytwarzania metanu.

Franz Fischer.
Hans Tropsch.
Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.