



ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

О П И С А Н И Е

способа получения органических соединений путем каталитического восстановления окислов углерода.

К патенту ин-ной фирмы „О. и. красочной промышленности, акц. о-во“ (I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft), в Франкфурте н/М., Германия, заявленному 21 июня 1927 года (заяв. свид. № 17447).

Действительные изобретатели ин-пы Р. Витцель (R. Wietzel), В. Шпеер (W. Speer) и Г. Мюгенбург (H. Moegenburg).

Приоритет от 22 февраля 1927 года на основании ст. 6 Советско-германского соглашения об охране промышленной собственности.

О выдаче патента опубликовано 31 марта 1930 года. Действие патента распространяется на 15 лет от 31 марта 1930 года.

Известно, что из смесей окислов углерода с водородом или богатых водородом газов, в роде метана, возможно получать каталитическим путем в присутствии смеси меди, серебра или золота, с кобальтом и марганцем при относительно высоких давлениях и температурах, жидкие углеводороды, равно как и кислород содержащие органические соединения. Однако, катализаторы, при этом легко ослабевают, вследствие отложения сажи и образования метана. Для тех же целей нашли применение контактные массы, содержащие соединения железа и цинка.

В предлагаемом способе получения органических соединений путем каталитического восстановления окислов углерода процесс ведется при умеренном, либо сильно повышенном давлении и при повышенной температуре, при чем получают относительно высокие выходы углеводородов, особенно жидких, а также кислородных органических соединений, особенно метилового спирта, если использовать контактные массы, содержащие, помимо меди, серебра,

золота, цинка, либо их смесей и сплавов, еще—в незначительных количествах и другие элементы, преимущественно железной группы, либо соединения последних и, притом в отсутствии носителей слабой теплопроводности. Смотря по выбору условий работы получают газообразные или жидкие углеводороды, или и те, и другие; получаемые жидкие продукты богаты низкокипящими составными частями и хорошо пригодны для применения в качестве моторного топлива. Так как они, по большей части, обладают резко выраженным нецисщенным характером, применение их в моторах с повышенным сжатием, как правило, не требует вовсе добавки алтидетонаторов. В качестве добавок к катализаторам применяются различные металлы или металлические соединения, в особенности кобальт, железо, марганец, церий, хром, молибден, вольфрам, титан, далее—сурьма, висмут, цирконий и т. д.; при известных условиях выгодно в качестве добавок применять смеси двух или трех веществ. Пропорция добавок должна быть, по сравне-

нию с главным катализатором, сильно уменьшена, составляя обычно лишь несколько процентов от его количества. Катализаторы могут быть приготовляемы самым различным образом: так, например, можно тесно перемешать окись меди с соответственными добавками и затем непосредственно наполнить ею контактную печь, в виде небольших спрессованных кусочков; можно также нанитать добавками, в растворенном виде, металлическую пористую медь, получаемую восстановлением окиси меди при низких температурах (ниже $400-500^{\circ}$), или же сплавлять окись меди с добавками, подвергая металлическую медь с несколькими процентами магния и кобальта окислительному плавлению в токе кислорода. Возможный вариант работы заключается также и в том, что на меди или серебре вызывают образование совсем тонкого осадка, таких металлов, как железо, кобальт, сурьма и т. д., направляя на нагреваемые металлы катализаторы газообразные соединения вспомогательных металлов, особенно органического состава, в роде их карбонильных соединений и т. п. Образование углеводородов или кислородных соединений совершается уже при обыкновенном давлении, но вообще возрастает с его повышением. Так, например, можно работать с совершенной уверенностью в благоприятном результате процесса и при 200 атм., или даже еще выше, при 1.000 атм. и больше. Работу ведут и по принципу замкнутого кругооборота, а также применяю ряд последовательно включенных контактных печей. Благоприятные результаты достигаются также, если вместо вышеназванных катализаторов употребляют контактные массы, содержащие железо, никель или кобальт, либо их соединения в какой-либо форме и, кроме того, кадмий или галлий, либо их соединения, или смеси этих веществ. Контактные массы этого рода активны уже при сравнительно низких температурах, а именно, около $250-300^{\circ}$ и ниже. Прибавление указанных элементов совершенно устраняет отложение сажи на катализаторах даже в том случае, если пользуются газом, богатым окисью углерода. Прочие элементы 8-й группы периодической системы (платина, палладий и т. д.) также обнаруживают в сочетании с кадмием или галлием действие, сходное с таковым железа, никеля и кобальта. Активность кон-

тактных масс увеличивается еще от дополнительных прибавок, например, меди, золота, серебра, а также церия, циркония, алюминия, ванадия, урана, хрома, молибдена, вольфрама, марганца, щелочей, щелочных земель и их соединений. В качестве подходящих контактных масс этого рода можно назвать, например, те, которые содержат железо, медь и кадмий, сами по себе, или же вместе с другими добавками. Катализаторы могут быть применяемы в самых различных видах, например— в виде сплавов, а также могут быть приготовляемы самыми различными способами. Можно, наприм., брать окислы, получаемые путем осторожного нагревания их нитратов; можно также осаждать составные части из их растворов в виде гидратов окислов, в необходимых случаях— в присутствии носителя, вроде асбеста, немзы и т. п., а также тесно смешивать окислы или гидраты окислов и т. д. и уже тогда вносить их, в известных случаях— после предварительного восстановления, в контактную камеру. Действенные катализаторы получаются также при пользовании солями соответствующими железистосинеродоводородной и железосинеродоводородной кислотам. Работу с ними ведут при обыкновенном давлении или при повышенном, а иногда и сильно повышенном давлении, достигающем 1000 атмосфер и выше. Сообразно условиям процесса, газовые температура, давление, состав газа, свойства катализаторов и т. д. получают жидкие или газообразные углеводороды или кислородные продукты, или смеси этих веществ. Кислородные продукты состоят по большей части из эфиров, кипящих между 150 и 300° пригодных в качестве растворителей и размягчителей. Можно извлекать фракции высоких точек кипения, представляющие ценные жиры и воски. Газообразные же углеводороды выделяют сильным охлаждением, поглощением активированным углем, либо промыванием в поглотительных маслах и, в случае надобности, могут быть превращаемы последующей обработкой в спирты, а также в жидкие углеводороды; кроме того, они могут найти применение, в качестве осветительного и отопительного газа и т. п. При любом варианте выполнения предлагаемого способа можно исходить из различных газовых смесей, из водяного газа, газа коксовых печей, генераторного газа,

светильного газа и смесей этих газов, в некоторых случаях—после добавления окиси углерода или других газов и, после удаления угольной кислоты, серы и карбонила железа. Можно также подвергать уголь или углеводороды, например натуральный газ или т. п., либо тудроновые масла или сходные продукты, частичному сжиганию в кислороде или в смесях кислорода и водяного пара, используя получаемые таким путем газы, после их очистки и, в известных случаях, после каталитического превращения некоторой части окиси углерода под действием водяного пара. Необходимый для реакции водород может быть получаем и контактными путем на самом катализаторе, заменяя водород в исходных газах, частично или целиком, водяным паром, легкими углеводородами в роде метана, либо их смесями. Нагревающиеся части аппаратуры и детали, соприкасающиеся с газами, принимающими участие в реакции лучше изготовлять, в целях защиты от углеродистых отложений, не из железа, а из серебра, меди, марганцовой бронзы, хромо-никкеля, алюминия, железных сплавов в роде хромовых, вольфрамовых или марганцовых сталей, ферросилиция и т. д., либо их покрывать этими веществами.

Пример 1) При пропускании над катализатором, приготовленным смешением 100 частей меди и одной части кобальта, в виде их окислов, водяного газа при 350° и 200 атм., получают обильный выход кипящих между 40° и 120° углеводородов преимущественно ненасыщенного характера. При этом образование метана, этана, пропана и бутана, либо вовсе не происходит, либо получаются лишь следы таковых.

Пример 2) Окись меди, в виде проволоки, подобной употребляемой при аналитических сжиганиях, восстанавливают и затем пропитывают 1—2% окиси железа и 1% окиси циркония, в виде нитратов. 10 куб. с. этого контакта вносят в наполненную медью трубу, противостоящую высоким давлениям. Примерно при 300° и 20 атм. давления через нее пропускают водяной газ, предварительно очищенный пропусканием над активированным медным катализатором при 400—450° и последующим поглощением угольной кислоты и сероводорода водой под давлением и присутствующего карбонила железа—активным углем. При этом образуются обильные ко-

личества жидких углеводородов, кипящих между 30° и 120°. Аналогично работает контакт, содержащий вместо окиси железа и окиси циркония сурьмяновислый калий.

Пример 3) Тщательно смешивают с небольшим количеством воды и затем сушат 50 частей окиси меди, 30 частей окиси серебра, 8 частей окиси кобальта и 2 части хромовой кислоты. Над полученным катализатором пропускается при обыкновенном давлении и температуре в 300° смесь, состоящая из 50 частей окиси углерода и 50 частей водорода. Из отходящего газа извлекают жидкие бензины при помощи активного угля или путем сильного охлаждения. Кроме того, газ содержит еще низшие газообразные углеводороды, особенно—этилен, пропан и бутан. Подобные же результаты достигаются при пропускании исходных газов без повышенного давления через длинную нагреваемую медную трубу, внутренняя поверхность которой активирована незначительным количеством железа.

Пример 4) Раствор, содержащий 12 частей железа, 2 части кадмия и 3 части меди в виде их нитратов, осаждают угольной кислотой и образовавшийся осадок хорошо промывают и сушат. 8 куб. с. полученного таким путем катализатора помещают в контактную трубу, облицованную внутри медью; пропускают через последнюю при 300—350° и 100 атмосферах давления, со скоростью 60 литров в час, водяной газ, очищенный обычным способом от угольной кислоты и сернистых соединений. В конденсаторе собирают под давлением охлажденную до обыкновенной температуры жидкость, состоящую из двух слоев, из которых верхний состоит главным образом из углеводородов, тогда как нижний содержит преимущественно воду с 10% органических кислот и высших спиртов, особенно—метилового спирта. Катализатор может служить долгое время, не теряя своей активности.

Помещая за конденсатором приемник с поглощающим углем, можно, кроме того, собрать бензины, а также углеводороды, кипящие ниже 20°. Отходящий газ заключает в себе, помимо угольного ангидрида, окиси углерода и водорода, от 2 до 5% метана и его гомологов.

Пример 5) Как в примере 4, пропускают водяной газ при 250—300° и 50—100 атмосферах давления над 8 куб. с.

железистоцианистого кадмия—меди. Выход еще выше, чем в примере 4.

Работая при обыкновенном давлении, необходимо, для получения подобных выходов, применять значительно большие количества катализатора.

Предмет патента.

1. Способ получения органических соединений путем каталитического восстановления окислов углерода водородом при

повышенной температуре и умеренном или сильно повышенном давлении, отличающийся тем, что при процессе восстановления применяют контактные массы, состоящие из железа, никкеда или кобальта и кадмия или таллия, их смесей или соединений.

2. Видоизмененные способы согласно п. 1, отличающиеся тем, что в смеси кадмия или таллия с железом, кобальтом, никкелем, или их соединениями прибавляют медь, золото, серебро или цинк.

К

Г. А. В.
1011/147с3
50

С. М.