



ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

ОПИСАНИЕ

способа получения многочленных парафиновых углеводородов из окислов углерода и водорода.

К патенту ин-цев Франца Фишер (Franz Fischer) и Ганса Тропш (Hans Tropsch), в г. Мюльгейме, Рур, Германия, заявленному 28 мая 1926 года (заяв. свид. № 8577).

Приоритет по п. 1 предмета патента от 21 июля 1925 года по п. 2—от 23 ноября 1925 года на основании ст. 6 Советско-германского соглашения об охране промышленной собственности.

О выдаче патента опубликовано 30 апреля 1935 года.

Действие патента распространяется на 15 лет от 30 апреля 1935 года.

Известно, что окислы углерода можно переводить в метан посредством каталитических реакций (ср. Sabatier—Die Katalyse in der organischen Chemie.— Leipzig, 1914, стр. 62 и след.). Оптимальная для этого температура различна в зависимости от катализатора.

Гине заявители нашли, что если вести работу при температуре низшей, чем это требуется для получения метана, то вместо метана получают этан пропан и высшие гомологи легко сжижаемого, жидкого или твердого характера. Пониженная скорость реакции должна быть выравнена применением более активного катализатора, напр., применением катализатора, содержащего, рядом со свободными металлами, еще и соединения кислорода.

Согласно изобретению, получение многочисленных углеводородов парафинового ряда происходит таким образом, что окислы углерода, смешанные с водородом или водородосодержащими газами, обрабатывают каталитическим путем под обыкновенным, мало повышенным или пониженным давлением при температурах более низких, чем те, при которых, при применении данного ката-

лизатора или смеси катализаторов, образуется исключительно метан, после чего из полученной смеси высшие гомологи метана отделяют от других составных частей самим по себе известным способом, напр. посредством промывания маслами, поглощения, давления, охлаждения и т. д.

Вместо понижения температуры можно, в целях благоприятствования образованию многочленных углеводородов, применять также большую, чем применяемую для образования метана, скорость потока.

Методы отделения, дающие возможность извлекать пары бензина из газовых смесей, известны сами по себе; здесь дело идет об их применении в комбинации с каталитической обработкой окислов углерода при указанных условиях.

Примеры выполнения:

Пример 1. В то время как катализатор, состоявший из смеси окиси цинка и мелко распределенного железа, давал при 430° лишь метан, полученные при 380° углеводороды состояли на 80% из метана и 20% из высших гомологов. При понижении температуры до 300° углеводороды состояли только на 10%

из метана и на 90% из многочленных углеводородов.

Пример 2. В качестве катализатора применялся полученный путем восстановления закиси кобальта (свободный от никеля) (Кальбаум), мелко распределенный кобальт. Исходный газ имел следующий состав: 1,2% CO₂, 0,1% O₂, 71,9% CO, 22,8% H₂, 4,0% N₂. При 400° и при 350° из углеводородов был получен лишь метан. При понижении температуры до 310° наступало образование высших углеводородов, выделявшихся частью в жидком виде, частью в виде газообразной смеси. Последняя содержала около 67% метана и 33% высших его гомологов. При 270° увеличилось образование жидких углеводородов, газ же содержал только высшие углеводороды без определяемой примеси метана.

Пример 3. Катализатор, содержащий равные части элементарного железа и меди, полученный, напр., путем смешения эквивалентных количеств нитратов железа и меди, переводом нитратов в окиси и восстановлением окисей в металл, дал при температурах выше 400° при пропуске водяного газа под обыкновенным давлением только метан. Уже ниже 400° можно было тотчас же заметить появление высших углеводородов, при 350° образовывались уже значительные их количества, при 300° отделялись жидкие углеводороды, при 250° газ был свободен от метана и получались только высшие, главным образом—жидкие углеводороды.

Пример 4. При прибавлении к тому же катализатору около 2% карбоната калия получалась еще более сильная конденсация в большие молекулы, чем прежде. Хотя при температурах выше 400° образовался лишь метан, но при понижении температуры до 270° в газе не только не имелось следов метана, но и количество газообразных гомологов значительно уменьшилось, и появились твердые продукты реакции характера парафина, тотчас же затвердевавшие на более холодных частях реактивной трубки.

Пример 5. Изготовленный из нитрата кобальта и окиси хрома восстановленный при 350° катализатор дал, при подводе очищенного водяного газа

при 340° со скоростью потока около 5 литров в час, углеводороды, у которых отношение метана к высшим гомологам было равно 1:0. При 290° весовое соотношение составляло 2:1; при 270° оно было 1:3, т. е. вес гомологов втрое превышал таковой метана.

Пример 6. Доказательством благоприятного влияния скорости потока может служить следующий пример: при четырехкратном повышении скорости потока при 290° отношение метана к его гомологам, бывшее равным 2:1, обращалось и оказывалось равным 1:2.

Полученные газы пропускают через активный уголь, или промывают их маслом, после чего выдувают паром поглощенные бензиноподобные углеводороды. Так получаются в виде жидкости бензины, находившиеся до того в газовой смеси в виде пара. Как сказано, часть гомологов метана выделяется непосредственно в жидком или даже твердом виде, но некоторые высшие углеводороды выделяются в газообразном состоянии и могут быть получены лишь при применении типичных изолирующих методов.

Из примеров выполнения видно, что условия появления углеводородов высшего порядка основаны существенно на понижении температуры ниже оптимума таковой для получения метана.

Тот же результат дают не только сложные, но и простые металлические катализаторы, не только богатые водородом, но и богатые окисью углерода газовые смеси. Оптимум каждого данного случая должен быть всегда устанавливаем опытным путем при условии, чтобы температура для получения высших углеводородов была ниже, чем для исключительного образования метана. Поэтому, посредством настоящего изобретения для всех могущих быть примененными катализаторов может быть указан путь получения высших гомологов метана. Исключение составляют только такие катализаторы, которые и при пониженной температуре образуют, главным образом, лишь метан. Это относится к никелю.

Техническое значение настоящего изобретения состоит в том, что им намечен путь синтезирования углеводородов выс-

ших, чем метан, из окислов углерода без необходимости применения таких высоких давлений, как при известных применявшихся до сего времени способах.

Предмет патента.

1. Способ получения многочленных парафиновых углеводородов из окислов углерода и водорода в присутствии катализаторов, отличающийся тем, что смесь окислов углерода и водорода при

обыкновенном или пониженном давлении пропускают над никелем, кобальтом или железом, либо смесью их с другими веществами, напр., медью, окисью цинка, хрома или карбонатами щелочных металлов при температуре низшей, чем это требуется для получения метана.

2. Видоизменение способа согласно п. 1, отличающееся тем, что смесь газов пропускают над катализаторами при температуре, обычно применяемой для получения метана, но скорости потока газов увеличивают.