

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

(72) Авторы
изобретения

(71) Заявитель

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 884555

(61) Дополнительный к патенту

(22) Заявано 25.11.77 (21) 2546250/23-04

(23) Приоритет -

(31) Р 2653 985.5

(32) 27.11.76

(33) ФРГ

(51) М. Кл.³

В 01 J 23/80

В 01 J 23/84

Б 01 J 37/00

Опубликовано 23.11.81. Бюллетень № 43

(53) УДК 66.097

.3(088.8)

Дата опубликования описания 23.11.81

Иностранные
Вильхельм Фогт, Юрген Кох и Херманн Глазер
(ФРГ)

Иностранная фирма
"Хёхст АГ"
(ФРГ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА ВОДОРОДОМ

1 Изобретение относится к способу получения катализатора для восстановления окиси углерода водородом с образованием смесей углеводородов, имеющих в основном от 1-го до 4-х атомов углерода.

Одним из важнейших низших углеводородов, применяемых в широких масштабах в химической промышленности как исходный продукт для получения многих вторичных продуктов, является этилен.

Ввиду значительной потребности в этилене интерес представляет использование для получения этого продукта из других сырьевых источников, кроме нефти. В качестве такого источника сырья можно рассматривать водяной пар, выделяющийся при проведении при высокой температуре реакции углерода с водяным газом.

Каталитическое гидрирование окиси углерода приводит к образованию углеводородов ряда олефинов и парафинов в различных соотношениях в зависимости

2 мости от применяемых катализаторов и условий реакции.

При гидрировании CO с применением железа или смесей железа/меди в качестве катализатора в противоположность кобальтовым катализаторам образование олефинов ускоряется и доля метана уменьшается. Известные катализаторы представляют так называемые осажденные катализаторы. Для их получения, металлы растворяют в азотной кислоте и их соли быстро осаждают в горячем состоянии раствором щелочного карбоната. После осаждения осадок фильтруется, промывается водой, сушится при 110°C, раздробляется и просеивается. Восстановление просеянного материала производится обработкой водородом или синтез-газом при 225°C и при давлении 10 ат [1].

Однако изготовленные этим способом железные или железно-медные катализаторы, с точки зрения их каталитической эффективности при гид-

рировании CO , неудовлетворительны в том отношении, что доля $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -углеводородов, особенно C_1 -углеводородов, в реакционном газе слишком небольшая, т. е. катализаторы относительно образования низших олефиновых углеводородов недостаточно селективны.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигающему эффекту является способ получения катализатора для восстановления окиси углерода водородом, включающего железо и/или медь в качестве активного компонента, путем обработки соли цианистоводородной кислоты общей формулы



где Me_1 - железо и/или медь; $x = 1\text{-}4$; температуре восстановления от 4 до 30 атм [2].

Недостатком известного способа получения катализатора является невысокая активность полученного катализатора. Так, например, доля углеводородов C_1 в реакционном газе при восстановлении окиси углерода водородом в молярном соотношении 1:2 при 350-410°C и 9,5 ат составляет 2,8-3,4 об. %.

Цель изобретения - получение катализатора с повышенной активностью.

Цель достигается тем, что способ получения катализатора для восстановления окиси углерода водородом, включающего железо и/или медь в качестве активного компонента, путем обработки соли цианистоводородной кислоты общей формулы



где Me_1 и Me_{II} - металлы,

x - лигандное число комплекса, водородом или смесь водорода и окиси углерода в молярном соотношении от 3:1 до 1:2 при температуре от 280 до 350°C и давлении от 4 до 30 атм, при этом в качестве соли цианистоводородной кислоты используют соединение указанной общей формулы, в которой в случае Me_{II} - марганец, Me_1 - медь, а в случае Me_{II} - железо, Me_1 - а) серебро, или цинк, или кобальт, или марганец, либо б) смеси меди с

железом и никелем, или меди с церием, или меди с кобальтом, или меди с марганцем при условии x , равном от 1 до 15, либо в) смеси серебра с церием или серебра с железом при условии $x=1$, либо г) смеси кальция или магния с NH_4 при условии $x=1$.

Отличительным признаком изобретения является использование в качестве соли цианистоводородной кислоты соединения вышеприведенной формулы, в которой в случае Me_{II} - марганец, Me_1 - медь, а в случае Me_{II} - железо, Me_1 - а) серебро или цинк, или кобальт, или марганец либо б) смеси меди с железом и никелем, или меди с церием, или меди с кобальтом, или меди с марганцем при условии x , равном от 1 до 15, либо в) смеси серебра с церием или серебра с железом при условии $x=1$, либо г) смеси кальция или магния с NH_4 при условии $x=1$.

Предлагаемый способ получения катализатора позволяет получить катализатор с повышенной активностью по сравнению с катализатором, полученным известным способом. Так например, доля углеводородов C_1 в реакционном газе при восстановлении окиси углерода водородом в молярном соотношении 1:2 при 350-410°C и давлении 9,5 ат составляет 3,63-4,08 об. %.

По своему виду катализатор может иметь форму зерен или таблеток или катализатор может быть нанесен на носитель, как окись алюминия, кремневая кислота, инфузорная земля, asbestos, стекловолокно, глинистые минералы, пемза или активированный уголь. В случае формования катализатора с носителем доля катализитически эффективных компонентов на веществе-носителе составляет около 1-95 вес.%, преимущественно 5-30 вес.%, в пересчете на общий вес каталитически эффективных компонентов и вещества-носителя.

Нанесение приготовленных предлагаемым способом катализаторов на носитель может осуществляться осаждением солей цианисто-водородной кислоты в водной суспензии носителя. Смесь из осажденной соли и носителя отделяют, сушат, промывают и подвергают при требуемой температуре термическому разложению.

Но можно также пропитывать сформованные носители, причем сначала

носитель пропитывают водным раствором соли цианистоводородной кислоты, затем сушат пропитанный носитель и потом воздействуют на носитель водным раствором осадителя или наоборот.

Другой вариант исполнения состоит в сухом смешивании активной компоненты с носителем. Катализатор может применяться для каталитического гидрирования окиси углерода с газообразным водородом при образовании углеводородных смесей, в основном с 1-4 атомами углерода. Гидрирование может производиться таким образом, что газовую смесь из водорода и окси углерода в молярном отношении от 3:1 до 1:2 при температуре около 150-500°C и в случае необходимости при давлении до 100 ат в количестве около 100-3000 мл газа на 1 л катализатора в час пропускают через катализатор и отделяют из отходящего газа углеводорода с 1-4 атомами углерода.

Преимущественно газовая смесь с молярным отношением H₂ к CO как 2:1 до 1:1 при температуре от 250 до 400°C и при давлении от 1 до 30 ат в количестве от 100 до 2000 мл газа на литр катализатора в час пропускается через катализатор.

Предлагаемый катализатор является технически прогрессивным, так как он приготавливается экономичным образом и при превращении окиси углерода с водородом с образованием C₁-C₄- углеводородных смесей, имеет сравнительно высокую селективность.

Пример 1. СедCu_{0,4}[Fe(CN)₆]₁₅. 34,7 г Ce(NO₃)₃·6H₂O и 116 г Cu(NO₃)₂·3H₂O растворяют в 1 л воды и затем раствор при сильном перемешивании при 60°C вводят в раствор из 126,7 г K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O в 1 л воды. Образованный осадок отсасывают и промывают при помощи 1,5 л воды частями по 100 мл. Осадок, который по сумме соответствует составу СедCu_{0,4}[Fe(CN)₆]₁₅, сушат при 60°C, твердую массу измельчают до размера частиц 1,6-2,5 мм. Через 30 г приготовленного таким путем продукта при 340-350°C и при давлении 20 ат пропускают газовую смесь из 50 об.% H₂ и 50 об.% CO. Скорость газа на выходе постоянно составляет 25 мл/ч.

Реакционный газ содержал 11,25 об.% CH₄, 2,45 об.% C₂H₄, 1,18 об.% C₂H₆, 1,7 об.% C₃H₆ и 0,3 об.% C₃H₈. Дополнительно из расположенного за реактором отделителя после 10 ч работы получают 6,4 г неидентифицированного масла.

Пример 2. СедCu_{1,2}[Fe(CN)₆]₉. Аналогично примеру 1 раствор из 52,05 г Ce(NO₃)₃·6H₂O + 87,0 г Cu(NO₃)₂·3H₂O в 1 л воды соединяют с раствором из 114 г K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O в 1 л воды и образованный осадок отсасывают, промывают, сушат и измельчают. Через 30 г полученного продукта пропускают при 315°C и при 30 ат газовую смесь из 50 об.% H₂ и 50 об.% CO. Газ на выходе имел скорость 33 мл/ч и содержал 11,7 об.% CH₄, 2,7 об.% C₂H₄, 1,38 об.% C₂H₆, 1,78 об.% C₃H₆ и 0,52 об.% C₃H₈. После 30 ч работы дополнительно получают еще 60 г высококипящих углеводородов.

Пример 3. Cu_{1,5}^{Co}_{0,5} 0,5, [Fe(CN)₆].

В раствор из 0,5 моль K₄[Fe(CN)₆] в 1 л воды смешивают с раствором из 0,75 моль CuSO₄ и 0,25 моль Co(NO₃)₂. После отсасывания образованного осадка и тщательной промывки водой еще влажный фильтровальный осадок смешивают в лабораторном смесителе с 125 г асбеста и 125 г мелкой кремневой кислоты, затем сушат и прессуют в таблетки с диаметром 3 мм. Суммарный состав отфильтрованного осадка соответствует приблизительно формуле Cu_{1,5}Co_{0,5}[Fe(CN)₆].

40 40 г таблеток загружают в реактор и затем обрабатывают при 320°C и при 10 ат газообразным водородом. Эффективность приготовленного катализатора испытывают при давлении 7 ат и при 300-310°C пропусканием CO/H₂-смеси (1:1). Постоянно отводимое количество 45 25 мл/ч реакционного газа содержит 11,5 об.% CH₄, 2,86 об.% C₂H₄, 0,74 об.% C₂H₆, 2,14 об.% C₃H₆ и 0,31 об.% C₃H₈. При давлении 4 ат, температуре 290°C и при количестве 50 отходящего газа 10 мл/ч отходящий газ содержит 9,38 об.% CH₄, 2,0 об.% C₂H₄, 0,32 об.% C₂H₆, 1,37 об.% C₃H₆ и 1,37 об.% C₃H₈.

Пример 4. CuFe_{0,5}N_{0,4}[Fe(CN)₆]. Раствор из 211,2 г K₄[Fe(CN)₆] в 1 л воды смешивают при сильном пе-

ремешивании с 2 л водного раствора, который содержал 137,3 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 93,2 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 51,2 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Образованный осадок отсасывают, промывают водой и отфильтрованный осадок, который суммарно соответствовал формуле $\text{Cu}_1\text{Fe}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, смешивают с 125 г асбеста и 125 г кремневой кислоты, сушат и прессуют в таблетки. 40 г этих таблеток загружают в реактор и обрабатывают 2 ч потоком H_2 при 320°C и при давлении 10 ат. При пропускании газовой смеси из H_2 и CO в объемном отношении 1:1 через массу таблеток при 10 ат и при 340°C отходящий газ при отборе постоянно 10 нл/ч содержал 13,6 об.% CH_4 , 0,81 об.% C_2H_4 , 2,56 об.% C_2H_6 , 1,61 об.% C_3H_6 и 0,35 об.% C_3H_8 .

Пример 5. $\text{Co}_1[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Раствор из 1/5 моль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 0,8 л воды соединяют с раствором, который содержал 2/5 моль $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в 0,5 л воды. Выпадающий осадок отсасывают, основательно промывают водой 1,5 л, к которой были добавлены 0,2 моль $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ промывного раствора, и затем смешивают с 50 г асбеста и 50 г кремневой кислоты, смесь сушат и таблеттируют. Последующую обработку таблеток производят аналогично примеру 4 при 280°C , причем в реакционном газе содержались 12,32 об.% CH_4 , 1,66 об.% C_2H_4 , 0,96 об.% C_3H_6 и 0,35 об.% C_3H_8 . Высококипящие конденсаты получились за 55 ч в количестве 36 г.

Пример 6. $\text{Fe}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Аналогично примеру 1 из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ получают комплексный цианид с суммарным составом $\text{Fe}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и пропускают через последний как в примере 1 газовую смесь из CO и H_2 . Отводимый реакционный газ содержал 32,48 об.% CH_4 , 0,06 об.% C_2H_4 , 3,44 об.% C_2H_6 , 1,47 об.% C_3H_6 , 1,05 об.% C_3H_8 . Дополнительно в течение 20 ч получают 10 г жидких углеводородов.

Пример 7. $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Аналогично примеру 1 из водных растворов 0,3 моль MnSO_4 и 0,2 моль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ получают осадок с суммарным составом $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, последний промывают, сушат и дробят. Через 30 г полученного таким путем продукта пропускают при 310°C и 4 ат газовую смесь из CO и H_2 в объемном

отношении 1:1. Отводимое из аппарата количество газа составляло постоянно 10 нл/ч и содержало 6,76 об.% CH_4 , 0,52 об.% C_2H_4 , 1,96 об.% C_2H_6 , 1,68 об.% C_3H_6 и 0,77 об.% C_3H_8 .

Пример 8. $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Превращением 0,2 моль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,03 моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,1 моль $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе получают осадок с суммарным составом $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Последующую обработку осадка производят аналогично примеру 7. Отводимый реакционный газ содержал 8,4 об.% CH_4 , 2,04 об.% C_2H_4 , 1,3 об.% C_2H_6 , 3,8 об.% C_3H_6 и 0,49 об.% C_3H_8 . В течение 62 ч дополнительно получались еще 25,5 г жидких углеводородов.

Пример 9. $\text{Cu}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

40 г описанной в примере 3 комплексной соли формулы $\text{Cu}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ загружают с газовой смесью из CO и H_2 в объемном отношении 1:1 при 320°C и 4 ат, причем отводимое количество отходящего газа постоянно составляет 25 нл/ч. Реакционный газ содержал 17,78 об.% CH_4 , 0,04 об.% C_2H_4 , 2,2 об.% C_2H_6 , 0,35 об.% C_3H_6 и 0,91 об.% C_3H_8 . Образование маслянистых высших углеводородов не наблюдалось.

Пример 10. $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$

Получающийся превращением $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ с ацетатом меди в водном растворе осадок аналогично описанному в примере 3 способу перерабатывают в таблетки и через 40 г таблеток пропускают газовую смесь из CO и H_2 (1:1) при 340°C и при давлении 10 ат. Отводимое количество отходящего газа постоянно составляло 10 л/ч, причем в газовом потоке содержались 16 об.% CH_4 , 0,16 об.% C_2H_4 , 1,70 об.% C_2H_6 , 0,63 об.% C_3H_6 и 0,32 об.% C_3H_8 . Вышие жидкие углеводороды получались за 13 ч в количестве 2,1 г.

Пример 11. $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

Осаждением $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ при помощи AgNO_3 в разбавленном водном уксуснокислом растворе получают комплексную соль с суммарным составом $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Осадок аналогично примеру 3 таблеттируют с асбестом и кремневой кислотой и 40 г этих таблеток загружают с газовой смесью 10 ат и при 320°C . Количество отходящего газа постоянно составляло 10 нл/ч,

причем газ содержал 12,3 об.% CH_4 , 0,05 об.% C_2H_6 , 1,06 об.% C_2H_4 , 0,35 об.% C_3H_6 и 0,49 об.% C_3H_8 .

П р и м е р 12. $\text{Cu}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$

Комплексную соль, полученную осаждением $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ при помощи аммиачного раствора CuI -соли, загружают при описанных в примере 11 условиях с газовой смесью из CO и H_2 . Отходящий газ содержал 1,6 об.% CH_4 , 0,3 об.% C_2H_4 , 0,4 об.% C_2H_6 , 0,3 об.% C_3H_6 и 0,12 об.% C_3H_8 . Жидкие высшие углеводороды не образовывались.

П р и м е р 13. $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

В раствор из 0,2 моль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 1 л воды замешивают с 1 л водного раствора, который содержал 0,4 моль MnSO_4 . Выпадающий белый осадок, который состоял суммарно из $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, отсасывают, промывают, и как описано в примере 5, после смешивания с асбестом и кремневой кислотой таблетируют. Через 50 мл таблетированного продукта пропускают при 315°C и при 4 ат газовую смесь из 50 об.% CO и 50 об.% H_2 . Количество отходящего газа составляло 10 мл/ч. Реакционный газ содержал 4,74 об.% CH_4 , 1,76 об.% C_2H_4 , 0,72 об.% C_2H_6 , 2,59 об.% C_3H_6 и 0,24 об.% C_3H_8 . Дополнительно за 100 ч работы получались 28,3 г жидких углеводородов.

П р и м е р 14. $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Соединением водных растворов, которые содержат стехиометрические количества MgCl_2 , хлористого аммония и ферроцианида калия, получают магнийаммонийферроцианид. После сушки комплексной соли в реактор вводят 10 г вещества с размером зерен 2 мм при 320°C и при 20 ат загружают газовую смесь из CO и H_2 в объемном отношении 1:1. При постоянном количестве отходящего газа 20 мл/ч реакционный газ содержал 15,9 об.% CH_4 , 0,5 об.% C_2H_4 , 2,35 об.% C_2H_6 , 0,3 об.% C_3H_6 и 0,77 об.% C_3H_8 . Дополнительно получались за 22 ч 19 г высших углеводородов.

П р и м е р 15. $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Аналогично примеру 14 получают кальцийаммонийферроцианид и комплексную соль при описанных в примере 14 условиях обработки газовой смесью CO/H_2 . Отводимый в количестве 20 мл/ч реакционный газ содержал 11,2 об.% CH_4 , 1,02 об.% C_2H_4 , 0,95 об.% C_2H_6 ,

0,77 об.% C_3H_6 и 0,43 об.% C_3H_8 . Дополнительно получались в течение 27 ч 19,6 г жидких углеводородов.

П р и м е р 16. $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Реакцией 0,6 моль $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с 0,4 моль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в водном растворе, который содержал 279 г SiO_2 (кетиен $\text{SiO}_2 \times \text{F}_x$), получают осадок суммарного состава $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{SiO}_2$. 27 г смеси помещают в газовую смесь (CO/H_2 1:1) при 9,5 ат при 340°C и при количестве отходящего газа 15 мл/ч получался следующий состав газа: 8,0 об.% CH_4 , 1,6 об.% C_2H_4 , 1,4 об.% C_2H_6 и высшие углеводороды.

П р и м е р 17. $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Из водного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавкой AgNO_3 осаждают комплексную соль суммарного состава $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, последнюю промывают водой и после промывания асбестом и кремневой кислоты прессуют в таблетки диаметром 3 мм. 15 г таблетированного продукта вводят в реактор и реагируют с газовой смесью из CO и H_2 в объемном отношении 1:1 при 340°C и при 20 ат. Отводимый в количестве 10 мл/ч отходящий газ содержал 10,71 об.% CH_4 , 0,7 об.% C_2H_4 , 1,9 об.% C_2H_6 , 1,71 об.% C_3H_6 и 0,5 об.% C_3H_8 .

П р и м е р 18. $\text{CeAg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Превращением нитрата церия (III), AgNO_3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в водном растворе получают осадок суммарного состава $\text{CeAg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. После промывки и сушки осадка при 60°C последний раздробляют на частицы размером 1-2,5 мм. При пропускании газовой смеси из 33 об.% CO и 67 об.% H_2 через 30 г частиц продукта при 370°C и 10 ат отводимый в количестве 15 мл/ч отходящий газ содержал 11,9 об.% CH_4 , 2,62 об.% C_2H_4 , 0,6 об.% C_2H_6 , 1,25 об.% C_3H_6 и 0,25 об.% C_3H_8 .

П р и м е р 19. $\text{Ag}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

0,5 моль полученного осаждением осадка с суммарным составом $\text{Ag}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ смешивают с 250 г окиси алюминия под названием Condea NG и затем гранулируют 30 г гранул размером 1,5-2,5 мм, загружают в реактор и при 320°C и 20 ат реагируют с газовой смесью из 50 об.% CO и 50 об.% H_2 . Отводимый в количестве 30 мл/ч реакционный газ содержал 24,1 об.% CH_4 , 0,99 об.% C_2H_4 , 4,32 об.% C_2H_6 , 2,04 об.% C_3H_6 и 1,18 об.% C_3H_8 . Дополнительно получались в течение

26 часов работы 25 г жидких высших углеводородов.

Пример 20. $\text{Ag}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Полученный согласно примеру 19 осадок смешивают с асбестом и кремневой кислотой, и смесь прессуют в таблетки диаметром 3 мм. Примешивают к 0,5 моль $\text{Ag}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 125 г асбеста и 125 г кремневой кислоты - 30 г таблетированного продукта реагируют при 320°С и при 20 ат с газовой смесью из CO и H_2 в объемном отношении 1:1. Отводимая в количестве 30 мл/ч реакционная смесь содержала 10,62 об.% CH_4 , 2,64 об.% C_2H_4 , 1,95 об.% C_2H_6 , 2,52 об.% C_3H_6 и 0,67 об.% C_3H_8 . В течение 18 ч работа получались 6,8 г высших углеводородов.

Формула изобретения

Способ получения катализатора для восстановления окиси углерода водородом, включающего железо и/или медь в качестве активного компонента, путем обработки соли цианистоводородной кислоты общей формулы



где Me_1 и Me_2 - металлы, x - лигандное число комплекса, водородом или смесью водорода и окиси углерода в молярном соотношении от 3:1 до 1:2 при температуре от 280 до 350°С и давлении от 4 до 30 атм, отличаящийся тем, что, с целью получения катализатора повышенной активностью, в качестве соли цианистоводородной кислоты используют соединение указанной общей формулы, в которой в случае Me_1 - марганец, Me_2 - медь, а в случае Me_1 - железо, Me_2 - а) серебро или цинк, или кобальт или марганец, либо б) смеси меди с железом и никелем или меди с цирием, или меди с марганцем при условии x , равном от 1 до 15, либо в) смеси серебра с цирием или серебра с железом при условии $x=1$, либо г) смеси кальция или магния с NH_4 при условии $x=1$.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Виннакер-Вайнгрэйтнер. Химическая технология. Т. Органическая технология 1, изд. Карл Хаузер, Мюнхен, 1952, с. 780-803.

2. Патент СССР по заявке № 2409352, кл. В 01 J 23/70, 1976 (прототип).

Составитель В. Теплякова

Редактор В. Иванова Техред С. Мигунова

Корректор Е. Рошко

Заказ 10265/88

Тираж 570

Подписьное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, К-35. Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4