

C. D. 665.581.2

Auteursrecht voorbehouden.

## OCTROOI No. 53095

OCTROOIRAAD



NEDERLAND

KLASSE 23 b. 4 g, (12 g. 4 a).

N.V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN  
SYNTHESE. MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDRO-  
CARBON SYNTHESIS COMPANY), te 's-Gravenhage.

Werkwijze voor de bereiding van koolwaterstoffen uit  
koolmonoxyde en waterstof.

Aanvraag 93020 Ned., ingediend 21 April 1939, 24 uur;  
openbaar gemaakt 15 April 1942, voorrang van 7 Mei 1938 af,  
(Duitschland).

De uitvinding heeft betrekking op een  
werkwijze voor de bereiding van koolwa-  
terstoffen uit koolmonoxyde en waterstof.  
Bij de omzetting van koolmonoxyde met  
5 waterstof tot koolwaterstoffen met meer  
dan een koolstofatoom treedt doorgaans  
na een korter of langer tijdsverloop een  
vermindering in de activiteit der gebe-  
zigde katalysatoren op, die voornamelijk  
10 veroorzaakt wordt door de afzetting van  
stoffen met hoog moleculair gewicht zoo-  
als paraffine op de katalysatoren. Er is  
reeds voorgesteld de katalysatoren te re-  
activeren door de paraffinen te verwij-  
15 deren, hetzij door extractie met oplosmid-  
delen of door een behandeling met water-  
stof of stoom bij verhoogde temperaturen.  
Wanneer men op deze wijze te werk gaat  
moet de omzetting echter onderbroken  
20 worden, wat een aanzienlijke productie-  
vermindering met zich mede brengt, daar  
toch de reactieveering herhaaldelijk dient  
plaats te vinden.  
Uit het Amerikaansche octrooischrift  
25 1.999.388 is het bekend bij de synthese  
van methanol en andere zuurstofhoudende  
producten uit koolmonoxyde-waterstof-  
mengsels de daarbij gebruikte uit metaal-  
oxyden bestaande katalysatoren te rege-  
30 nereeren door afwisselend met het syn-  
thesegas bij tusschenpoozen een koolmon-  
oxyde-waterstofmengsel dat rijker is aan  
waterstof, over de katalysatoren te leiden,  
waarbij het mogelijk is de synthese zonder  
35 onderbreking voortgang te doen vinden.  
Hier gaat het echter om een andere werk-  
wijze dan die volgens de uitvinding, die  
geen zuurstofhoudende producten beoogt.  
Er werd nu gevonden, dat bij de omzet-  
40 ting onder drukken beneden 50 at van  
koolmonoxyde met waterstof tot koolwa-  
terstoffen met meer dan één koolstofatoom

de achteruitgang in werkzaamheid van de  
katalysatoren, waarvan de werkzame be-  
standdeelen in hoofdzaak uit metalen van 45  
de ijzergroep bestaan, kan worden ver-  
meden door de omzetting uit te voeren  
onder toepassing van een gasmengsel, dat  
ca. 2 dlh waterstof of minder per deel kool-  
monoxyde bevat (eigenlijke synthese), 50  
en afwisselend, bij tusschenpoozen, een  
waterstofrijker gasmengsel, dat minstens  
2,5 deel waterstof per deel koolmonoxyde  
bevat, te gebruiken, waardoor de kataly-  
sator geregenereerd wordt. 55

Tenzij anders is vermeld, zijn de hier  
aangegeven hoeveelheden in volumedeelen  
uitgedrukt.

Onder de toegepaste drukken beneden  
de 50 at treedt geen, of althans geen noe- 60  
menswaardige, vorming van zuurstofhou-  
dende verbindingen, zooals methanol,  
op.

Het bedoelde waterstofrijker gasmeng-  
sel, dat afwisselend over den katalysator 65  
geleid wordt, bevat bij voorkeur ca 2,5 à  
10 dlh waterstof per dl koolmonoxyde.  
Met zulk een gasmengsel wordt de in con-  
tinubedrijf toegepaste katalysator herhaal-  
delijk in korten tijd weer nagenoeg op zijn 70  
oorspronkelijke activiteit gebracht, terwijl  
gelijktijdig een aanzienlijke omzetting tot  
de gewenschte koolwaterstoffen plaats  
vindt, zoodat geen zeer aanmerkelijke pro-  
ductievermindering optreedt gedurende de 75  
regeneratiebehandeling.

De eigenlijke synthese kan b.v. worden  
uitgevoerd met een gas, dat 30% koolmon-  
oxyde en 60% waterstof bevat, en wan-  
neer de activiteit van den katalysator be- 80  
neden een zeker punt gedaald is, kan de  
katalysator geregenereerd worden met een  
gas, dat 15% koolmonoxyde en 75% wa-  
terstof of 12% koolmonoxyde en 80% wa-

Verkrijgbaar bij het Bureau voor den  
Industrieelen Eigendom, te 's-Gravenhage.

Prijs per ex. f 0.50.

terstof bevat, waarbij de rest uit inerte gassen bestaat.

De werkwijze volgens de uitvinding kan met bijzonder voordeel worden uitgevoerd 5 door in twee of meer reactievaten te werken en afwisselend in elk van deze vaten een koolmonoxyderijk synthese gas en een waterstofrijk gas, zooals hierboven gedefinieerd is, in te leiden, met welk laatste gas 10 de katalysator gereactiveerd wordt. Wanneer op deze wijze gewerkt wordt, kan het overschakelen ook reeds worden uitgevoerd wanneer de vermindering in werkzaamheid van den katalysator nog niet 15 duidelijk merkbaar is geworden, en in dit geval moet het waterstofrijkere gasmengsel slechts gedurende korten tijd door het reactievat geleid worden om de werkzaamheid van den katalysator te herstellen.

Bijgevolg kunnen de afzonderlijke werkperiodes met de afwisselende gasmengsels tusschen wijde grenzen genomen worden al naar het past. Deze methode van werken maakt een onafgebroken productie en gebruik van het synthese gas en van het genoemde waterstofrijke gas mogelijk. De katalysatoren, waarvan de werkzaamheid door de afzetting van stoffen met hoog moleculair gewicht is achteruitgegaan, kunnen ook gedurende korten tijd met een oplosmiddel behandeld worden, en vervolgens kan dan het waterstofrijke gas, zooals hierboven omschreven, over de katalysatoren worden geleid. Deze maatregel is aan te bevelen, wanneer de activiteit van den katalysator sterk verminderd is. Na lange tusschenpoozen kan ook een der gebruikelijke regeneratiemethoden worden toegepast.

De eigenlijke synthese wordt voor toepassing van de onderhavige reactivering van de katalysatoren bij voorkeur onder atmosferischen druk uitgevoerd, doch kan ook onder elken anderen geschikten druk 45 beneden 50 at worden uitgevoerd. Zoo kunnen drukken van 5 of 20 at of meer worden toegepast. De temperaturen zijn eveneens de gebruikelijke en liggen meestal tusschen 170° en 370° C. De regeneratie 50 wordt bij voorkeur onder dezelfde omstandigheden wat betreft druk en temperatuur uitgevoerd. De werkwijze kan in één of meer trappen worden uitgevoerd en in het laatste geval kunnen dezelfde of 55 verschillende omstandigheden, b.v. dezelfde of verschillende drukken of katalysatoren, in de verschillende trappen worden gebruikt.

De werkwijze kan met alle daarvoor geschikte metaalkatalysatoren ten uitvoer

worden gebracht, b.v. met gesmolten en daarna gereduceerd ferroferri-oxyde met geschikte toevoegsels (in het bijzonder silicium- en/of titaan-bevattende stoffen) of gesinterde ijzerkatalysatoren of mengsels van cobalt met activeerende stoffen, 65 zooals b.v. thoriumoxyde, doelmatig aangebracht op dragers, zooals b.v. kiezelgoer, of nikkel-bevattende katalysatoren of mengsels der genoemde katalysatoren. 70

De werkwijze volgens de uitvinding maakt het mogelijk den levensduur van de katalysatoren tot een veelvoud te verlengen van den vroeger bereikbaren zonder dat een aanmerkelijke vermindering 75 in de productie aan koolwaterstoffen optreedt tengevolge van het onderbreken van de gewenschte synthese.

Afgezien hiervan heeft de onderhavige werkwijze nog het voordeel, dat de ca 2 dl n 80 waterstof of minder per deel koolmonoxyde bevattende gasmengsels, die daarin voor de eigenlijke synthese worden gebruikt, bijzonder gemakkelijk verkrijgbare uitgangsstoffen zijn, daar het koolmonoxyde-gehalte van vele technisch geproduceerde of in de techniek beschikbare gasmengsels zeer aanzienlijk is. Ten einde een synthese gas met de gewenschte samenstelling te verkrijgen moet in vele gevallen 90 een deel van dit koolmonoxyde met stoom worden omgezet in waterstof en kooldioxijde, welk laatste dan desgewenscht verwijderd wordt. Daar hierbij waardevol koolmonoxyde in kooldioxijde wordt omgezet, is het gewenscht de met stoom om te zetten hoeveelheid koolmonoxyde zoo laag mogelijk te houden. 95

De synthese gassen voor de onderhavige werkwijze kunnen op elke geschikte wijze 100 worden verkregen, in het bijzonder door vergassing van vaste brandstoffen, zooals cokes, bitumineuze kool, bruinkool of minder waardevolle brandstoffen, of door omzetting van natuur- of raffinaderij- 105 gassen met stoom en kooldioxijde, of door onvolledige verbranding van natuurgassen.

Het waterstofrijkere gasmengsel kan op elke geschikte wijze worden geproduceerd, 110 b.v. door één of meer omzettingen van andere gassen ten einde de gewenschte samenstelling te verkrijgen, of door menging van twee of meer gassen in de verhoudingen, die de gewenschte samenstelling opleveren, b.v. door menging van een gas, dat geheel of nagenoeg geheel uit waterstof bestaat, zooals electrolytisch gewonnen waterstof, met koolmonoxyde, dat eveneens een zeker gehalte aan waterstof 120

mag bevatten, b.v. synthese-gas. Het winnen van het gas door menging kan plaats vinden door een gedeelte van het synthese-gas af te takken op korten afstand voor 5 het reactievat, waarin de regeneratie van den katalysator juist wordt uitgevoerd, en aan het afgetakte gedeelte waterstof toe te voegen in een verhouding, die voldoende is voor de regeneratie. Het winnen 10 van het gas door omzetting van andere gassen kan worden uitgevoerd door katalytische behandeling van een deel van het synthese-gas met stoom of door kringing van de restgassen der synthese, die 15 koolwaterstoffen bevatten.

Het waterstofrijke gas kan voorts worden verkregen door een deel van het synthese-gas geheel of gedeeltelijk in methaan om te zetten of door een scheiding met behulp van afkoeling op lage temperaturen, 20 diffusie en dergelijke van een waterstofrijke fractie van het de synthese verlatende restgas.

#### 25 Voorbeeld.

Over een cobaltkatalysator, die 18% thoriumoxyde bevat, wordt bij 180° C. en onder gewonen druk een gas geleid, dat koolmonoxyde en waterstof in de verhouding 1 : 2 bevat. Na 28 dagen is de activiteit van den katalysator zoover verminderd, dat slechts ca. 50 cm<sup>3</sup> vloeibare koolwaterstoffen per m<sup>3</sup> koolmonoxyde-waterstofmengsel gevormd wordt, tegenover 35 een maximum opbrengst van 85 cm<sup>3</sup>.

Daarna wordt de katalysator gedurende 2 dagen met een gas behandeld, dat koolmonoxyde en waterstof in de verhouding 1 : 4 bevat, waarbij de opbrengst aan vloeibare producten ca. 70% bedraagt van de hoeveelheid, die eerst bij de eigenlijke synthese werd verkregen. Bij hernieuwd overleiden van het eerst toegepaste gas produceert de katalysator onmiddellijk ca. 95 cm<sup>3</sup> vloeibare koolwaterstoffen per 45 m<sup>3</sup> koolmonoxyde-waterstofmengsel.

#### Conclusie.

Werkwijze ter bereiding van koolwater- 50 stoffen met meer dan één koolstofatoom door omzetting onder drukken beneden 50 at van koolmonoxyde met waterstof in tegenwoordigheid van katalysatoren, waarvan de werkzame bestanddeelen in 55 hoofdzak uit metalen van de ijzergroep bestaan, met het kenmerk, dat een gasmengsel wordt omgezet, dat twee deelen waterstof of minder per deel koolmonoxyde, b.v. 80% waterstof en 30% koolmon- 60 oxyde, bevat (eigenlijke synthese) en afwisselend, bij tusschenpoozen, een waterstofrijker gasmengsel, dat minstens 2,5 dl waterstof, bij voorkeur 2,5 tot 10 dln waterstof, per deel koolmonoxyde bevat, 65 b.v. een gasmengsel dat 75% waterstof en 15% koolmonoxyde of 80% waterstof en 12% koolmonoxyde bevat, wordt omgezet, waardoor de katalysator wordt geregene- 70 reerd.