

C. D. 665.581.2.095.264  
66.097.38

Auteursrecht voorbehouden.

OCTROOIRAAD



NEDERLAND

Uitgegeven 15 October 1942.  
Dagteekening 16 September 1942.

## OCTROOI No. 53298

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

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

Werkwijze voor de regeneratie van katalysatoren, die  
gebruikt zijn bij de katalytische omzetting van mengsels van  
koolmonoxyde en waterstof in koolwaterstoffen.

Aanvraag 95786 Ned., ingediend 8 November 1939, 24 uur;  
openbaar gemaakt 15 Mei 1942, voorrang van 7 November 1938 af,  
(Duitschland).

De onderhavige uitvinding heeft be-  
trekking op de regeneratie van kataly-  
satoren, die gebruikt zijn bij de omzetting  
van mengsels van koolmonoxyde en wa-  
5 terstof voor de synthese van koolwater-  
stoffen met meer dan één koolstofatoom  
in het molecule.

Tot nu toe werd de regeneratie uitge-  
voerd door de actieve bestanddeelen (b.v.  
10 metalen en metaaloxiden) op te lossen,  
de oplossing te filtreren ter afscheiding  
van onoplosbare stoffen, zooals dragers,  
en de katalytische bestanddeelen opnieuw  
meer te slaan, te drogen en eventueel te  
15 reduceeren.

Bij deze methode is reeds voorgesteld,  
het katalytische materiaal van te voren  
te behandelen met stroomende waterstof  
of waterstof bevattende gassen bij tem-  
20 peraturen van 300° C. en hooger, bij voor-  
keur bij temperaturen tusschen 350° en  
400° C. Volgens dit vroegere voorstel  
wordt de behandeling met waterstof be-  
eindigd, zodra de hoogmoleculaire pro-  
25 ducten, zooals paraffine, die zich gedu-  
rende de synthese in den katalysator  
hebben opgehoopt, verwijderd zijn. De  
behandeling met stroomende waterstof  
kan voorafgegaan worden door een ex-  
30 tractie met een oplosmiddel of reinigings-  
middel, tengevolge waarvan de behande-  
ling met waterstof korter duurt.

Men heeft nu gevonden, dat de volle  
oorspronkelijke activiteit van den kata-  
35 lysator weer kan worden verkregen door  
de regeneratie uit te voeren in twee trap-  
pen, waarbij in den eersten trap waterstof  
of waterstofbevattende gassen zóó lang  
bij een temperatuur van 300° C. of hooger,  
40 b.v. 350° C., over de te regenereren kata-  
lysatormassa worden geleid als noodig is

voor het verwijderen van de hoogmole-  
culaire producten en in den tweeden trap  
waterstof of waterstofbevattende gassen  
over de katalysatormassa worden geleid 45  
bij een temperatuur, hooger dan die van  
den eersten trap, bij voorkeur bij tempe-  
raturen boven 400° C., b.v. 450° C., en wel  
zoo lang tot de katalysator wederom de  
activiteit van een zoo juist bereiden kata-  
50 lysator heeft verkregen. De vereischte tijd  
kan door proeven worden bepaald en be-  
draagt b.v. voor den eersten trap 2 uur  
en voor den tweeden trap 2—4 uur, zoo-  
dat de geheele behandeling met waterstof 55  
4—6 uur vereischt.

De werkwijze is in het bijzonder van  
belang voor katalysatoren, die cobalt,  
doch ook voor katalysatoren, die ijzer of  
nikkel, of mengsels van de genoemde me- 60  
talen bevatten. De katalysatoren kunnen  
activatoren, zooals thoriumoxyde, man-  
gaanoxyde, uraanoxyde, ceriumoxyde en  
magnesiumoxyde bevatten. Zij worden  
met voordeel aangebracht op dragers, 65  
zooals kiezelgoer, puimsteen, diatomiet  
en magnesia.

Bij de behandeling met waterstof is  
het van voordeel, de temperatuur geleid-  
delijk te verhoogen ter vermindering van de 70  
vorming van ontledingsproducten, die  
tot afzetting van kool en andere moeilijk  
te verwijderen hoog-moleculaire produc-  
ten op den katalysator kunnen leiden.

Voorts is het van voordeel gebleken, 75  
het gas na de verwijdering van de paraf-  
fine met zeer groote snelheid over den te  
regenereren katalysator te voeren. Een  
snelheid van meer dan 500 m<sup>3</sup>, b.v.  
1000 m<sup>3</sup>, waterstof per uur en per m<sup>2</sup> 80  
dwarsdoorsnede van de katalysatormassa  
is bijzonder voordeelig.

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

Prijs per ex. f 0.50.

Gezien de groote hoeveelheden waterstof, die benodigd zijn, is het in de practijk noodig, de waterstof in kringloop te voeren. Vóórdat ze in de te regenereren katalysatormassa wordt teruggevoerd, wordt de waterstof bij voorkeur zooveel mogelijk bevrijd van zuurstof bevattende gassen, zooals koolzuur, koolmonoxyde en waterdamp.

10 De waterdamp kan verwijderd worden door absorptiemiddelen, zooals silicagel, of door diepkoelen of een anderen geschikten maatregel. Ter verwijdering van het koolzuur kan men de gebruikelijke absorptiemiddelen, zooals alkaliloog of dergelijke, bezigen. Het koolmonoxyde kan katalytisch worden omgezet in methaan, dat op zijn beurt gemakkelijk verwijderd kan worden.

20 Het is van voordeel, de verwijdering van den waterdamp en de kooloxyden zoover door te voeren tot het teruggevoerde gas minder dan 2,5 g kooloxyden en minder dan 1 g waterdamp per m<sup>3</sup> bevat.

25 De activiteit van den op de boven beschreven wijze geregenereerden katalysator evenaart in elk opzicht die van door neerslaan bereide versche katalysatoren. Dit resultaat is niet, zelfs niet bij benadering, te bereiken met de tot nu toe bekende behandeling van den katalysator met waterstof.

Het is eveneens voordeelig gebleken, den katalysator vóór de eigenlijke actieering met waterstof te oxydeeren. Deze kan worden uitgevoerd met zuurstof of zuurstof bevattende of afgevendende gassen, zooals b.v. waterdamp of koolzuur, of met mengsels van deze gassen, bij hooge temperaturen. Hierdoor wordt een oppervlakkige oxydatie van het katalytische metaal verkregen. Op deze wijze bereikt men ten gevolge van structuurveranderingen aan het oppervlak ook die plaatsen van den gebruikten katalysator, die slechts moeilijk toegankelijk zijn voor de inwerking van waterstof alleen. De daaropvolgende reductie met waterstof kan dan met grootere zekerheid worden uitgevoerd.

#### Voorbeeld.

Een op de gebruikelijke wijze door neerslaan verkregen katalysator, welke 100 deelen cobalt, 5 deelen thoriumoxyde (ThO<sub>2</sub>) en 8 deelen magnesiumoxyde (MgO) op 200 deelen kiezelgoer bevat en

die gedurende 3500 uur bij temperaturen tusschen 185° en 192° C. gebruikt is bij de synthese van benzine en daarbij meerdere malen aan een regeneratie door behandeling met waterstof is onderworpen geweest en die niet meer door een waterstofbehandeling gedurende ongeveer twee uur bij 300° C. te activeeren is, werd gedurende 150 minuten bij 300° C. behandeld met een mengsel van stikstof en waterstof, dat 75 vol.deelen waterstof op elke 25 vol.deelen stikstof bevatte. Daarop werd de temperatuur binnen 30 minuten tot 350° C. verhoogd. De daarop volgende behandeling met waterstof werd zoo uitgevoerd, dat de katalysatormassa eerst gedurende 30 minuten bij 350° C. verhit werd, dan gedurende nog 30 minuten bij 400° C. en ten slotte gedurende 120 minuten bij 450° C. Vervolgens werd de katalysator opnieuw in bedrijf genomen bij 185° C. Daarbij toonde deze dezelfde activiteit, die hij oorspronkelijk bezat.

#### Conclusies.

1. Werkwijze voor de regeneratie van katalysatoren, die gebruikt zijn bij de katalytische omzetting van mengsels van koolmonoxyde en waterstof voor de bereiding van koolwaterstoffen met meer dan één koolstofatoom, met behulp van waterstof of waterstof bevattende gassen, met het kenmerk, dat de regeneratie geschiedt in twee trappen, waarbij in den eersten trap waterstof of waterstof bevattende gassen zóó lang over de te regenereren katalysatormassa worden geleid bij een temperatuur van 300° C. of hooger, als noodig is voor het verwijderen van de hoog moleculaire producten en in den tweeden trap gedurende enkele uren waterstof of waterstof bevattende gassen over de katalysatormassa worden geleid bij een temperatuur, hooger dan die van den eersten trap.

2. Werkwijze voor de regeneratie van cobaltkatalysatoren volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de eerste trap wordt uitgevoerd bij temperaturen van omstreeks 350° C. en de tweede trap bij temperaturen boven 400° C., b.v. 450° C.

3. Werkwijze volgens conclusies 1 en 2, met het kenmerk, dat in den tweeden trap gassnelheden van minstens 500 m<sup>3</sup>, bij voorkeur 1000 m<sup>3</sup>, per uur en per m<sup>2</sup> dwarsdoorsnede van de katalysatormassa worden toegepast.