

Ministerie
van Economische Zaken

Administratie
van den Eilanden-Handel
Algemeen
DIRECTIE
VOOR HANDELS-
EN NAVEGATIE-EIGENDOM
van

Nr. 140.888

KONINKRIJK BELGIË



UITVINDINGSOCTROOI

De Minister van Economische Zaken

Gezien de wet d.d. 24 Mei 1854;
Gezien het besluit d.d. 1 Februari 1941;
Gezien het Unieoverdrag tot bescherming van den industrieelen eigendom;

Gezien het proces-verbaal den 15. chevalet 1941, te 12 uur 30,
ter Griffie van het Provinciaal Bestuur van Brussel opgemaakt.

BESLUIT;

Artikel 1. — Er wordt aan *N.V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese*
Maatschappij (Internationale Hydrocarbons Synthesis Company)
34, Prinsenvoer, te 's Gravenhage (Nederland) ver. door
Officer Keizerpatent, Dr. E. C. Pluchen, te Brussel
een uitvindingsoctroof verleend voor: *Werkwijze ter bereiding van*
koolwaterstoffen, die voor een groot deel uit paraffine
bestaan, door synthese uit mengsels van koolmonoxide
en waterstof
het voorwerp uitmakende een eerste octrooiaanvraag welke *zij reeklaard heeft*
ingediend te zijn *in Duitschland op 5 Januari 1940. te*
namer van Kuhlmann, G. J. v. d. rechtshand.
zij is

Artikel 2. — Dit octrooi wordt hem verleend, zonder voorafgaand onderzoek, op zijn eigen
verantwoording, zonder waarborg, hetzij voor de wezenlijkheid, de nieuwigheid of de verdiensten der
uitvinding, hetzij voor de nauwkeurigheid der beschrijving, en onverminderd de rechten van derden.

Bij dit besluit moet het dubbel gevoegd blijven van de beschrijving en van de teekeningen der
uitvinding, door den belanghebbende geteekend, en tot staving van zijn octrooiaanvraag ingediend.

Brussel, den 30 April 1941.

Namens den Minister en bij machtiging:
De Directeur-Generaal van den Handel,

Caparl

KONINKRIJK BELGIE

MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

UITVINDINGS OCTROOI **440888**

AANVRAAG INGEREGELD, den 15. III. 1941

OCTROOI VERLEEND bij ministerieel besluit van 30. IV. 1941

BESCHRIJVING BEHOORENDE BIJ

DE OCTROOIAANVRAGE

JB.

van de

N.V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPIJ

(INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY).

betreffende:

Werkwijze ter bereiding van koolwaterstoffen, die voor een groot deel uit paraffine bestaan, door synthese uit mengsels van koolmonoxyde en waterstof.

Duitsche Octrooiaanvraag ten gunste van RUHRCHEMIE A.G. van
5 Januari 1940.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van koolwaterstoffen, die voor een groot deel uit paraffine bestaan, door synthese uit mengsels van koolmonoxyde en waterstof.

Het is reeds bekend ter bereiding van paraffine de bedoelde synthese met behulp van door precipitatie verkregen cobaltkatalysatoren, die bijvoorbeeld thoriumoxyde als activator en kiezelgoer als drager bevatten, by drukken van 5-50 at uit te voeren. In het gunstigste geval werden hierbij 40-50 gewichtsprocent van de reactieproducten in den vorm van paraffine verkregen.

Hoewel paraffine technisch geen vaststaand begrip is,



worden daaronder in de onderhavige beschrijving de gezamenlijke, boven 350°C kokende, bij de synthese verkregen aliphatische koolwaterstoffen verstaan.

Het cobaltgehalte van de tot nog toe voor de paraffinesynthese toegepaste katalysatoren bedroeg in het algemeen ca 60-100 g cobalt per liter katalysatormassa, terwijl de katalysatoren per ca 100 gewichtsdeelen cobalt ca 100-250 gewichtsdeelen kiezelgoer bevatten.

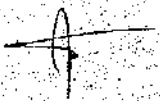
Men heeft ook reeds voorgesteld bij de koolwaterstofsynthese meer dan 100 g cobalt per liter katalysatormassa te gebruiken.

Er werd nu gevonden, dat bij de bereiding van koolwaterstoffen door synthese uit koolmonoxyde-waterstofmengsels producten met een bijzonderhoog gehalte aan paraffine van zeer goede kwaliteit kunnen worden verkregen wanneer, werkende onder een druk tusschen 5 en 50 at, een katalysator wordt toegepast, die naast een drager minstens 200 g cobalt per liter katalysatormassa bevat en als activator mangaan in gebonden vorm in een gewichtshoeveelheid tusschen 5 en 25% van de aanwezige gewichtshoeveelheid cobalt en bij de bereiding waarvan als tussenproduct cobaltverbindingen uit overeenkomstige zoutoplossingen worden neergeslagen.

Doelmatig worden katalysatoren toegepast, die naast een drager minstens 300 g cobalt per liter katalysatormassa, bijvoorbeeld 400, 500, 700, 1000 g of nog meer cobalt bevatten.

Het mangaan dient bij voorkeur aanwezig te zijn in den vorm van een zuurstofverbinding, bijvoorbeeld als oxyde.

Ten gevolge van het volgens de uitvinding toegepaste hoge cobaltgehalte bevat de katalysator minder dragemateriaal dan de voor de synthese gebruikelijke cobaltkatalysatoren. Bij



toepassing van kiezelgoer als drager worden in het algemeen tusschen 10 en 20 gewichtsdeelen daarvan op 100 gewichtsdeelen cobalt toegepast. Behalve kiezelgoer zijn asbest en dergelijke silicaten als drager geschikt.

Bij de bereiding van den katalysator worden cobalt en mangaan bij voorkeur neergeslagen uit een nitraatoplossing, die per liter 40-60 g cobalt resp. mangaan bevat; bij voorkeur vindt de precipitatie van de cobalt- en mangaanverbindingen uit de desbetreffende oplossingen gemeenschappelijk plaats. De precipitatie geschiedt bijvoorbeeld met alkalicarbonaatoplossingen, in het bijzonder met behulp van een sodaoplossing, die ca 80 g natriumcarbonaat per liter bevat. Bij de precipitatie worden doorgaans boven 95°C liggende temperaturen toegepast; de precipitatie wordt doelmatig in minder dan 3 minuten beëindigd. De drager wordt doelmatig onmiddellijk na de precipitatie toegevoegd. De geprecipiteerde massa wordt dan afgescheiden, gewasschen en gedroogd.

De aldus verkregen massa wordt vervolgens aan een reductie onderworpen. Deze wordt bijvoorbeeld uitgevoerd bij temperaturen die tusschen 320 en 420°C liggen, met waterstof of met waterstof-stikstofmengels, die bijvoorbeeld 70 volumepercent H_2 en 30 volumepercent N_2 bevatten.

Na de reductie kunnen de katalysatoren in den syntheseoven worden gebracht. De katalysator kan vóór het inbrengen in den oven eventueel met paraffine, stikstof of koolzuur worden gedrenkt, waartoe laatstgenoemd gas het gunstigst is.

Als syntheseoven kunnen de voor de koolmonoxydehydrogenatie onder verhoogden druk geschikte apparaten worden toegepast, bijvoorbeeld dusdanige, waarbij een systeem van koelbuizen, dat met geschikte koelmiddelen werkt, aanwezig is.

De levensduur van den katalysator bedraagt in het al-

gemeen ca 5-6 maanden en is tamelijk onafhankelijk van den bij de synthese toegepaste druk.

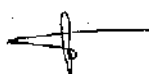
Als synthesesgas wordt een gasmengsel toegepast, dat H_2 , CO en eventueel inerte gassen (N_2 , CO_2 , CH_4) bevat. De CO/ H_2 -verhouding dient bij voorkeur tusschen 1 : 1,8 en 1 : 2,2 te liggen, waarbij een verhouding van 1 : 2 het gunstigst is. Een gebruikelijke gassenstelling is bijvoorbeeld ca 53 volumeprocent H_2 , 27 volumeprocent CO en 20 volumeprocent inerte gassen.

De capaciteit van de nieuwe katalysatoren met een zeer hoog cobaltgehalte, weinig kiezelgoer en de bovengenoemde toevoeging van mangaanverbindingen is buitengewoon groot. Zij zijn voor de bereiding van aan paraffine rijke koolwaterstofmengsels aanmerkelijk beter geschikt dan de tot nu toe op dit gebied beschreven katalysatoren. Dit blijkt vooral uit het feit, dat zij een groote omzetting van het CO- H_2 -gasmengsel bij zeer lage reactietemperaturen bewerkstelligen. Reeds beneden $170^{\circ}C$, bijvoorbeeld tusschen 160 en $165^{\circ}C$, verkrijgt men met een synthesesgas, dat bijvoorbeeld op 1 volumedeel koolmonoxyde 2 volumedeelen waterstof bevat, met deze katalysatoren de gebruikelijke mate van omzetting van CO. De bij de synthese toegepaste temperaturen liggen volgens de onderhavige uitvinding bij voorkeur tusschen 160 en $185^{\circ}C$.

Ten gevolge van de specifieke activiteit van den katalysator en de lage omzettingstemperatuur verkrijgt men in het algemeen een tot nog toe niet bereikte hoge paraffine-opbrengst en kunnen producten met ca 70 to 80% paraffine worden verkregen.

De synthese kan zoodanig worden uitgevoerd, dat de ontstaande paraffine van zelf uit den katalysator druppelt.

De verkregen paraffine bezit in het algemeen bijzondere waardevolle eigenschappen. In tegenstelling tot de tot



heden toegepaste werkwijze wordt met behulp van den nieuwen katalysator de paraffine gewoonlijk voor een groot deel in den vorm van koolwaterstoffen met een bijzonder hoog moleculair gewicht verkregen. Wanneer men de totaal ontstane paraffine door destillatie in een fractie scheidt, die tusschen 320 en 460°C kookt en een andere die boven 460°C kookt, dan levert de nieuwe katalysator bijvoorbeeld tot 50-80% van de vloeibare producten in den vorm van boven 460°C kokende paraffine op, terwijl bij toepassing van de tot nu toe beschreven katalysatoren slechts tot 30% van de vloeibare producten uit deze hoogkokende paraffine bestonden.

De katalysatoren worden ter regeneratie in het algemeen opgewerkt door ze opnieuw te precipiteeren. Ten aanzien van de wijze van overvoeren van het gas dient vermeld te worden, dat bij voorkeur gewerkt wordt onder rechtstreeks overleiden van het gas; er kan echter ook een synthese in étappes of in kringloop worden toegepast.

De volgende uitvoeringsvoorbeelden illustreeren de werkwijze volgens de uitvinding nader.

Voorbeeld I.

Een tusschen-product bij de bereiding van den katalysator, die uit 100 deelen Co en 15 deelen Mn in den vorm der carbonaten bestond en 12,5 deelen met zuur gezuiverd en geroost kiezelgoer bevatte, werd als volgt bereid:

25 g Co en 3,75 g Mn werden als nitraten in 500 cm³ water opgelost en de oplossing tot kooktemperatuur verhit. De kokende oplossing werd onder zeer sterk roeren toegevoegd aan een eveneens tot het kookpunt verhitte sodaoplossing, die 61 g soda in 750 cm³ H₂O bevatte. Direct na de precipitatie werden oa 3,5 g van een met zuur gezuiverd en geroost kiezelgoer in het precipitaat geroerd. Het neerslag werd afgezogen en met 3 liter warm water uitgewassen.

[Handwritten signature]

Daarna werd de filterkoek bij 75°C voorzichtig aan de lucht gedroogd. Na een reductie bij 400°C gedurende 1 uur met een waterstof-stikstofmengsel werd de katalysator bij 160°C met synthesesgas bij een druk van 10 at in bedrijf gesteld. De bedrijfstemperatuur werd tot 175°C opgevoerd. De gasdoorvoer bedroeg 10 normaal-liters synthesesgas per 100 cm³ katalysatorvolume per uur. Bij een gemiddelde CO-omzetting van 75% werd een opbrengst van 120 g reactieproduct per m³ om te zetten gas verkregen.

De duur van de proef bedroeg 5 maanden.

De samenstelling van de verkregen vloeibare producten blijkt uit de onderstaande tabel.

Bedrijfsuren	1-552	612-1099	1099-1720	1720-2240
Benzine tot 200°C	21,0 %	13,9 %	6,1 %	5,0 %
Dieselolie 200-320°C	20,5 %	16,0 %	14,7 %	16,7 %
Zachte paraffine 320-460°C	25,8 %	22,9 %	23,8 %	21,5 %
Harde paraffine boven 460°C	32,7 %	47,2 %	55,4 %	56,8 %
Totale paraffine	58,5 %	70,1 %	79,2 %	78,3 %

Voorbeeld II.

Een katalysator die uit 100 deelen Co, 15 deelen Mn en 12,5 deelen ongezuiverd doch bij 1000°C gegloeid kiezelgoer bestond, werd op de hierboven beschreven wijze bereid. Na de reductie werden 76 cm³ katalysator bij 160°C met synthesesgas onder een druk van 10 at in bedrijf genomen. In een tijdsverloop van 900 uren werd de temperatuur tot 164°C opgevoerd. De gasdoorvoer bedroeg 6-8 normaal-liter per uur. Bij een CO-omzetting van 75% en meer werden in totaal 120-130 g producten per m³ om te zetten gas verkregen.

De gemiddelde samenstelling van de vloeibare producten was gedurende de eerste 1000 bedrijfsuren de volgende :

Benzine tot 200°C	5,9 %
Dieselolie 200-320°C	12,5 %
Zachte paraffine 320-460°C	22,6 %
Harde paraffine boven 460°C	58,2 %
Totale paraffine	80,8 %

C O N C L U S I E S .

1. Werkwijze voor de bereiding van koolwaterstoffen, die voor een groot gedeelte uit paraffine bestaan, door synthese uit koolmonoxyde-waterstofmengsels onder een druk van 5-50 at, met het kenmerk, dat een katalysator wordt toegepast, die naast een drager minstens 200 g cobalt per liter katalysatormassa bevat en als activator mangaan in gebonden vorm in een gewichtshoeveelheid tusschen 5 en 25 % van de aanwezige gewichtshoeveelheid cobalt en bij de bereiding waarvan als tussenproduct cobaltverbindingen uit overeenkomstige zoutoplossingen worden neergeslagen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een katalysator wordt toegepast, die minstens 300 g cobalt per liter katalysatormassa bevat.

3. Werkwijze volgens conclusies 1 en 2, met het kenmerk, dat een katalysator wordt toegepast, bij de bereiding waarvan de cobalt- en mangaanverbindingen gemeenschappelijk met behulp van een alkalicarbonaatoplossing uit een nitraatoplossing worden neergeslagen en waarbij de precipitatie doelmatig in minder dan drie minuten wordt beëindigd.



8. -

H. & C. PLUCKER Succrs.