

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
28. JUNI 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTCHRIFT

Nr. 859 302

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

INTERNAT. KLASSE B 01 j; C 07 c ———

St 93 IV b/120

---

Dr. Herbert Kölbel, Homberg/Ndrh.,  
und Dr. Ernst Ruschenberg, Uftorf (Kr. Moers)  
sind als Erfinder genannt worden

---

Rheinpreußen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,  
Homberg/Ndrh.

## Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 29. Oktober 1949 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 27. Dezember 1951

Patenterteilung bekanntgemacht am 23. Oktober 1952

Das erfindungsgemäße Verfahren bezieht sich  
auf die Herstellung von Eisenkatalysatoren, die  
für die Kohlenwasserstoffsynthese durch Kohlen-  
oxydhydrierung geeignet sind, unter Verwendung  
5 von natürlichen Erdalkaliverbindungen als Fällungs-  
und Trägermittel in fester Form.

Es ist bekannt, daß natürliche Erdalkaliverbin-  
dungen, Magnesium-, Calcium-, Strontium- oder  
Bariumoxyde, -hydroxyde oder -carbonate enthal-  
10 tende Mineralien, auch in Gemischen miteinander,  
in fester, feingemahlener Form sich als Fällungs-  
mittel für Eisensalzlösungen zur Herstellung von  
Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung  
vorteilhaft verwenden lassen, wobei das bei dem

Fällungsvorgang in Lösung gehende Erdalkali 15  
ganz oder teilweise im Katalysator belassen wird,  
je nachdem, ob eine äquivalente oder kleinere  
Menge Alkali zu seiner Wiederausfällung an-  
gewendet wird.

Bei der Verwendung von Mineralien gleicher 20  
wie auch verschiedener Lagerstätten wurden aber  
des öfteren Katalysatoren erhalten, deren Aktivität  
nicht befriedigte, obwohl die Gesamtanalysen der  
Mineralien bezüglich Erdalkaligehalt und Bei-  
mischung nur unwesentliche Abweichungen von 25  
einander zeigten.

In umfangreichen Untersuchungen zeigte sich  
dann die überraschende Tatsache, daß es nicht so

sehr auf die Höhe des Anteiles an Begleitstoffen im Mineral ankommt als auf die Form, in der sie chemisch vorliegen.

Als wesentlicher Begleitstoff der Mineralien kann das  $\text{SiO}_2$  angesehen werden. Liegt  $\text{SiO}_2$  in Form eines Silicates (Al-, Mg-Silicat usw.) vor, das sich bei den angewandten Fällungstemperaturen in der Eisensalzlösung zumindest zu einem erheblichen Teil zersetzt, so werden wenig aktive Katalysatoren erhalten. Liegt dagegen  $\text{SiO}_2$  in schwerlöslicher Form z. B. als solches vor, so werden hochwirksame Katalysatoren gewonnen. In den meisten Fällen zeigt ein hoher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt im Mineral das Vorhandensein von Beimengungen an, die für die Aktivität abträglich sind. Durch Sinterung des Minerals erreicht man in vielen Fällen eine bedeutende Verbesserung der katalytischen Eigenschaften der damit hergestellten Katalysatoren. Reicht die Sinterung allein nicht aus, so führt die Zugabe geeigneter Zuschläge, wie beispielsweise Eisennitratsalz oder dessen Lösung (1 bis 3 %  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , bezogen auf  $\text{CO}_2$ -freies Mineral) zum Ziel. Ein Gehalt bis zu 1 % an in der Fällungslösung zersetzlichen Silicaten beeinflusst die Aktivität nicht im abträglichen Sinne.

Es ist bekannt, daß Eisenfällungskatalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff allgemein Zusätze von Alkali erfordern, um ihre Aktivität in ausreichender Weise

zu entwickeln. Mit steigendem Alkaligehalt findet dabei ein Ansteigen der durchschnittlichen Kettenlänge der erzeugten Kohlenwasserstoffmoleküle statt. Alkalifreie Eisenfällungskatalysatoren zeigen dagegen im Bereich ausreichenden Kohlenoxydumsatzes, der nur bei verhältnismäßig hohen Temperaturen erfolgt, verstärkte oder sogar vorwiegende Methanbildung und Kohlenstoffabscheidung. Werden dagegen die erfindungsgemäßen Katalysatoren ohne Alkalizusatz betrieben, so findet bei wenig erhöhter Temperatur gegenüber schwach alkalisierten erfindungsgemäßen Katalysatoren ein optimaler Umsatz statt, ohne daß Methanbildung und Kohlenstoffabscheidung ansteigen. Es werden vornehmlich niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe erhalten. Festes Paraffin fehlt in den Produkten praktisch vollkommen.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung durch Fällen von Eisensalzlösungen mit Mineralien der Erdalkaligruppe in fester feinverteilter Form, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Mineral nicht mehr als 1 % in der Fällungslösung zersetzlicher Silikate enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß den Katalysatoren kein Alkali zugesetzt wird.