

Oberhausen-Holten, den 23. August 1940

3440 - 30/501 - 8

Herrn Dr. R o e l e n.

Betrifft: Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxyd-  
hydrirung.

In der Anlage wird eine Aufstellung der  
Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren für  
die Kohlenoxydhydrirung durch Sinterung bzw. Schmel-  
zung unter kurzer Kennzeichnung der Herstellung und  
Anwendung überreicht.

Patentstelle

Anlagen:

Patentschriften:

USA.: 2 112 643  
2 159 077  
Engl.: 468 434  
474 448  
478 318  
496 880  
495 072

Frankr.: 812 290  
814 636  
841 030~~44~~  
842 507

Polen: 26 803  
Ung.Anm. F 8365  
T 8466

Schutzrechte für die Herstellung bzw. Verwendung von Fe-Kontakten für die CO-Hydrierung, die durch Sinterung bzw. Schmelzung gewonnen sind.

I. Sinterpatente<sup>1)</sup>

A. Schutzrechte der I.G.

Pat.-Nr.	Dt.Prior.	Herstellung	Verwendung
EP.473 932 (26.11.33)	30.11.35	Therm.Behandlg. einer Fe-Verb. oberh. 600°C, aber unter dem F.od.Subl.punkt. der Fe-Verb.des aus dieser Behandlg.entstehenden Fe u.anschl. Behandlg.mit red.Gasen.	Tempp.oberh.150°, vorn.zw.200 u.450°, u. beliebigen Drucken, z.B.5-100 at u. mehr.
EP.474 448 (26.3.36)		Ausfällung einer leicht reduzierbaren Verb.eines Metalls der Fe-Gruppe, Hinzugabe einer Verb.eines anderen Metalles, die ein durch Erhitzen mit H <sub>2</sub> unter 900° nicht zu Metall red.Oxyd liefert, Erhitzen über 500° bis zur teilw. Sinterung des Kat.mit H <sub>2</sub> .	Gleiche Verwendungsbedingg. wie bei EP. 473 932. Verw. von CO u. H <sub>2</sub> vornehmlich 1 : 1.
AmP 2 112 643 (4.3.36)	Anm.i.Dtschl. 5. 5.31	Hindurchführung von red. Metallverb., die in einem Gas suspendiert sind, durch bewegten heißen H <sub>2</sub> u. darauf in freiem Fall durch ein kaltes Gas.	
FP.814 636 (14.11.36)	30.11.35	Identisch mit EP.473 932.	
FP. 48 739 (23.8.37) Zus.zu FP.814 636		<sup>/red.</sup> Fällungen von/Verbb. der Fe-Gruppe mit einem Zusatz von Verb., die in Ggw. von H <sub>2</sub> nicht od. schwer reduziert werden. Anschl.reduzierende Erhitzung unter mindestens teilw. Sinterung der Mischg. (Vgl.auch EP. 474 448)	

Pat.-Nr.	Dt. Prior.	Herstellung	Verwendung
EP. 496 880 (3.6.37) FP. 49 333 (26.3.38)	14.4.37	Behandlg. einer red. Metall-verb. der Fe-Gruppe unter 500° mit reduzierendem Gas u. anschl. Erhitzen unter Ausschluss von O <sub>2</sub> auf über 500° unter mindestens teilw. Sinterung. <u>Beispiel:</u> Reduktion von gefällttem Fe(OH) <sub>3</sub> (mit Al(OH) <sub>3</sub> ) mit H <sub>2</sub> u. anschl. 3-std. Erhitzen bei 850° mit N <sub>2</sub> .	Gleiche Verwendungsbedingg. wie bei EP. 473 932 <u>Beispiel:</u> Verw. v. CO:H <sub>2</sub> (1:2) bei rd. 320° u. 15 at
Ung. A. F 8365 (9.4.38)	5. 5.37	Erhitzen von Metallen der Fe-Gruppe, die durch Zers. von Carbonylverb. erhalten sind, oberh. 500°, vorteilhaft 600°, unter dem F. Evtl. oberflächliche Oxydation der durch Zers. der Carbonylverb. erhaltenen Metalle. Vorteilhaft ist vor dem Sintern Zugabe von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Verbbl. v. Cu, Ti, Mn, W, Mo, Cr, Th, Ce, Zr u./od. geringen Mengen Alkalien od. Erdalkalien.	bei 450° bzw. anderer seltener Erden
EP. 506 064 (21.9.37) FP. 842 507 (23.8.38)	26.8.37	Gesinterte Metalle der Fe-Gruppe mit einem Zusatz einer Alkali-Verb. von neutraler od. saurer Rk. in wss. Lösung, die bis zu 1000° praktisch nicht zersetzt wird. Zugabe z.B. von KCl, KBr, NaCl, NaF, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> u. NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> in Mengen von 0.1%, im allgemeinen 0.5 - 15% des Metallgewichts. <u>Beispiel:</u> Mischen eines durch Zers. von Fe-Carbonyl erh. Fe-Pulvers mit 5% KCl u. 5% H <sub>2</sub> O u. 4-std. Erhitzen des in Pillen gepressten Pulvers mit H <sub>2</sub> auf 850°.	<u>Beispiel:</u> Umsetzung eines Gases mit 35% CO u. 65% H <sub>2</sub> bei 330° u. 15 at. 95% der Rk.-Prodd. sieden im Benzinsiedegebiet.
EP. 502 542 (20.9.38) FP. 841 030 (22.7.38)	26.8.37	Identisch mit Ung. A. F 8365. Erhitzen des porösen Metalls bis zu einer Vol.-Abnahme von mehr als 10%. Verw. beliebig hergestellter Metalle	CO-Hydrierung in einem fl. Mittel.

Pat.-Nr.	Dt. Prior.	Herstellung	Verwendung
Ung.A.F 8466 (27.7.38)	26. 8.37	Herst. Gesinterte, zweckm. zur 8. Gruppe des per. S. gehörende Schwermetalle. (Identisch mit FP.842 507)	Durchführung der CO-Hydrierung mit den von einer Fl. umgebenen Kontakten

B. Andere Schutzrechte.

British Thompson-Houston Co.

EP. 495 072 (4.5.37)	AmPr. 6.5.36	Kat. Material aus Metallverb. mit od. ohne Metalle mit latenter kat. Aktivität wird auf mindestens 700 at gepresst u. anschl. oberh. 500° gesintert. <u>Beispiel:</u> 70 Tl. Cu u. 30 Tl. Co werden bei 1400 at gepresst u. anschl. bei 650 - 800° gesintert. Red. bei 280-340° nach Mahlung u. Siebung. In analoger Weise findet Verarbeitung einer Mischg. von Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. MgO statt.	Verw. der Kontakte u.a. zur Durchführung der Wassergas-Rk.
-------------------------	-----------------	---	--

II. Schmelzkontakte.

Schutzrechte der I.G.

FP. 812 290 (23.10.36)	14.11.35	Behandlg. von geschm. magnet. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit H <sub>2</sub> oberh. 300°. Verw. zweckm. mit Ti u./od. Si sowie U, Mn, W, Cr, Mo, Cu, Ag, Ni u. Co.	Umsetzung bei erhöhtem Druck, vornehmlich zw. 100 u. 250 at u. zw. 200 u. 420°.
EP. 468 434 (29.11.35)		Mischg. von durch Zers. von Fe-Carbonyl erh. Fe mit Si, TiO <sub>2</sub> , KMnO <sub>4</sub> u. W. u. Schmelzen in O <sub>2</sub> zu Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . Behandlg. nur mit H <sub>2</sub> bei 650°	CO-Hydrierung in einem fl. Medium, best. aus Öl mit 10-100° Bestandteilen, die unter den Rk.-Bedingg. verdampfen. Temp. v. 200-420° u. Drucke oberh. 10 at, z.B. 50-250 at. Evtl. auch Anw. von 1 at.

Pat.-Nr.	Dt. Prior.	Herstellung	Verwendung
EP. 478 318 (14.7.36)		Schm. von Fe-Pulver, $TiO_2$ , Uranynitrat u. KOH in $O_2$ u. Red. mit $H_2$ bei $400^\circ$ u. 150 at. (Beispiel)	CO-Hydrierung mit Mischg., die inerte Gase u. weniger $H_2$ als CO enthalten. Das inerte Gas beträgt zw. 20 u. 90% des Gem.
Poln.P.26 803 (13.11.36)	14.11.35	Behandlg. eines geschm. $Fe_3O_4$ mit red. Gasen oberh. $300^\circ$ . (Identisch mit FP 812 290)	
AmP 2 159 077 (17.11.36)	18.11.35	Identisch mit EP. 468 434 <u>Beispiel:</u> 100 g durch Zers. von Fe-Carbonyl erhaltenes Fe-Pulver, 25g Si-Pulver, 25g $TiO_2$ , 50g $KMnO_4$ u. 50g W. werden mit $O_2$ geschm. Zerkleinerung der gekühl- ten Schmelze auf 5-8 mm u. <u>anschl. 48-std. Behandlg.</u> <u>bei <math>650^\circ</math> mit <math>H_2</math>.</u>	CO-Hydrierung in fl., zw. $65$ u. $160^\circ$ sd. Öl-An- wendung eines Gem. v. 40% CO u. 60% $H_2$ bei rd. $360 \pm 380^\circ$ u. 100 at. in 1 m <sup>3</sup> Endgas sind 47g Öle, von denen 93% zw. 40 u. $300^\circ$ sieden.