



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 478 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 J 29/28
C 07 C 87/08
C 07 C 85/06

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 J / 330 385 1	(22)	05.07.89	(44)	02.05.91
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna 3, DE				
(72)	Lambrecht, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Thätner, Richard, Dr. Dipl.-Chem.; Birke, Peter, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Tzschbert, Anett; Siegel, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Kulbe, Bernd, Dr. Dipl.-Ing.; Gottschling, Jürgen, Dr. Dipl.-Phys.; Sachse, Dieter, Dipl.-Chem.; Hädicke, Udo, Dr. Dipl.-Chem.; Bergk, Karl-Heinz, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schwieger, Wilhelm, Dr. Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna; VEB Chemiekombinat Bitterfeld, O - 4400 Bitterfeld; VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, O - 7202 Böhlen; Martin-Luther-Universität Halle, O - 4020 Halle; VEB Chemieanlagenbau Leipzig – Grimma, O - 7010 Leipzig, DE				

(54) Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Methylaminsynthese

(55) Katalysator; Methylaminsynthese; Metallsilicate; Pentasilstruktur; Temperung; Säurebehandlung; Kaolin; Pseudoböhmit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Methylaminsynthese durch Umsetzung von Methanol und/oder Dimethyläther mit Ammoniak, die eine hohe Selektivität der Mono- und Dimethylaminbildung sowie eine hohe Aktivitäts-Zeit-Stabilität besitzen. Erfindungsgemäß werden templatfrei hergestellte Metallsilicate mit Pentasilstruktur mit einer anorganischen Säure oder Ammoniumverbindung behandelt, anschließend in einen Gasstrom bei Temperaturen von 573 bis 1173 K getempert, nach Abkühlen gegebenenfalls einer weiteren Säurebehandlung unterworfen, mit Kaolin und Pseudoböhmit in bestimmten Verhältnissen gemischt und zu Katalysatorformlingen verformt und thermisch nachbehandelt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Methylaminsynthese zur Umsetzung von Methanol und/oder Dimethyläther und Ammoniak mit hoher Selektivität der Mono- und Dimethylaminbildung und hoher Aktivitäts-Zeit-Stabilität, **dadurch gekennzeichnet**, daß Aluminium enthaltende, templatfrei hergestellte Metallsilikate mit Pentasilstruktur und einer im dehydratisierten Zustand vorliegenden Zusammensetzung von $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ bis } 35 \text{ SiO}_2$ mit einer anorganischen Säure oder Ammoniumverbindung behandelt, anschließend in einem Gasstrom bei Temperaturen von 573 bis 1173 K getempert, nach Abkühlen gegebenenfalls einer weiteren Säurebehandlung mit einer anorganischen Säure unterworfen werden, das Produkt nach Filtration, Trocknung und Mahlung mit 40 bis 90 % (Masse) eines Gemisches von Kaolin und feingemahlenem Pseudoböhmit in einem Mengenverhältnis von 1:4 bis 4:1 unter Zusatz von 0,5 bis 5 % (Masse) HNO_3 sowie unter Zusatz von Wasser, bei einem Feststoffgehalt von 40 bis 60 % (Masse) plastifiziert und unter Einsatz einer Strangpresse extrudiert wird und die Formlinge bei einer Temperatur im Bereich von 723 bis 873 K calciniert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als anorganische Säure Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure, als Ammoniumverbindung Ammoniumnitrat, -sulfat, -chlorid, -karbonat oder -hydroxid verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die thermische Behandlung des Zeolithpulvers bei Temperaturen zwischen 673 und 973 K über eine Zeit von 15 Minuten bis 36 Stunden durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säurenachbehandlung bei Temperaturen im Bereich von 293 bis 473 K, bei einem Verhältnis von Feststoff zu Flüssigkeit von 1 zu 2 bis 1 zu 10 und einer Säurekonzentration von 0,1 bis 6 n durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Umsetzung von Methanol und/oder Dimethyläther mit Ammoniak.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Katalysatoren zur Umsetzung von Alkoholen und Äthern mit Ammoniak und technische Verfahren dazu sind lange bekannt (DE-OS 1543731, DD-PS 108275). Die katalytische Umsetzung erfolgt vorwiegend in der Dampfphase bei Temperaturen von 473 bis 773 K und Drücken von 1 bis 20 MPa. Konventionelle Katalysatoren sind dehydratisierend wirkende Metalloxide oder Metalloxydgemische, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US-PS 2017051, 2073671, DD-PS 108275, EP 62428 beschrieben sind. Mit ihnen wird bei vollständigem Methanolumsatz das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt, in dem das Trimethylamin dominiert, das technisch am wenigsten benötigt und aus diesem Grund in den Prozeß zurückgeführt wird. Die Rückführung des Trimethylamins ist zwangsläufig mit höheren Betriebskosten verbunden. Zur Verbesserung der Dimethylaminselektivität empfiehlt die DE-OS 1543731 ein Alumosilikat, das noch Silberphosphat, Rheniumheptasulfid, Molybdänsulfid oder Kobaltsulfid enthält. Der beschriebene Effekt konnte nicht bestätigt werden und ist an sich bei einem derartigen Katalysatorsystem auch nicht zu erwarten. Erfolge hinsichtlich Selektivitätsänderungen wurden mit Zeolithen erzielt, deren Porenarchitektur molekülformselektive Wirkungen erwarten läßt. In den Patentschriften US-PS 4254061 und EP 210718 werden z. B. natürliche und synthetische Zeolithe der Typen Erionit, Chabasit, Mordenit und Ferrierit, die z. B. durch Kationen modifiziert werden, vorgeschlagen. Der Nachteil dieser Achtring-Zeolithe besteht jedoch darin, daß sie bei derartigen Umsetzungen relativ stark und schnell durch Kohlenstoffablagerungen deaktiviert werden. Das gleiche trifft für die Katalysatoren auf Basis von Levynit-Zeolithen (z. B. NU-3, EP 107457) zu, die darüber hinaus noch synthetisch sehr schwer zugänglich sind. Die in den Patentschriften EP 39918 und 76034 vorgeschlagenen Katalysatoren auf der Basis von Zeolithen des Typs A und X haben für eine technische Nutzung den Nachteil einer ungenügenden hydrothermalen Stabilität. Letztere ist für diesen Prozeß, bei dem sich ein hoher Wasserdampfpartialdruck ausbildet, von entscheidender Bedeutung. Die besten Erfolge sind offensichtlich mit mittelporigen Zehnring-Pentasilzeolithen zu erzielen, wie sie z. B. in der US-PS 4082805 beschrieben sind. Allerdings erfordert die Aminierung höhere $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Moduli und ist damit an Zeolithe gebunden, deren Herstellung nur durch Templatsynthesen, d. h. Synthesen unter Zusatz kristallisationsdirigierender organischer Verbindungen, möglich ist (US-PS 4082805).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein kostengünstiges und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Umsetzung von Methanol und/oder Dimethyläther mit Ammoniak.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Umsetzung von Methanol und/oder Dimethyläther mit Ammoniak, die sich durch eine verbesserte Selektivität der Mono- und Dimethylaminbildung sowie eine hohe Aktivitäts-Zeit-Stabilität auszeichnen, zu entwickeln. Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß Aluminium enthaltende templatfrei hergestellte Metallsilikate mit Pentasilstruktur und einer im dehydratisierten Zustand vorliegenden Zusammensetzung von $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{--}35\text{SiO}_2$ mit einer anorganischen Säure oder Ammoniumverbindung behandelt, anschließend in einem Gasstrom bei Temperaturen von 573 bis 1173 K getempert, nach Abkühlung gegebenenfalls einer weiteren Säurebehandlung mit einer anorganischen Säure unterworfen wird, das Produkt nach Filtration, Trocknung und Mahlung mit 40 bis 90 % (Masse) eines Gemisches von Kaolin und feingemahlenem Pseudoböhmit in einem Mengenverhältnis von 1:4 bis 4:1 unter Zusatz von 0,5 bis 5 % (Masse) HNO_3 sowie unter Zusatz von Wasser, bei einem Feststoffgehalt von 40 bis 60 % (Masse) plastifiziert und unter Einsatz einer Strangpresse extrudiert wird und die Formlinge bei einer Temperatur im Bereich von 723 bis 873 K calciniert werden. Als anorganische Säuren eignen sich insbesondere Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure, als Ammoniumverbindung Ammoniumnitrat, -sulfat, -chlorid, -karbonat oder -hydroxid. Die thermische Behandlung des Zeolithpulvers wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen 673 und 973 über eine Zeit von 15 Minuten bis 36 Stunden durchgeführt. Für die Säurebehandlung sind Temperaturen im Bereich von 293 bis 383 K, bei einem Verhältnis von Feststoff zu Flüssigkeit von 1 zu 2 bis 1 zu 10 mit einer Säurekonzentration von 0,1 bis 6 n zu bevorzugen.

Beispiele

Katalysator A (Vergleichskatalysator)

8,25 g Kaolin und 10,5 kg gemahlener Pseudoböhmit (Glührückstand bei 800°C 76 % [Masse]) wurden unter Zusatz von 0,6 l konzentrierter HNO_3 in einem Doppelwellenknetter unter Zugabe von 8,4 l Wasser plastifiziert. Die plastische Masse wurde anschließend mittels einer Schneckenstrangpresse durch eine Lochplatte mit Bohrungen von 2,5 mm Durchmesser geformt und nach einer Trocknung bei 383 K bei einer Temperatur von 773 K calciniert.

Katalysator B (Vergleichskatalysator)

500 g eines gemäß DD 207 186 templatfrei hergestellten Zeolithen mit Pentasilstruktur und einer im dehydratisierten Zustand vorliegenden Zusammensetzung von $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30,2\text{SiO}_2$ wurden 6 Stunden mit 6 n Salzsäure bei 353 K und einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1 zu 7 gerührt, anschließend filtriert, chloridfrei gewaschen, bei 369 K getrocknet und in einer Kugelmühle gemahlen. Das gemahlene Produkt wurde dann mit 180 g Kaolin unter Zusatz von Wasser plastifiziert, die plastische Masse gemäß Beispiel A extrudiert, die Formlinge wurden bei 383 K getrocknet und bei 773 K calciniert.

Katalysator C

500 g eines templatfrei hergestellten Zeolithen gemäß Beispiel B wurden 6 Stunden mit 6 n wässriger HNO_3 -Lösung bei 353 K und einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1 zu 7 gerührt, anschließend filtriert und nitratfrei gewaschen. Der so behandelte Zeolith wurde dann 3 Stunden bei 773 K im Luftstrom getempert, nach Abkühlen 4 Stunden mit 2 n HNO_3 unter Rühren nachbehandelt, filtriert und nitratfrei gewaschen. Der an einer Probe des Zeolithen über Ammoniumrücktausch und Kjeldahlanalyse ermittelte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modul betrug 82. Der erfindungsgemäß behandelte, getrocknete und gemahlene Zeolith wurde unter Zusatz von 140 g Kaolin, 50 g Pseudoböhmit und 5 ml konzentrierter HNO_3 plastifiziert, gemäß Beispiel A extrudiert und die resultierenden Formlinge nach Trocknung bei 383 K bei 773 K calciniert.

Katalysator D

500 g templatfreie hergestellter Zeolith gemäß Beispiel B wurden 5 Stunden bei 363 K mit 0,5 n-Ammonchloridlösung und einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1 zu 4 gerührt, filtriert und chloridfrei gewaschen. Der so behandelte Zeolith wurde dann 2 Stunden bei 823 K im feuchten Luftstrom getempert und anschließend in einer Kugelmühle nachgemahlen. Der an einer Probe des Zeolithen über Ammoniumrücktausch und Kjeldahlanalyse ermittelte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modul betrug 135. 450 g des gemahlene Zeolithen wurden dann mit 240 g Kaolin und 100 g Pseudoböhmit gemischt und unter Zugabe von Wasser und 7 ml konzentrierter HNO_3 plastifiziert, gemäß Beispiel A extrudiert und die resultierenden Formlinge nach Trocknung bei 383 K anschließend bei 773 K calciniert.

Die so hergestellten Katalysatoren wurden in einer Versuchsanlage mit einem Katalysatorvolumen von 100 ml bei einem Druck von 13 MPa und einer Temperatur von 673 K geprüft. Die Belastung des Katalysators betrug bei allen Prüfungen 4,5 v/vh bezogen auf flüssiges Einspritzprodukt. Das Einsatzprodukt hatte jeweils folgende Zusammensetzung:

H_2O	3,1
NH_3	38,2
(TMA) Trimethylamin	24,6
(DMA) Dimethylamin	2,5
(MMA) Monomethylamin	5,4
Methanol	26,2

Folgende Ergebnisse wurden nach einer Prüfzeit von 10 Stunden erhalten:

Katalysator	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Ausbeute an Aminen bez. auf Summe Amine (%)			Methanol- umsatz (%)
		Modul	MMA	DMA	
A		19,4	29,1	51,5	99,2
B	30	29,9	38,8	31,8	57,3
C	82	28,4	45,9	25,7	98,1
D	135	30,4	42,0	27,6	97,9

Überraschend war, daß durch die erfindungsgemäße Behandlung des templatfrei hergestellten Zeoliths mit geringen Ausgangsmodul sowohl eine hohe Dimethylselektivität als auch eine gute Aktivitäts-Zeit-Stabilität erzielt werden konnte. Das zeigt der starke Rückgang des Methanolumsatzes am nicht erfindungsgemäß behandelten Zeolithen.

Es ist hinreichend bekannt und bedarf keines Beweises, daß anstelle Methanol auch Dimethyläther eingesetzt werden kann. Erfahrungsgemäß steigt die Selektivität der Dimethylaminbildung weiter an. Die Reaktion ist je nach Anlagenverfügbarkeit auch bei Drücken unterhalb 13 MPa durchführbar, wobei Reaktionstemperatur und Durchsatz durch fachgemäßes Handeln dem Anlagendruck anzupassen sind.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß die Dimethylaminselektivität durch den Katalysator bestimmt wird. Sie wird noch deutlicher, wenn bei Inbetriebnahme eine Anlage zunächst ohne Rückführung von Mono- und Trimethylamin gearbeitet wird, was in der Regel jedoch wegen der unterschiedlichen Verwertbarkeit der Amine kein typischer Betriebszustand ist.