DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 217 996 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) B 01 J 23/70
B 01 J 21/04
B 01 J 21/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J/ 253 700 8 (22) 04.08.83 (44) 30.01.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht", 4220 Leuna 3, DD
(72) Lambrecht, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Thätner, Richard, Dr. Dipl.-Chem.; Ohl, Klaus; Philipp, Hannes, Dipl.-Chem.; Kögler, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Merk, Ralf; Weiwad, Fritz, Dr. Dipl.-Chem.; Hattwig, Manfred, Dipl.-Chem.; Weitze, Diethard; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Schödel, Rainer, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Glucosehydrierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Hydrierung von Glucose zu Sorbit mit fest angeordnetem Katalysator, bei dem Katalysatoren mit guten Langzeiteigenschaften, hoher Belastbarkeit und hoher katalytischer Aktivität gewonnen werden. Die Aufgabe, die Herstellung der Katalysatoren so durchzuführen, daß eine große, für die Glucosemoleküle zugängliche, katalytisch aktive Oberfläche gebildet wird und daß die Katalysatoren mechanisch stabil sind, wird gelöst, indem geglühte Trägerformlinge, die aus Verbindungen des Siliciums und/oder des Aluminiums bestehen und eine BET-Oberfläche von 150 bis 300 m^2/g, ein Porenvolumen von 0,5 bis 0,9 cm^3/g und eine äußere Oberfläche der Formlinge von mindestens 0,6 m^2/l aufweisen, mit einer wäßrigen Tränklösung, die Phosphationen und die Aminkomplexverbindungen von Nickel und Kupfer enthält, getränkt und anschließend getrocknet, reduziert und stabilisiert werden.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Glucosehydrierung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Hydrierung von Glucose zu Sorbit mit fest angeordnetem Katalysator.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Hydrierung von Glucose in wäßriger Lösung werden in der Technik üblicherweise Nickelkatalysatoren eingesetzt. Weit verbreitet sind pulverförmige Nickelkatalysatoren, wie Raney-Nickel oder pulverförmige Nickel-Träger-Katalysatoren. Die pulverförmigen Nickel-Träger-Katalysatoren werden üblicherweise durch Fällung unlöslicher Nickelverbindungen auf einen Träger hergestellt. Dabei wird bei den bekannten Herstellungsverfahren mit den besten Ergebnissen das Nickel auf feinteilige Träger, wie z.B. Kieselguren, die in der Fällsuspension gleichmäßig verteilt sind, niedergeschlagen oder es wird der feste, suspendierte Träger teilweise oder ganz durch wasserlösliche Vorgänger des Trägers, wie z.B. Natriumsilicat, ersetzt und das Nickel mit dem Träger gleichzeitig gefällt (DE-OS 2456370, DE-OS 2150975). Die Qualität der nach diesen Verfahren hergestellten Katalysatoren schwankt jedoch beträchtlich, da sie stark von der exakten Einhaltung bestimmter Herstellungsbedingungen abhängt (vgl. Tenside, Zeitschrift für Physik, Chemie und Anwendung grenzflächenaktiver Stoffe, 3.Jahrgang, Heft 8, S.286).

Die pulverförmigen Nickelkatalysatoren werden bei Verfahren zur Hydrierung von Glucose in der Sumpfphase mit suspendiertem Katalysator eingesetzt. Für eine kontinuierliche Hydrierung von Glucose nach diesen Verfahren ist es erforderlich, mehrere Reaktoren hintereinander zu schalten, um die erforderlichen Umsätze zu erreichen. Wegen der dabei unvermeidlichen langen Verweilzeiten der Reaktionslösung am Katalysator tritt bei diesen Verfahren ein hoher Anteil an Nebenprodukten, wie Mannit, Glycerin, Milchsäure, Bernsteinsäure usw. auf. Ein entscheidender Nachteil dieser Verfahren ist auch die aufwendige Dosierung und Abtrennung des Katalysators. Außerdem bewirken die Katalysatoren beträchtliche Verschleißerscheinungen an den Hydrieranlagen.

Um diese Nachteile zu umgehen, wurden Hydrierverfahren mit fest angeordnetem Katalysator entwickelt. An diese Katalysatoren werden hohe Anforderungen hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und besonders auch hinsichtlich ihrer mechanischen Stabilität gestellt. Die zu hydrierende wäßrige Glucoselösung mit hoher Glucosekonzentration verursacht eine Verringerung der mechanischen Festigkeit der bekannten Katalysatoren. Sowohl die trägerfreien Nickelkatalysatoren, die durch Kupfer und Mangan aktiviert wurden, als auch die bekannten Nickel-SiO_2-Katalysatoren, die durch Fällung des Nickels gemeinsam mit dem Träger und Verformen der gewaschenen, getrockneten und geglühten Fällprodukte hergestellt werden und einen hohen Nickelgehalt aufweisen (DD-PS 35860), ermöglichen nur geringe Durchsätze an Glucoselösung durch die Hydrieranlagen. Der Katalysatorverbrauch liegt infolge der kurzen Standzeiten der Katalysatoren hoch. In letzter Zeit konnten die Eigenschaften dieser Nickel-SiO_2-Katalysatoren durch geeignete Herstellungsverfahren, wie verbesserte Fällbedingungen, Glühbehandlung und Stabilisierungsbedingungen, wesentlich verbessert werden DD-PS 156175, so daß vom Rieselverfahren mit Führung der Glucoselösung im Gleichstrom mit dem Wasserstoff von oben nach unten über die Katalysatorschüttung zum Sumpfphaseverfahren und Führung der Glucoselösung im Gleichstrom mit dem Wasserstoff von unten nach oben über die Katalysatorschüttung übergegangen werden konnte. Bei dieser Verfahrensweise werden zwar deutlich bessere Hydrierergebnisse erzielt, die mechanische Belastung des Katalysators ist jedoch infolge des durch die im Reaktor befindliche Glucoselösung hindurchströmenden Wasserstoffs noch größer. Die von unten in den Reaktor eingeführte Wasserstoffmenge muß wegen der unter diesen Bedingungen mangelhaften mechanischen Festigkeit des Katalysators stark gedrosselt werden, wodurch die Geschwindigkeit der Hydrierreaktion, die bei diesem Dreiphasenprozeß ohnehin schon durch Transporthemmungen in den Poren des Katalysators stark beeinträchtigt wird, weiter verringert wird. Der relativ schnelle Zerfall der Katalysatorformlinge und die mangelnde Ausnutzung der Katalysatoren führt zu hohem Katalysatorverbrauch.

Bessere mechanische Festigkeit von Katalysatoren wird nach bekannten Verfahren dadurch erreicht, daß Katalysatorträgerformlinge mit Lösungen von Nickelsalzen getränkt werden. Diese Tränkkatalysatoren besitzen jedoch eine geringe wirksame metallische Oberfläche.

Bei der Reduktion des Katalysators bilden sich Nickelkristalle mit geringer Oberfläche. Vergleichsweise gute Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn eine Metallammoniakatlösung zusammen mit pulverförmigen Kontaktstoffen bzw. Zusatzstoffen durch Dragierung auf Trägerformlinge, z.B. Bimsstein, aufgebracht wird (DD-PS 14941). Unter der mechanischen Belastung des Sumpfphasehydrierverfahrens mit fest angeordnetem Katalysator bleiben zwar die Trägerformlinge mechanisch stabil, die Aktivkomponenten werden jedoch abgerieben. Die katalytische Aktivität auch dieser Katalysatoren reicht jedoch nicht aus, um die erforderlichen Umsätze zu erzielen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Glucosehydrierung zu entwickeln, das Katalysatoren mit guten Langzeithydriereigenschaften, hoher Belastbarkeit und hoher katalytischer Aktivität liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Herstellung von Glucosehydrierkatalysatoren so durchzuführen, daß eine große, für die Glucosemoleküle zugängliche, katalytisch aktive Oberfläche gebildet wird und daß die Katalysatorformlinge unter den Bedingungen der Sumpfphasehydrierung mit fest angeordnetem Katalysator mechanisch stabil sind. Diese Aufgabe wird durch Tränken eines Trägers mit einer wäßrigen Lösung der Aktivkomponenten, Trocknen, Reduzieren und Stabilisieren des getränkten Trägers gelöst, indem erfindungsgemäß die durch Lösen von geeigneten Metallverbindungen, wie Hydroxide oder Carbonate, in Gegenwart von Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumbicarbonat bei Temperaturen von 303 bis 323K in Wasser hergestellte Tränklösung, die 1,2 bis 3 Mol/l Nickel, 0,015 bis 1,5 Mol/l Kupfer und 6 bis 20 Mol/l Ammoniak enthält, mit Phosphorsäure versetzt wird, wobei das Gewichtsverhältnis von Ammoniak zu chemisch gebundenem Phosphor in der Tränklösung von 7 bis 100 beträgt, dann auf einen verformten und bei Temperaturen oberhalb von 623K geglühten Träger, der aus Verbindungen des Siliciums und/oder des Aluminiums besteht und der eine BET-Oberfläche von 150 bis 300 m^2/g, ein Porenvolumen von 0,5 bis 0,9 cm^3/g und eine äußere Oberfläche der Trägerformlinge von mindestens 0,6 m^2/l aufweist, bei Tränktemperaturen von 313 bis 333K und einer Tränkdauer von mindestens 30 Minuten aufgebracht wird und der getränkte Träger anschließend bei Temperaturen von 573 bis 723K im Wasserstoffstrom bzw. in einem Gasstrom, der Wasserstoff enthält, reduziert und danach mit einem Inertgasstrom, der Sauerstoff enthält stabilisiert wird.

Besonders günstig für erfindungsgemäße Verfahren ist es, wenn die hergestellte Tränklösung 2 bis 3 Mol/l Nickel, 0,1 bis 0,5 Mol/l Kupfer und 12 bis 18 Mol/l Ammoniak enthält. Es ist vorteilhaft, wenn die zur Tränklösung zugegebene Phosphorsäure eine Konzentration von mindestens 80 Gew.-% aufweist. Das Gewichtsverhältnis von Ammoniak zu chemisch gebundenem Phosphor in der Tränklösung beträgt vorzugsweise 10 bis 50.
Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere die Nutzung der beschriebenen Trägerformlinge in Verbindung mit einer Tränklösung, die die Aktivkomponenten als Aminverbindungen und außerdem Phosphationen enthält. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Aktivkomponenten durch einmaliges oder mehrmaliges Tränken auf den Träger aufgebracht werden. Die Zusammensetzung der Tränklösung bewirkt eine überraschend günstige Verteilung der Aktivkomponenten im Katalysator. Die katalytisch aktive Oberfläche, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren, ist für die Glucosemoleküle auch bei hohen Glucosekonzentrationen gut zugänglich. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren erweisen sich als überraschend stabil gegenüber desaktivierenden Einflüssen und ermöglichen auch wegen ihrer hohen mechanischen Stabilität eine lange Nutzung. Der spezifische Katalysatorverbrauch liegt deshalb unerwartet niedrig, obwohl die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren vergleichsweise geringe Aktivkomponentengehalte aufweisen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäßer Katalysator)

Eine Tränklösung wurde durch Eintragen eines Gemisches von 35 kg basischem Nickelcarbonat und 2,2 kg basischem Kupfercarbonat mit 105 kg Ammoniumbicarbonat in 30 l Ammoniakwasser hergestellt. Dabei wurde das pulverförmige Salzgemisch langsam in das Ammoniakwasser eingetragen und die Temperatur der Lösung unter Rühren bei 320 K gehalten, bis alle Bestandteile in Lösung gegangen waren. Anschließend wurden der Tränklösung 3 kg 85%ige Phosphorsäure zugesetzt. Mit dieser Tränklösung wurde ein strangförmiger Al_2O_3-Träger, der zuvor 4 Stunden bei 723 K geglüht worden war und der eine BET-Oberfläche von 265 m^2/g, ein Porenvolumen von 0,7 cm^3/g und eine äußere Oberfläche der Trägerformlinge von 1,3 m^2/l aufwies, bei 320 K während einer Dauer von 1 Stunde überstehend getränkt, die überschüssige Tränklösung abgetrennt und die getränkten Trägerformlinge bei 393 K getrocknet. Nach dem Reduzieren im Wasserstoffstrom bei 753 K während 6 Stunden und anschließendem Stabilisieren mit einem Inertgasstrom oberhalb von 673 K und mit einem Inertgasstrom, der Sauerstoff enthielt, bei Temperaturen unterhalb von 373 K wies der Katalysator einen Gehalt an Nickel von 13,8 Gew.-%, an Kupfer von 0,82 Gew.-% und an chemisch gebundenem Phosphor von 0,64 Gew.-% auf. Dieser Katalysator wurde als Katalysator A bezeichnet.

Beispiel 2 (erfindungsgemäßer Katalysator)

Mit der im Beispiel 1 hergestellten Tränklösung wurde ein verformter SiO_2-Träger, der zuvor 4 Stunden bei 723 K geglüht worden war und der eine BET-Oberfläche von 190 m^2/g, ein Porenvolumen von 0,8 cm^3/g und eine äußere Oberfläche der Trägerformlinge von 1,1 m^2/l aufweist, in gleicher Weise wie in Beispiel 1 getränkt, getrocknet, reduziert und stabilisiert. Der fertige Katalysator wies einen Gehalt an Nickel von 15,2 Gew.-%, an Kupfer von 0,9 Gew.-% und an chemisch gebundenem Phosphor von 0,7 Gew.-% auf.
Dieser Katalysator wurde als Katalysator B bezeichnet.

Beispiel 3 (Vergleichskatalysator)

Ein strangförmiger Al_2O_3-Träger, der eine BET-Oberfläche von 90 m^2/g, ein Porenvolumen von 0,43 cm^3/g und eine äußere Oberfläche der Trägerformlinge von 0,4 m^2/l aufwies, wurde mit einer Nickelnitratlösung überstehend getränkt, die überschüssige Nickelnitratlösung abgetrennt und die Trägerformlinge bei 393 K getrocknet. Anschließend wurde das auf dem Träger befindliche Nickelnitrat im Stickstoffstrom bei 673 K zersetzt und dann wie in Beispiel 1 der Katalysator reduziert und stabilisiert. Der fertige Katalysator wies einen Nickelgehalt von 16,3 Gew.-% auf. Er wurde als Katalysator C bezeichnet.

Beispiel 4 (Vergleichskatalysator)

2,5 kg Na_2CO_3 wurden in 6 l H_2O aufgeschlämmt und auf 335 K erwärmt, innerhalb von 30 Minuten wurden unter starkem Rühren 6,6 l einer Lösung von Natriumsilikat mit einem Gehalt von 45 g SiO_2/l zugegeben. Anschließend wurden 3 l einer $Ni(NO_3)_2$-Lösung mit einem Gehalt von 150 g Ni/l innerhalb von 2 Stunden zugegeben. Die Suspension wurde dann 1 Stunde bei 335 K gerührt. Danach wurden weitere 3,5 l einer $Ni(NO_3)_2$-Lösung mit einem Gehalt von 150 g Ni/l innerhalb von 2 Stunden in die Fällsuspension eingeleitet. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen 10 Stunden bei 423 K getrocknet, gemahlen und zu Pillen verformt. Die Formlinge wurden 8 Stunden bei 724 K im Wasserstoffstrom reduziert, 1 Stunde bei 723 K mit Stickstoff gespült und auf 353 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde der Katalysator mit einem Inertgas-Luft-Gemisch stabilisiert. Der fertige Katalysator wies einen Nickelgehalt von 62,4 Gew.-% auf. Er wurde als Katalysator D bezeichnet.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

200 g der Katalysatoren A bis D wurden in einem Hochdruckversuchsreaktor eingebaut und in einem Wasserstoffstrom von 1000 l/h nach folgendem Temperatur-Zeit-Programm aufgeheizt.
Aufheizen innerhalb von 3 Stunden auf 353 K
Aufheizen innerhalb von 2 Stunden auf 373 K
Aufheizen innerhalb von 12 Stunden auf 443 K
Halten der Temperatur während 5 Stunden bei 443 K.
Nach Abkühlen auf 383 K und Spülen des Reaktors mit Wasser unter 25 MPa Wasserstoffdruck wurde eine wäßrige Glucoselösung unter folgenden Bedingungen hydriert:
Druck 25 MPa, Temperatur 383 K, 3000 Normliter Wasserstoffdurchgang/Stunde, Konzentration der Glucoselösung 50%, Belastung mit Glucoselösung 280 g/h.
In Tabelle 1 sind die mit den verschiedenen Katalysatoren erreichten Glucoseumsätze zusammengestellt.

Tabelle 1

	Katalysator	Glucoseumsatz (%)
A	(erfindungsgemäß)	99,93
B	(erfindungsgemäß)	99,87
C	(Vergleich)	88,65
D	(Vergleich)	96,93

In einer weiteren Versuchsserie wurde beginnend bei 398 K die Reaktionstemperatur bei Unterschreiten eines Umsatzes an Glucose von 99,8% um je 5 Grad gesteigert, bis eine Reaktionstemperatur von 418 K erreicht war. Aus der bis zu diesem Zeitpunkt hydrierten Glucosemenge und der eingesetzten Katalysatormenge wurde der Katalysatorverbrauch bestimmt.
Für die oben genannten Bedingungen wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Verbrauchswerte für die einzelnen Katalysatoren ermittelt.

Tabelle 2

	Katalysator	Katalysatorverbrauch (g Kat./kg 50%ige Glucoselösung)
A	(erfindungsgemäß)	1,25
B	(erfindungsgemäß)	1,20
C	(Vergleich)	9,40
D	(Vergleich)	2,35

Die Ergebnisse der Tabellen 1 und 2 machen deutlich, daß mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren wesentlich bessere katalytische Ergebnisse und ein geringerer Katalysatorverbrauch erreicht wird als mit den bekannten Katalysatoren.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Glucosehydrierung durch Tränken eines Trägers mit einer wäßrigen Lösung der Aktivkomponenten, Trocknen, Reduzieren und Stabilisieren des getränkten Trägers, **gekennzeichnet dadurch,** daß die durch Lösen von geeigneten Metallverbindungen, wie Hydroxide oder Carbonate, in Gegenwart von Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumbicarbonat bei Temperaturen von 303 bis 323 K in Wasser hergestellte Tränklösung, die 1,2 bis 3 Mol/l Nickel, 0,015 bis 1,5 Mol/l Kupfer und 6 bis 20 Mol/l Ammoniak enthält, mit Phosphorsäure versetzt wird, wobei das Gewichtsverhältnis von Ammoniak zu chemisch gebundenem Phosphor in der Tränklösung von 7 bis 100 beträgt, dann auf einen verformten und bei Temperaturen oberhalb von 623 K geglühten Träger, der aus Verbindungen des Siliciums und/oder des Aluminiums besteht und der eine BET-Oberfläche von 150 bis 300 m^2/g, ein Porenvolumen von 0,5 bis 0,9 cm^3/g und eine äußere Oberfläche der Trägerformlinge von mindestens 0,6 m^2/l aufweist, bei Tränktemperaturen von 313 bis 333 K und einer Tränkdauer von mindestens 30 Minuten aufgebracht wird und der getränkte Träger anschließend bei Temperaturen von 373 bis 403 K getrocknet, bei Temperaturen von 573 bis 723 K im Wasserstoffstrom bzw. in einem Gasstrom, der Wasserstoff enthält, reduziert und danach mit einem Inertgasstrom, der Sauerstoff enthält, stabilisiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die hergestellte Tränklösung 2 bis 3 Mol/l Nickel, 0,1 bis 0,5 Mol/l Kupfer und 12 bis 18 Mol/l Ammoniak enthält.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die zur Tränklösung zugegebene Phosphorsäure eine Konzentration von mindestens 80 Gew.-% aufweist.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Gewichtsverhältnis von Ammoniak zu chemisch gebundenem Phosphor in der Tränklösung 10 bis 50 beträgt.