



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 307 272 3

(22) 28.09.87

(44) 22.02.89

(71) siehe (72)

(72) Derdulla, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem., Bl. 227/10, Halle-Neustadt, 4090; Stoß, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Kohl, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Haftendorn, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; French, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Briehn, Volker, Dipl.-Chem.; Czaplá, Bernhard, Dipl.-Chem.; Lehník, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Nowak, Siegfried, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Oxygenaten aus Synthesegas

(55) Verfahren, Oxygenatherstellung, Alkoholherstellung, Alkoholgemische, C₁- bis C₆-Alkohole, Treibstoffkomponenten, Synthesegas, Kupfer/Zink/Mangan/Aluminium-Katalysatoren, Katalysatorpromotoren, Aktivierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oxygenaten, insbesondere eines Gemisches aus C₁- bis C₆-Alkoholen, aus Synthesegas. Die erhaltenen Gemische können z. B. als Treibstoffkomponenten eingesetzt werden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden Katalysatoren auf Basis Cu/Zn/Mn und/oder Al eingesetzt, die mit Lösungen von Al³⁺-, Ce³⁺-, La³⁺- und Cr³⁺-Ionen promotiert sind. Die Aktivierung der Katalysatoren erfolgt in Gegenwart von CO₂. Die speziellen Katalysatoren erfordern die Verwendung von Synthesegas mit einem CO₂-Gehalt von 3 bis 8 Vol.-%. Die erfindungsgemäßen Maßnahmen führen zu einer Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute sowohl an Gesamtflüssigprodukt als auch an höheren sauerstoffhaltigen Verbindungen sowie zu einer Verbesserung der Betriebszeiten, was eine Erhöhung der Ökonomie mit sich bringt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Oxygenaten, insbesondere eines Gemisches aus C₁- bis C₆-Alkoholen, aus Synthesegas unter einem Druck von 7 bis 10 MPa und unter einer Temperatur von 533 bis 633 K in einem Hochdruckreaktor, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein aus Oxyden von Cu, Zn, Mn und/oder Al bestehender Katalysatorvorläufer mit einem Cu/Zn-Atomverhältnis von 0,5 bis 5 eingesetzt wird, der im getrockneten Zustand durch Behandlung mit einer wäßrig-methanolischen Lösung von Al³⁺-, Ce³⁺-, La³⁺- und Cr³⁺-Ionen promotiert und anschließend nach erneuter Trocknung calciniert wird, daß eine anschließende Aktivierung mit einem CO₂-haltigen H₂/Inertgasgemisch erfolgt und daß im Synthesegas 3 bis 8 Vol.-% CO₂ enthalten sein müssen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Katalysatorvorläufer durch Behandlung mit einem H₂/CO₂-Inertgasgemisch, wobei ein Inertgas/CO₂-Volumenverhältnis von 20:1 bis 1:20, vorzugsweise von 5:1 bis 1:5 einzuhalten ist, in eine aktive Form gebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Herstellung der Oxygenate ein Synthesegas eingesetzt wird, das vorzugsweise 4 bis 7 Vol.-% CO₂ enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oxygenaten, d. h. sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere eines Gemisches aus C₁- bis C₆-Alkoholen, aus Synthesegas.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Direktsynthese von Oxygenaten, insbesondere von Gemischen aus C₁- bis C₆-Alkoholen aus Synthesegas sind verschiedene Verfahrensvorschläge bekannt geworden, die unter Verwendung von Katalysatoren auf Basis Cobalt (z. B. DE-PS 2925571), Rhodium (z. B. US-PS 4136104), Ruthenium (z. B. US-PS 4332915), Molybdän (z. B. EP-PS 119609), Kupfer (z. B. DE-AS 3403491) und anderer Metalle ablaufen.

Von besonderem Interesse sind dabei die durch Modifizierung von Tieftemperaturmethanolkatalysatoren auf Basis CuO/ZnO erhaltenen Katalysatorvorläufer. Diese enthalten neben den thermostabilisierenden Komponenten Al₂O₃ und/oder Cr₂O₃ weitere Promotoren wie Oxide des Ce und La (DE-AS 3403491) oder Mn, V, Mo, Ti (DE-AS 3244313), die neben ihrer zusätzlichen thermostabilisierenden Wirkung z. T. auch die Bildung höherer sauerstoffhaltiger Verbindungen, insbesondere höherer Alkohole begünstigen.

In der Regel werden diese Katalysatorvorläufer durch gemeinsame Fällung der Komponenten aus ihren Salzen mittels Alkali erzeugt, wobei zur Förderung der Bildung höherer Alkohole Alkali- und/oder Erdalkalimetalle entweder mitgefällt oder nachträglich durch Imprägnieren auf das Fällprodukt aufgebracht werden. Es ist jedoch bekannt, daß die Standzeiten solcher Katalysatoren unbefriedigend sind.

Im DE-AS 3403492 wird die Verwendung eines Katalysators vorgeschlagen, der auf der Basis von Aluminiumhydroxydgel und ggf. durch zusätzliche Promotierung durch Mitfällen von Ce₂O₃ oder La₂O₃ in alkaliarmer Form mit spezifischer Textur hergestellt wurde und zu einer im Vergleich zur Tieftemperatur-Methanolsynthese relativ geringeren Raum-Zeit-Ausbeute bis zu 1 kg/l Kat. · h führt. Allerdings setzt die Anwendung dieses Katalysators voraus, daß der CO₂-Gehalt des Synthesegases nicht über 2 Vol.-% ansteigt, was durch die erforderlichen Abtrennvorgänge einen zusätzlichen ökonomischen Aufwand bedingt.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Oxygenaten, insbesondere eines Gemisches aus C₁- bis C₆-Alkoholen, aus Synthesegas zu entwickeln, das zu einer Verbesserung der Ökonomie führt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein solches Verfahren zu entwickeln, das eine verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute an C₁- bis C₆-Alkohol-Gemischen und eine höhere Standzeit der verwendeten Katalysatoren im Vergleich zu den bisher bekannten Lösungen aufweist, wobei auf die Abtrennung des CO₂ aus dem eingesetzten Synthesegas weitgehend verzichtet werden soll. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Oxygenaten, insbesondere eines Gemisches aus C₁- bis C₆-Alkoholen, aus Synthesegas unter einem Druck von 7 bis 10 MPa und bei einer Temperatur von 533 bis 633 K in einem Hochdruckreaktor erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein aus Oxyden von Cu, Zn, Mn und/oder Al bestehender Katalysatorvorläufer mit einem Cu/Zn-Atomverhältnis von 0,5 bis 5 eingesetzt wird, der im getrockneten Zustand durch Behandlung mit einer wäßrig-methanolischen Lösung von Al³⁺-, Ce³⁺-, La³⁺- und Cr³⁺-Ionen promotiert und anschließend nach erneuter Trocknung calciniert wird, daß eine anschließende Aktivierung mit einem CO₂-haltigen H₂/Inertgasgemisch erfolgt und daß im Synthesegas 3 bis 8 Vol.-% CO₂ enthalten sein müssen.

Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, solche Katalysatoren zu verwenden, bei denen eine Promotormenge von 10^{-6} bis 10^{-4} , vorzugsweise 10^{-4} Mol pro g Katalysatorvorläufer aufgebracht wurde, wobei ein Restalkaligehalt von $\leq 0,1$ Ma.-% besonders vorteilhaft ist. Die Fixierung der Promotoren erfolgt in bekannter Weise bei 373 bis 413 K mit anschließender Calciniierung bei 533 bis 573 K.

Geeignete Katalysatorvorläufer stellen Fällungsprodukte dar, die nach einer üblicher Methode aus der wäßrigen Lösung der Nitrate oder Acetate von Cu, Zn, Mn und/oder Al mit Alkalicarbonat ausgefällt werden, wobei die erhaltenen Carbonate auf einen Restalkaligehalt von $\leq 0,1$ Ma.-% ausgewaschen werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß beim Einsatz dieser Katalysatoren in der Oxygenat-Synthese insbesondere C₁- bis C₆-Alkohole mit hoher Produktivität und Selektivität erhalten werden, wenn der Katalysatorvorläufer durch Behandlung mit einem H₂/CO₂-Inertgasgemisch, wobei ein Inertgas/CO₂-Volumenverhältnis von 20:1, vorzugsweise von 5:1 bis 1:5 einzuhalten ist, in eine aktive Form gebracht wird. Ebenso überraschend ist, daß bei Verwendung der auf diese Weise gewonnenen Katalysatoren ein Synthesegas mit einem Gehalt von 3 bis 8 Vol.-%, vorzugsweise von 4 bis 7 Vol.-% CO₂ eingesetzt werden muß, wobei der Wassergehalt im Reaktionsprodukt nur geringfügig ansteigt.

Ausführungsbeispiele

Die eingesetzten Katalysatoren werden nach folgender allgemeiner Vorschrift hergestellt:

In 1 l deionisiertem Wasser werden 241,5 g Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O, 135,2 g Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O, 12,3 g Mn(CH₃COO)₂ · 4 H₂O und 46,9 g Al(NO₃)₃ · 9 H₂O gelöst und auf 2 l verdünnt. In einem mit einem Rührwerk versehenen Fällgefäß werden 1,5 l Wasser vorgelegt und auf 363 K aufgeheizt. Unter ständigem Rühren wird nun der gleichzeitige Zulauf von etwa 343 K heißer Metallsalz- und 1 M K₂CO₃-Lösung so geregelt, daß im Fällgefäß ein pH-Wert von $7,7 \pm 0,2$ aufrechterhalten wird.

Der erhaltene Niederschlag wird noch 1 Stunde unter der heißen Mutterlauge belassen, dann abfiltriert, mehrfach gewaschen und bei 393 K getrocknet. In analoger Weise werden auch die Mn- bzw. Al-freien Fällprodukte durch Weglassen der entsprechenden Salze hergestellt.

Katalysator A (Vergleichsbeispiel)

50 g des getrockneten Fällproduktes werden unter gutem Durchmischen mit 0,35 g K₂CO₃ in 50 ml einer wäßrig-methanolischen Lösung versetzt, wobei das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgezogen wird. Nach Trocknung bei 393 K wird bei 553 K calciniert, nach Graphitzusatz zu Tabletten verpreßt und dann zu einer Splittfraktion von 0,8 bis 1,4 mm Durchmesser zerkleinert.

Katalysator B

50 g des getrockneten Fällproduktes werden unter gutem Durchmischen mit 1,92 g Al(NO₃)₃ · 9 H₂O in 50 ml einer wäßrig-methanolischen Lösung versetzt, im Vakuum zur Trockne eingedampft und anschließend wie bei Katalysator A beschrieben weiterbehandelt. In analoger Weise erfolgt die Promotierung mit Ce³⁺, La³⁺ und Cr³⁺ (Katalysatoren B₁, B₂ und B₃).

Zur Prüfung der Eignung der Katalysatoren für die Synthese von Oxygenaten, insbesondere C₁- bis C₆-Alkoholen werden 25 ml des Katalysators mit 25 ml keramischem Inertmaterial der gleichen Abmessung (0,8 bis 1,4 mm Splitt) in einen elektrisch beheizten Hochdruckreaktor eingebaut. Die Aktivierung wird nach folgender allgemeiner Verfahrensweise durchgeführt: Über den Katalysator wird bei Normaldruck ein Wasserstoff-Inertgasgemisch (in der Regel Stickstoff) mit einer Gasbelastung von etwa 5000 h⁻¹ geleitet. Dem Gasgemisch werden erfindungsgemäß bestimmte Mengen an CO₂ in einem Verhältnis zwischen 20:1 (34,8 Vol.-%) und 1:20 (96,5 Vol.-%) beigemischt. Anschließend wird die Temperatur in 5 Stunden auf 429 K erhöht. Das weitere Aktivierungsprogramm umfaßt beispielsweise folgende Abschnitte:

Temp.-Erhöhung pro Stunde auf	Erhöhung der H ₂ - Konzentration auf
433 K	2 Vol.-%
443 K	6 Vol.-%
453 K	15 Vol.-%
473 K	60 Vol.-%

Abschließend wird die Temperatur innerhalb von 4 Stunden auf 513 K erhöht und eine weitere Stunde gehalten.

Nach Abschluß der Aktivierungsphase wird der Katalysator bei 10 MPa und 613 K mit einem Synthesegas der Zusammensetzung etwa 50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂ mit 3 bis 8 Vol.-% CO₂ beaufschlagt.

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Beispielen wiedergegeben.

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Katalysator	A (Vergleichs-bsp.)	A	A	B	B	B ₁
CO ₂ -Gehalt wäh- rend der Aktivie- rung (Vol.-%)	—	15	—	—	30	30
CO ₂ -Gehalt im Synthesegas (Vol.-%)	—	—	4	—	7	7

Beispiel		1	2	3	4	5	6
RZA	Gesamt	1 740	1 830	1 795	1 935	2 150	2 005
Flüssig-	C ₁ -OH	1 310	1 365	1 345	1 460	1 615	1 575
produkt	C ₂ -C ₅ -OH	285	310	295	315	330	305
(g/l							
Kat. · h)	C ₂ ⁺ -O	360	395	380	405	430	375
H ₂ O-Gehalt (Ma.-%)		0,4	0,6	0,5	0,5	0,8	0,9
Betriebszeit							
bei konst. RZA (h)		840	910	830	1 360	1 990	1 830