



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 286 477 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 J 23/50

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD B 01 J / 227 635 8	(22)	16.02.81	(45)	31.01.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Geyer, Reinhard, Dipl.-Chem.; Thätner, Richard, Dr. Dipl.-Chem.; Lambrecht, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Ohi, Klaus; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Kripylo, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Lothar, Beck, Dipl.-Chem.; Mögling, Lutz, Dipl.-Chem., DE

(73) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna 3, DE

(74) siehe (73)

(54) Herstellung von Silber-Trägerkatalysatoren für die Ethylenoxidsynthese

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silber-Trägerkatalysatoren für die Ethylenoxidsynthese. Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Silber-Trägerkatalysatoren nach einer einfachen Rezeptur, die verbesserte Aktivitäts- und Selektivitätseigenschaften sowie erhöhte Langzeitstabilität aufweisen. Die Aufgabe ein Verfahren zu entwickeln, das Katalysatoren liefert, welche ohne großen Aufwand hergestellt werden können und über verbesserte Leistungsparameter verfügen, wird gelöst, indem der geglühte und eine Dotierung enthaltende Katalysator mit einer wässrigen Lösung einer niederen Carbonsäure im Temperaturbereich von 298 bis 308 K und innerhalb 1 bis 5 Stunden behandelt und im Gasstrom getrocknet wird, wobei die Behandlung sowohl als letzter Schritt bei der Herstellung des Katalysators als auch im Falle der nachträglichen Behandlung handelsüblicher Katalysatoren wirksam ist. Vorteilhafterweise erfolgt die Behandlung mit Carbonsäure so, daß die gesamte Katalysatormasse von Säurelösung bedeckt wird. Die so hergestellten Silber-Trägerkatalysatoren können für die Ethylenoxidsynthese eingesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Silber-Trägerkatalysatoren für die Oxidation von Ethen zu Ethenoxid durch Imprägnieren eines porösen Trägers mit einer silberhaltigen Lösung, die geringe Mengen an Erdalkaliverbindungen enthalten kann, und anschließender Reduktion des imprägnierten Trägers, **gekennzeichnet dadurch**, daß der geglähte und eine Dotierung enthaltende Katalysator mit einer wäßrigen Lösung einer niederen Carbonsäure im Temperaturbereich von 298 bis 308K und innerhalb 1 bis 5h behandelt und in Gasstrom getrocknet wird, wobei die Behandlung sowohl als letzter Schritt bei der Herstellung des Katalysators als auch im Falle der nachträglichen Behandlung handelsüblicher Katalysatoren wirksam ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Behandlung mit einer 20 bis 60%igen wäßrigen Carbonsäurelösung erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als niedere Carbonsäure Essigsäure verwendet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Behandlung so erfolgt, daß die gesamte Katalysatormasse von Säurelösung bedeckt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Katalysators, der für die Gasphasenoxidation von Ethen zu Ethenoxid verwendet werden kann.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Im Zusammenhang mit der großen ökonomischen Bedeutung moderner Verfahren für die Ethenoxidsynthese und der damit verbundenen erfolgreichen Entwicklung entsprechender technischer Katalysatoren in den letzten Jahren wird in zahlreichen Patentschriften und anderen wissenschaftlichen Publikationen eine Fülle von Methoden und Modifizierungen für Silber-Trägerkatalysatoren unterbreitet, um deren Aktivität, Selektivität und Stabilität zu erhöhen. Es ist allgemein bekannt, daß durch das Herstellungsverfahren des Katalysators – selbst bei Verwendung gleicher oder ähnlicher Träger – die Größe der Silberpartikel und ihre Verteilung auf dem Träger in entscheidendem Maße bestimmt werden. Damit sind auch Aktivität und Selektivität der Katalysatoren sowie deren spätere Veränderung unter Reaktionsbedingungen vorgegeben. Die Mehrzahl der beschriebenen Katalysatoren wird durch Imprägnieren verschiedener poröser Träger mit den entsprechenden Silbertränklösungen und anschließende Trocknung, Reduktion bzw. thermische Zersetzung erhalten. Verschiedene Verfahren (DE-AS 1064046; DE-AS 1024497) basieren auf der Verwendung einfacher Silberverbindungen, wie Silbernitrat, -carbonat oder -oxid und deren thermischer Zersetzung oder Reduktion zu metallischem Silber. Die Tränkung erfolgt dabei aus wäßrigem Medium. Zur Verbesserung der Haftfähigkeit des Silbers auf dem Träger werden der Tränklösung oberflächenaktive Mittel, wie Äthylenglykol, beigegeben (DE-AS 1277211).

Beschrieben sind auch Verfahren zur Herstellung des Katalysators durch Verpillen des metallischen Silbers (DE-AS 1064046). Die nach diesem Verfahren hergestellten Katalysatoren besitzen durchschnittliche Aktivitäten und Selektivitäten und zeigen teilweise ein unbefriedigendes Langzeitverhalten unter Reaktionsbedingungen. Des weiteren sind in den letzten Jahren Herstellungsverfahren beschrieben, wo die Zubereitung der Tränklösungen durch Behandlung von Silberverbindungen mit verschiedenen Komplexbildungsmitteln erfolgt, wie zum Beispiel 1,2-Diaminoäthan, Urotropin, Äthanolamin, Pyridin und niedere Carbonsäuren. Als besonders günstig für den anschließenden Prozeß der thermischen Zersetzung hat sich dabei ein Silberlactatkomplex erwiesen. Das leicht zersetzbare Silberlactat liefert kleine Silberpartikel in optimaler Verteilung auf dem Träger.

Zur Verbesserung der Dispersitätsstabilität der Katalysatoren werden häufig geringe Mengen an Dotierungskomponenten zugegeben. Als Zusätze werden vor allem Verbindungen der Erdalkali-, Edel- und Seltenerdmetalle empfohlen (US-PS 2238474, DE-AS 1279669, DE-OS 2359496; DE-OS 2263543). Neueste Veröffentlichungen weisen einen günstigen Einfluß von Alkalimetall-dotierungen auf die Leistungsparameter der Katalysatoren nach. In der DE-OS 2300512 ist angegeben, daß die Alkalimetall-dotierungen allen bis dahin bekannten Promotoren an Wirkung überlegen seien. Die Methode der Aufbringung der Promotoren ist unterschiedlich beschrieben worden. Während in BE-PS 821439 eine Behandlung des Trägers mit Alkalimetalllösung erfolgt, wird in GB-PS 1413251 eine gleichzeitige Aufbringung des Silbers und der Dotierung empfohlen. Andere Verfahren basieren auf der Nachlagerung einer Alkaliverbindung auf den fertigen Katalysator (DD-PS 133408). Diese Verfahren sind mit einer aufwendigeren Herstellungstechnologie verbunden.

Zur Katalysatorherstellung werden gewöhnlich hochgeglühte, poröse Trägermaterialien verwendet. Sie zeichnen sich meist durch hohe Porositäten (im Bereich von 40–60%) verbunden mit sehr kleiner spezifischer Oberfläche ($0,1\text{--}10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) aus. Vorzugsweise eignen sich Trägermaterialien aus Aluminiumoxid, Korund, Siliziumoxid, Siliziumcarbid, Bimsstein u. a. Die Verwendung unterschiedlicher Träger bei Erfüllung der Forderungen bezüglich Porosität, Oberfläche und mechanische Festigkeit scheint nicht kritisch zu sein und wird vor allem durch die Bedingungen des langjährigen technischen Einsatzes bestimmt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Silber-Trägerkatalysatoren für die Ethenoxidation nach einer einfachen Rezeptur, die verbesserte Aktivitäts- und Selektivitätseigenschaften sowie erhöhte Langzeitstabilität aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Silber-Trägerkatalysatoren zu entwickeln, das Katalysatoren liefert, welche ohne großen Aufwand hergestellt werden können und über verbesserte Leistungsparameter verfügen.

Diese Aufgabe wird durch einen Katalysator gelöst, der durch Imprägnieren eines porösen Trägers mit einer silberhaltigen Lösung, die geringe Mengen an Erdalkaliverbindungen enthalten kann, und anschließende Reduktion des imprägnierten Trägers gelöst, indem erfindungsgemäß der gegläutete und eine Dotierung enthaltene Katalysator mit einer wässrigen Lösung einer niederen Carbonsäure im Temperaturbereich von 298 bis 308 K, und innerhalb 1 bis 5 h behandelt und im Gasstrom getrocknet wird, wobei die Behandlung sowohl als letzter Schritt bei der Herstellung des Katalysators als auch im Falle der nachträglichen Behandlung handelsüblicher Katalysatoren wirksam ist.

Vorzugsweise erfolgt die Behandlung mit einer 20 bis 60%igen wässrigen Carbonsäurelösung.

Als niedere Carbonsäure wird vorzugsweise Essigsäure eingesetzt.

Es ist günstig, wenn die Behandlung so erfolgt, daß die gesamte Katalysatormasse von Säurelösung bedeckt wird.

Die erfindungsgemäße Behandlung mit einer Carbonsäure führt zu einer Steigerung der Aktivität und Selektivität. Es ist überraschend, daß die Behandlung mit verdünnten Carbonsäuren zum gewünschten Effekt einer günstigeren Einstellung der Dispersität führt, ohne daß zusätzliche Nachlagerungen an Dotierungskomponenten notwendig sind. Als Träger wird ein Korund-Molith-Träger eingesetzt, der eine Porosität von 40% und eine Oberfläche von $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist. Die katalytische Prüfung erfolgte in einem Integraldruckreaktor, der aus einem V2A-Rohr mit 8 mm Innendurchmesser besteht. Das Reaktorrohr ist in einen Aluminiumblock eingelassen und von einem elektrischen Heizmantel umgeben. Der Versuchskatalysator wird im Bereich eines konstanten Temperaturprofils eingebaut und ist beidseitig mit einem inerten Trägermaterial umgeben.

Das eingesetzte Gasgemisch bestand aus:

15 Vol.-% Ethen

7 Vol.-% Sauerstoff

Rest Stickstoff

Zur besseren Einstellung der Selektivität wurde dem Reaktionsgasgemisch als Inhibitor Dichloräthan mit einer konstanten Menge von 1 vppm beigegeben.

Die Prüfung erfolgt bei einem Druck von 0,6 MPa und einer Katalysatorbelastung von 2000 NI Gas/l Katalysator und h. Die Reaktionstemperatur wurde so eingestellt, daß der Ethenumsatz im konstanten Zustand ca. 12% betrug. Die Produktanalyse erfolgt durch Gaschromatographie, aus der die Leistungsparameter wie folgt bestimmt wurden:

$$\text{Umsatz (\%)} = \frac{\text{mol reagiertes Ethen}}{\text{mol eingesetztes Ethen}} \times 100$$

$$\text{Selektivität (\%)} = \frac{\text{mol zu Ethenoxid umgesetztes Ethen}}{\text{mol total reagiertes Ethen}} \times 100$$

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Absenkung der Reaktionstemperatur. Damit verbunden erhalten wir Katalysatoren, die eine höhere Lebensdauer besitzen. Des weiteren treten bei niederen Reaktionstemperaturen weniger unerwünschte Nebenprodukte auf.

Ausführungsbeispiele

1. Beispiel (Katalysator A nach Stand der Technik)

60 g 90%iger Milchsäure werden auf eine Temperatur von 363 K erhitzt und anschließend 0,5 g Wasserstoffperoxid zugegeben. Unter ständigen Rühren wurden langsam 35 g Silberoxid zugesetzt. Die Lösetemperatur überstieg nicht 368 K. Nach mehrmaliger Zugabe geringer Mengen an Wasserstoffperoxid bildet sich eine gelbe Silberlactatlösung. Diese Lösung wurde 30 min gerührt und eine 800 ppm Barium enthaltende Lösung zugegeben. 60 g eines handelsüblichen Trägers wurden auf 393 K vorerhitzt, in einen speziellen Tränkbehälter gegeben und in die Silberlactatlösung getaucht, so daß die gesamten Trägereilchen mit Lösung bedeckt waren. Die Tränkung erfolgte bei Temperaturen von 358 bis 368 K. Nach der Abtrennung des Katalysators von der überschüssigen Lösung wurde er zwecks Zersetzung des Silberlactates im Trockenschrank auf 623 K in Stickstoffatmosphäre erhitzt und 1,5 h bei dieser Temperatur behandelt. Abschließend erfolgte die Abkühlung auf 473 K und eine Behandlung von 15 h in Luftatmosphäre.

Der Katalysator enthält 14 Gew.-% Silber und 290 ppm Barium.

2. Beispiel (erfindungsgemäßer Katalysator A1)

Ein Teil des Katalysators A wurde mit einer 50%igen wässrigen Essigsäurelösung behandelt, wobei der Katalysator vollständig mit Lösung bedeckt war. Nach Abtrennung der überschüssigen Lösung wurde der Katalysator 4 h bei einer Temperatur von 393 K in Luftatmosphäre getrocknet.

3. Beispiel (Katalysator A2 nach Stand der Technik)

Ein Teil des Katalysators A wurde mit einer Cäsium enthaltenden Methanollösung aus überstehender Lösung behandelt und nach Abtrennung der Restlösung 4 h bei einer Temperatur von 393 K in Luftatmosphäre getrocknet. Der nachbehandelte Katalysator enthält 80 ppm Cäsium.

4. Beispiel (erfindungsgemäßer Katalysator B1)

Ein beliebiger handelsüblicher Katalysator B wurde mit einer 50%igen wäßrigen Essigsäurelösung behandelt, wobei der Katalysator vollständig mit Lösung bedeckt war. Nach Abtrennung der überschüssigen Lösung wurde der Katalysator 4 h bei einer Temperatur von 393 K in Luftatmosphäre getrocknet.

5. Beispiel (Katalysator B2 nach Stand der Technik)

Ein handelsüblicher Katalysator B wurde mit einer Cäsium enthaltenden Methanollösung aus überstehender Lösung behandelt und nach Abtrennung der Restlösung 4 h bei einer Temperatur von 393 K in Luftatmosphäre getrocknet. Der nachbehandelte Katalysator enthält 80 ppm Cäsium.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Behandlung mit Essigsäurelösung eine Erhöhung der Aktivität und Selektivität bringt und bekannten Verfahren, die eine weitere Dotierung verwenden, überlegen ist.

Außerdem verhalten sich diese Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen äußerst stabil.

Katalysator	Behandlung	Temperatur (K)	Umsatz (%)	Selektivität (%)
A	–	505	12	78,50
A ₁	mit CH ₃ COOH-Lsg.	496	12	79,66
A ₂	80 ppm Cs in CH ₃ OH	502	12	77,92
B	–	519,5	12	75,70
B ₁	mit CH ₃ COOH-Lsg.	496,5	12	78,94
B ₂	80 ppm Cs in CH ₃ OH	508,5	12	78,50

A = frischer Katalysator (Technikumsmuster)

A₁ = Katalysator A nach Behandlung mit 50%iger CH₃COOH

A₂ = Katalysator A, auf dem 80 ppm Cs nachgelagert wurden

B = handelsüblicher Katalysator

B₁ = Katalysator B nach Behandlung mit 50%iger CH₃COOH

B₂ = Katalysator B, auf dem 80 ppm Cs nachgelagert wurden