



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **219 397 B1**

4(51) **B 01 J 29/28**
C 07 C 29/15

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP B 01 J / 257 397 7

(22) 01.12.83

(45) 21.01.87

(44) 06.03.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Meye, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Kurt, Dipl.-Chem.; Deckert, Hans-Christoph, Dipl.-Chem.; Derdulla, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Israel, Bernd, Dipl.-Chem.; Müller, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Stoß, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Wehner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Katalysator zur Alkoholsynthese

Erfindungsanspruch:

Katalysator zur Synthese von C₂- bis C₅-Alkoholen aus Synthesegas auf der Grundlage eines alkalisierten Zeolith-Trägerkatalysators, der 5 bis 30 Ma.-% Kupferoxid, 5 bis 30 Ma.-% Cobaltoxid, 5 bis 25 Ma.-% Chromoxid oder Manganoxid oder Eisenoxid und 0,5 bis 2 Ma.-% Kalium (berechnet als K₂O) enthält, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Katalysator 20 bis 80 Ma.-% eines synthetischen Zeoliths mit einem molaren SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis von 30 bis 50 und einer Porenweite von ca. 0,6 nm enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Synthese aliphatischer Alkohole, insbesondere eines Gemisches von C₂- bis C₅-Alkoholen, aus Synthesegas.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, aliphatische Alkohole aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenden Synthesegasen herzustellen.

Technische Verfahren waren das Synol- und das OxyI-Verfahren, beides Varianten der Fischer-Tropsch-Synthese, sowie die Isobutylölsynthese.

Die Synolsynthese wurde an mit 1 % K₂O alkalisierten und mit Al₂O₃ promotierten Eisen-Schmelzkatalysatoren bei Temperaturen von 453 bis 473 K, Drücken von 1,8 bis 2,5 MPa, Raumgeschwindigkeiten von 100 bis 200 Liter pro Liter Katalysator und Stunde und einem CO/H₂-Verhältnis von 1 im Frischgas durchgeführt.

Bei der OxyI-Synthese kam ein Eisen-Fällungskatalysator mit 5 bis 25 % Kupfer und 3 bis 15 % K₂O zur Anwendung. Die Verfahrensparameter waren: Temperatur 453 bis 493 K, Druck 1 bis 3 MPa, Raumgeschwindigkeit 100 bis 300 Liter pro Liter Katalysator und Stunde, CO/H₂-Verhältnis im Frischgas 1:1,2 bis 2. Beide Synthesen lieferten 42 bzw. 55 Ma.-% aliphatische Alkohole, daneben andere Sauerstoffverbindungen sowie größere Mengen Kohlenwasserstoffe. In der Isobutylölsynthese, die noch vereinzelt betrieben wird, kommt ein Katalysator zum Einsatz, der aus ca. 70 % Zinkoxid und ca. 25 % Chromoxid besteht und 1 % K₂O enthält. Die Synthese läuft bei Temperaturen von 693 bis 733 K, Drücken von 25 bis 30 MPa, einer Raumgeschwindigkeit von 10000 bis 20000 Liter pro Liter Katalysator und Stunde und einem CO/H₂-Verhältnis von 1:3 im Frischgas ab. Neben etwa 50 % Methanol werden 11 bis 14 % Isobutanol, eine große Zahl anderer Sauerstoffverbindungen in Anteilen von ca. 1 bis 3 % sowie etwa 20 bis 25 % Wasser gebildet.

Die genannten Verfahren haben den Nachteil, daß sie bezüglich der Bildung von C₂- bis C₅-Alkoholen wenig selektiv sind und außerdem mit relativ niedriger Ausbeute ablaufen. Deshalb wurden sie vor etwa 30 Jahren weitgehend durch wirtschaftliche Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch Hydroformylierung bzw. durch Hydratisierung von Olefinen abgelöst. Da diese Verfahren an das Erdöl als Rohstoffbasis gebunden sind, werden in den letzten Jahren wieder weltweit Forschungsarbeiten zur Synthese von Alkoholen aus Synthesegas durchgeführt. So sind Verfahren bekannt, bei denen die Umsetzung an Katalysatoren auf Basis Rhodium (z. B. US 4 136 104), Cobalt (z. B. DE-OS 2 925 571), Kupfer (z. B. DE-OS 3 005 551) und Kupfer/Cobalt (z. B. DE-OS 2 748 097, 3 012 900, 2 949 952) vorgenommen wird.

Die rhodiumhaltigen Katalysatoren sind besonders interessant, wenn speziell Ethanol als Zielprodukt angestrebt wird, da das Rhodium eine relativ hohe Selektivität zur Bildung von sauerstoffhaltigen Verbindungen im C₂-Bereich besitzt. Die C₂-Ausbeute liegt meist bei etwa 50 %, davon etwa 30 % Ethanol; weitere Produkte sind Acetaldehyd und Essigsäure. Nachteilig ist, daß daneben große Mengen Methan gebildet werden. Nach DE-OS 2 925 571 ergeben cobalthaltige Katalysatoren, die Gold und/oder Silber und/oder Rhenium als Promotoren enthalten, im Gegensatz zu reinen Cobaltkatalysatoren hauptsächlich Ethanol mit einer Selektivität von etwa 60 %, bezogen auf insgesamt gebildete sauerstoffhaltige Verbindungen. Die Selektivität der Synthesegasreaktion zu Ethanol bei relativ guter Raum-Zeit-Ausbeute wird aber nur durch erhebliche Zusätze von Edelmetallen (ca. 3,5 bis 6 % Gold und Rhenium) erreicht.

Katalysatoren auf der Grundlage der Oxide von Kupfer, Zink und gegebenenfalls Aluminium mit Promotoren führen lt. DE-OS 3 005 551 zur Bildung von Methanol und höhere Alkohole enthaltenden Alkoholgemischen. Dabei wird hauptsächlich Methanol mit einer Selektivität von ca. 48 % gebildet, während höhere Alkohole nur zu ca. 16 % entstehen. Nachteilig ist, daß in erheblichem Maße eine Konvertierung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid mit einer Selektivität der CO₂-Bildung von ca. 35 % stattfindet.

Katalysatoren nach DE-OS 2 748 097 und DE-OS 3 012 900 enthalten Kupfer, Cobalt und wahlweise Chrom, Eisen, Vanadium und Mangan sowie evtl. Zink. Weitere Zusätze betreffen Seltene Erden und Edelmetalle der VIII. Gruppe des PSE (DE-OS 2 949 952).

Nach den letzten 3 Patentschriften werden bei der Umsetzung CO/CO₂/H₂-Gemischen Selektivitäten der Alkoholbildung bis zu 95 % erreicht, dagegen sind die Ausbeuten relativ niedrig (Umsatz an Kohlenoxiden 10 bis 20 %).

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, einen Katalysator für die Herstellung von C₂- bis C₅-Alkoholen aus Synthesegas zu entwickeln, der bei hoher Selektivität eine höhere Ausbeute erreicht als die bisher bekannten Lösungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, einen edelmetallfreien Katalysator zu schaffen, der eine hohe Selektivität der Bildung von C₂- bis C₅-Alkoholen bei gleichzeitig hoher katalysatischer Aktivität für die Umsetzung von Synthesegas aufweist. Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Katalysatorkombination auf der Grundlage eines alkalisierten Kupfer-Cobalt-Chrom- bzw. Mangan- bzw. Eisen-Katalysators mit einem Zeolith, der erfindungsgemäß 20 bis 80 Ma.-% synthetisches Zeolith mit einem molaren SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis (dem sog. SiO₂/Al₂O₃-Modul) von 30 bis 50 und einer Porenweite von ca. 0,6 nm enthält. Mit dem erfindungsgemäßen Katalysator wird bei der Herstellung von C₂- bis C₅-Alkoholen durch Umsetzung eines Synthesegases mit 15 bis 25 Vol.-% CO, 5 bis 20 Vol.-% CO₂ und 60 bis 85 Vol.-% H₂ bei Temperaturen von 493 bis 623 K, Drücken von 5 bis 15 MPa und Gasbelastungen von 4000 bis 10000 Liter pro Liter Katalysator und Stunde bei vergleichbaren C₂- bis C₅-Selektivitäten eine beträchtliche Steigerung des Umsatzes und damit eine erhebliche Verbesserung der Ausbeute im Vergleich zu den bisher verwendeten Katalysatoren erreicht. Dies war überraschend, weil Zeolithe mit hohem SiO₂-Gehalt bekannt sind als Katalysatoren zur Umwandlung von Synthesegas, von Methanol (z. B. Mobil-Prozeß) und von anderen Alkoholen zu Kohlenwasserstoffen. Es war also zu erwarten, daß auf diesem Wege die Erhöhung der Ausbeute nur auf Kosten der Selektivität erreicht wird. Der Katalysator wird vorzugsweise hergestellt, indem man einen synthetischen, in an sich bekannter Weise hergestellten Zeolith mit einem SiO₂/Al₂O₃-Modul von 30 bis 50 und einer Porenweite von 0,6 nm, der Natrium und organisches Amin als Kationen enthält, mehrere Stunden im Luftstrom auf 773 bis 823 K erhitzt und nach dem Abkühlen an der Luft hydratisiert.

Der so vorbehandelte Zeolith wird mit der wäßrigen Lösung eines Kupfersalzes, zweckmäßigerweise des Nitrats, ca. 12 Stunden bei ca. 323 K digeriert. Dann werden die beiden anderen Komponenten Chrom bzw. Mangan bzw. Eisen und Cobalt in analoger Weise zugegeben und danach eine mehrbasige organische Säure, vorzugsweise Citronensäure, in einer Menge von 0,5 bis 1 Grammäquivalent H⁺-Ionen pro Grammäquivalent Metall als Komplexbildner hinzugefügt. Die erhaltene Mischung wird eingedampft, bei 423 bis 523 K, vorzugsweise bei 433 bis 473 K, getrocknet und bei 673 bis 773 K, vorzugsweise 693 bis 753 K, calciniert. Die Alkalisierung erfolgt zweckmäßig durch anschließende Tränkung der pulverisierten Katalysatormasse mit der wäßrigen Lösung einer Alkaliverbindung, Trocknung und Calcinierung, kann aber auch auf anderem Wege erfolgen. Die Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Vergleichskatalysator

Katalysator 1

Katalysator 1 enthält 36 Ma.-% CuO; 34 Ma.-% CoO; 27,5 Ma.-% Cr₂O₃; 2,5 Ma.-% K₂O.

242 g Kupfernitrat Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O und 320 g Chrom(III)-nitrat Cr(NO₃)₃ · 9 H₂O werden mit 250 ml Wasser gemischt und bei mäßiger Wärme 122 g basisches Cobaltcarbonat (48,2 Ma.-% Co) langsam in die Mischung eingetragen. Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung werden 120 g Citronensäure langsam hinzugefügt und das Gemisch zur Trockne eingedampft, bei 453 K getrocknet und im Luftstrom 4 Stunden auf 723 K erhitzt. Das pulverisierte Produkt wird mit 120 ml 1 N KOH getränkt, erneut getrocknet und 3 Stunden auf 673 K erhitzt. Die erhaltene Katalysatormasse wird unter Zusatz von Graphit zu Zylindern (4 mm × 4 mm) verpreßt.

Beispiel 2: erfindungsgemäße Katalysatoren

Katalysator 2

Katalysator 2 enthält 18 Ma.-% CuO; 17 Ma.-% CoO; 13,75 Ma.-% Cr₂O₃; 1,25 Ma.-% K₂O; 50 Ma.-% Zeolith (SiO₂/Al₂O₃-Modul 32). 220 g Zeolith in der H⁺-Form, hergestellt durch mehrstündiges Erhitzen im Luftstrom auf 803 K und anschließende Einwirkung der Luftfeuchtigkeit während 12 Stunden, werden mit einer Lösung von 242 g Kupfernitrat Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O 12 Stunden bei ca. 323 K unter gelegentlichem Umrühren behandelt, sodann 320 g Chrom(III)-nitrat Cr(NO₃)₃ · 9 H₂O und danach 122 g basisches Cobaltcarbonat (48,2 Ma.-% Co) eingetragen. Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung werden 120 g Citronensäure langsam hinzugefügt und das Gemisch zur Trockne eingedampft, bei 453 K getrocknet und im Luftstrom 4 Stunden auf 723 K erhitzt. Das pulverisierte Produkt wird mit einer Mischung aus 120 ml 1 N KOH und 120 ml Wasser getränkt, erneut getrocknet und 3 Stunden auf 673 K erhitzt. Die erhaltene Katalysatormasse wird unter Zusatz von Graphit zu Zylindern (4 mm × 4 mm) verpreßt.

Katalysator 3

Katalysator 3 enthält 18,3 Ma.-% CuO; 17,3 Ma.-% CoO; 13,1 Ma.-% MnO; 1,3 Ma.-% K₂O; 50 Ma.-% Zeolith (SiO₂/Al₂O₃-Modul 48). Herstellung wie Katalysator 2 außer, daß das Chrom(III)-nitrat durch 230 g Mangannitrat Mn(NO₃)₂ · 6 H₂O ersetzt wird.

Katalysator 4

Katalysator 4 enthält 17,8 Ma.-% CuO; 16,7 Ma.-% CoO; 16,2 Ma.-% Fe₂O₃; 1,3 Ma.-% K₂O; 50 Ma.-% Zeolith (SiO₂/Al₂O₃-Modul 40). Herstellung wie Katalysator 2 außer, daß statt des Chrom(III)-nitrats 323 g Eisen(III)-nitrat Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O eingesetzt werden.

Katalysator 5

Katalysator 5 enthält 27,0 Ma.-% CuO; 25,5 Ma.-% CoO; 20,6 Ma.-% Cr₂O₃; 1,9 Ma.-% K₂O; 25 Ma.-% Zeolith (SiO₂/Al₂O₃-Modul 40). Herstellung wie Katalysator 2.

Katalysator 6

Katalysator 6 enthält 9,0 Ma.-% CuO; 8,5 Ma.-% CoO; 6,9 Ma.-% Cr₂O₃; 0,6 Ma.-% K₂O; 75 Ma.-% Zeolith (SiO₂/Al₂O₃-Modul 48). Herstellung wie Katalysator 2.

Beispiel 3: Vergleichsbeispiel

Die katalytische Prüfung erfolgte in einem Strömungsreaktor nach vorheriger Reduktion in situ mit Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen mit steigender Wasserstoffkonzentration bei Temperaturen von 423 K bis 493 K unter Normaldruck. Dabei wurde ein Synthesegas folgender Zusammensetzung verwendet:

18–20 Vol.-% Co
 10–14 Vol.-% CO₂
 62–66 Vol.-% H₂
 2– 3 Vol.-% Inerte (CH₄, N₂).

Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind aus den folgenden Tabellen ersichtlich.

Tabelle 1: Versuchsbedingungen und Umsatz

Katalysator (Beisp.)-Nr.	Temperatur (K)	Druck (MPa)	Raumgeschwindigkeit (v/vh)	Umsatz CO + CO ₂ (%)
1	593	10	8 000	13,3
2	553	8	8 000	22,8
3	553	6	8 000	22,4
4	553	10	4 000	20,9
5	513	10	8 000	12,2
6	553	10	8 000	25,6

Tabelle 2: Selektivität der Alkoholbildung und Alkoholzusammensetzung

Katalys. (Beisp.)-Nr.	Selektivität für		Alkoholzusammensetzung (Ma.-%)				
	C ₁ –C ₅ OH	C ₂ –C ₅ OH	MeOH	EtOH	n-PrOH	n-BuOH	n-AmOH
1	58,4	27,8	61,5	22,3	10,2	3,6	
2	61,4	32,5	54,8	29,0	7,0	5,1	0,9
3	50,6	29,0	52,8	25,9	12,1	4,9	0,7
4	58,2	31,6	55,3	30,8	6,0	5,5	1,0
5	52,0	36,4	39,6	35,2	14,4	6,0	1,6
6	63,1	34,7	56,0	23,2	11,4	6,3	0,6

Tabelle 3: Raum-Zeit-Ausbeute

Katalys. (Beisp.)-Nr.	Selektivität C ₁ –C ₅ OH	Ma.-% für C ₂ –C ₅ OH	Raum-Zeit-Ausbeute g/g Kat. h
1	58,4	27,8	0,242
2	61,4	32,5	0,391
3	50,6	29,0	0,357
4	58,2	31,6	0,428
5	52,0	36,4	0,214
6	63,1	34,7	0,405

Selektivitätsermittlung:

$$\text{Selektivität für C}_1\text{–C}_5\text{ OH (\%)} = \frac{\text{Mole CO} + \text{CO}_2 \text{ in C}_1\text{–C}_5\text{ OH}}{\text{umgesetzte Mole CO} + \text{CO}_2} \times 100$$

$$\text{Selektivität für C}_2\text{–C}_5\text{ OH (\%)} = \frac{\text{Mole CO} + \text{CO}_2 \text{ in C}_2\text{–C}_5\text{ OH}}{\text{umgesetzte Mole CO} + \text{CO}_2} \times 100$$