

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTCHRIFT 145 093

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	145 093	(44)	19.11.80	3(51)	C 07 C 31/04 B 01 J 23/72 B 01 J 23/94
(21)	AP C 07 C / 214 298	(22)	12.07.79		
(31)	P-208466	(32)	15.07.78	(33)	PL

(71) siehe (73)

(72) Kotowski, Włodzimierz, Prof. Dr.habil.; Lach, Józef, Dipl.-Ing.; Pyzikowski, Jerzy; Kuszka, Werner; Magnuszewska, Zofia, PL

(73) Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle, PL

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von Kupferkatalysator

(57) Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines Katalysators, der für die Methanolsynthese geeignet ist und der seine Aktivität über einen langen Zeitraum beibehält. Erfindungsgemäß wird ein Kupferkatalysator, der 20 bis 50 Gew.-% Kupferoxyd, 15 bis 60 Gew.-% Zinkoxyd, 5 bis 35 Gew.-% Aluminiumoxyd und 0,2 bis 7 Gew.-% Manganoxyd enthält, in der Weise hergestellt, daß mindestens zwei Komponenten aus einer Kupfer-, Zink-, Aluminium- und Mangannitratlösung mit einer Konzentration von 10 bis 15 Gew.-%, berechnet auf die Summe der Nitrate, mittels einer Natriumkarbonat- oder Natriumhydroxydlösung einer Konzentration von 5 bis 15 Gew.-% bei 80 bis 100 °C, einem pH-Endwert der ausgefällten Suspension von 8 bis 9 und einer Dosierungsgeschwindigkeit der Fällungslösung von 30 bis 50 l/h ausgefällt werden. Nachfolgend wird die Ausfällung neutral gewaschen, bei 110 °C getrocknet, bei 270 bis 300 °C kalziniert, mit einem Zusatz von 2% Graphit granuliert und gegebenenfalls Mangan eingeführt.

Berlin, den 22.11.1979

AP C 07 C/214 298

55 787/12

Verfahren zur Herstellung eines Kupferkatalysators

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines zur Methanolsynthese geeigneten Kupferkatalysators.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bisher bekannten Katalysatoren für die Methanolsynthese kann man in zwei grundsätzliche Gruppen teilen, und zwar die Zink-Chrom-Katalysatoren, die in den Hochtemperatur- und Hochdruckverfahren verwendet werden und die Kupferkatalysatoren, die in den Niedertemperatur- und Niederdruckverfahren angewandt werden.

Nach der PL-PS 34000 wird ein hochaktiver Katalysator zur Methanolsynthese aus einem zum Sieden erhitzten Gemisch, bestehend aus Kupfer-, Zink- und Aluminiumnitrat- oder Azetatlösungen durch Fällung der Hydroxyde mittels Natronlauge erhalten, wobei die Geschwindigkeit des Rührens und der Eindosierung der Lauge sowie die Konzentration der Lauge so gewählt werden, daß örtlich keine stärkere Laugekonzentration entsteht und wobei eine solche Menge der Lauge eindosiert wird, daß die Alkalität der Lösung nach der Fällung von 0,08 bis 0,15 N beträgt; danach wird der Niederschlag mit Wasser durchgewaschen, bis eine Alkalität von 0,005 N erzielt wird, und dann filtriert und getrocknet.

214 298

-2-

22.11.1979

AP C 07 C/214 298

55 787/12

Ein aus der DE-OS 2 302 658 bekanntes Verfahren zur Herstellung des Katalysators zur Methanolsynthese beruht darauf, daß man zuerst eine erste Ausfällung herstellt, die thermisch zu Oxyde zersetzbare Verbindungen von mindestens einem zweiwertigen Metall und mindestens einem dreiwertigen Metall enthält, deren Oxyde zusammen zur Bildung eines Mischoxyds mit Spinellstruktur fähig sind, daß man eine zweite Ausfällung herstellt, die thermisch zu Oxyd zersetzbare Kupferverbindungen enthält, und daß man die beiden Ausfällungen mischt.

Dieses Verfahren ist durch eine große Anzahl von technologischen Operationen nachteilig, denn es benötigt die Herstellung von drei unabhängigen Lösungen, von denen beim Einhalten der entsprechenden Verfahrensreihenfolge zwei Ausfällungen erhalten werden, die erst dann vereinigt der Homogenisierung, Filtrierung, Trocknung und Kalzinierung unterworfen werden. Der erhaltene Katalysator enthält mindestens 20 % von Zink/Aluminium-Spinell.

Aus der CS-PS 164 273 ist ein Katalysator bekannt, der von 30 bis 80 Gew.-% Kupfer, von 10 bis 50 Gew.-% Mangan und von 1 bis 25 Gew.-% Vanadium enthält.

In der PL-Patentanmeldung P-199 644 ist ein Katalysator beschrieben, der außer Chrom-Zink-, Aluminium-, Magnesium-, Nickel-, Zerkon-, Titan- und Thoriumoxyde zusätzlich das Salz der Perrheniumsäure in Form des Ammoniumsalzes oder der Metallsalze der II. bis IV. Gruppe des Periodensystems enthält.

Die Anwendung von derartigen Katalysatoren bei der Herstellung von Methanol führt zur Entstehung einer Reihe von unerwünschten Verbindungen, wie Paraffinkohlenwasserstoffe, hochmolekulare Alkohole, Äther u. a. Außerdem initiieren sie eine Methanisierung, die während der Herstellung von Methanol besonders gefährlich ist.

Es ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators aus basischen Zink- und Kupferkarbonaten aus der DE-PS 1 965 007 bekannt. Die Zusammensetzung dieses Katalysators bildet eine Kombination von Zinkoxyd, Kupferoxyd und Aluminiumoxyd, die aus einer homogenen, wässrigen Dispersion dieser Oxyde durch Beseitigen des Wassers und Trocknen des erhaltenen Produktes erhalten wird. Das Gewichtsverhältnis von Zinkoxyd zu Kupferoxyd im Bezug auf die Metalle beträgt von 0,5 Zn: 1Cu bis 3 Zn: 1 Cu, und der Gehalt an Aluminiumoxyd in der Zusammensetzung beträgt von 5 bis 45 Gew.-% auf der Basis der trockenen Zusammensetzung. Solch ein Verfahren gewährleistet die homogene qualitative Zusammensetzung des Katalysators nicht, wodurch die einzelnen Chargen verschiedene Katalysatoraktivität aufweisen.

Die beschriebenen Katalysatoren haben ähnliche technologische Kennzeichen, und dadurch führen sie zu ähnlichen Ausbeuten des Produktes, jedoch erfüllen sie die an einen industriellen Katalysator gestellten Anforderungen nicht. Es handelt sich vor allem um die Exploitationsmöglichkeit des Katalysators unter unveränderten Parametern, wie : Druck, Temperatur, Volumengeschwindigkeit in entsprechend langer Zeit.

Die Kupferkatalysatoren, insbesondere die mit einem Gehalt von CuO oberhalb 50 Gew.-%, sind empfindlich gegen eine schnelle Desaktivierung, da sie zu wenig thermostabil sind. Außerdem unterliegen sie einer Vergiftung durch solche Elemente wie S, Cl, Fe, Ni. Das Überschreiten einer Temperatur von 300 °C bewirkt, daß die Kupferkatalysatoren die katalytischen Eigenschaften unabwendbar verlieren.

Es wurde festgestellt, daß die hauptsächliche Ursache der schnellen Desaktivierung der Kupferkatalysatoren der hohe Gehalt an Kupferoxyd ist, z. B. beträgt er in den bekannten Katalysatoren von 50 bis 70 Gew.-%. Während der Reduktion wird Kupferoxyd fast vollkommen bis auf metallisches Kupfer reduziert, wobei eine große Menge von Wärme frei wird; das verursacht eine örtliche Überhitzung und durch Rekristallisation eine bedeutende Verkürzung der Gebrauchsdauer des Katalysators.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines Kupferkatalysators, welcher sich zur Methanolsynthese, insbesondere in großen, mehr als 250 Tonnen pro Tag produzierenden Reaktoren eignet und der eine hohe Stabilität und hohe Beständigkeit gegen Temperaturschwankungen und Vergiftung besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein präparatives Verfahren aufzufinden, daß die Herstellung eines von 20 bis 50 Gew.-% Kupferoxyd, von 15 bis 60 Gew.-% Zinkoxyd, von 5 bis 35 Gew.-% Aluminium - oder Chromoxyd und zusätzlich von 0,2 bis 7 Gew.-% Manganoxyd enthaltenden Katalysators ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird der Kupferkatalysator aus Kupfer-, Zink-, Aluminium- oder Chromnitratlösungen mit Zusatz von Mangan-nitratlösung durch Mitfällung mindestens von zwei Komponenten bei erhöhter Temperatur mittels Natriumkarbonat oder Natriumhydroxyd erhalten, wobei die Temperaturen der Nitratlösung sowie der Fällungslösung gleich sind und zwischen 80 und 100 °C betragen. Die Konzentration der Fällungslösung beträgt 5 bis 10 Gew.-% und die der Nitratlösungen von 10 bis 15 Gew.-%, berechnet auf die Summe der Nitrate. Der pH-Endwert liegt zwischen 8 und 9. Die bis zur neutralen Reaktion gewaschene Ausfällung wird bei einer Temperatur von 270 bis 300 °C getrocknet und mit einem Zusatz von 2 % Graphit granuliert, gegebenenfalls wird in das katalytische System Mangan in Form einer wässrigen Permangansäurelösung mit einer Konzentration von 2 bis 4 Gew.-% oder einer wässrigen Manganazetatlösung mit einer Konzentration von 2 bis 10 Gew.-% eingeführt und dann das Ganze getrocknet und tablettiert.

Ein wichtiger Parameter bei der Herstellung des Kupferkatalysators ist auch die Dosierungsgeschwindigkeit der Fällungslösung. Es wurde festgestellt, daß der Fällungsprozeß bei einer Geschwindigkeit von 30 bis 50 l/h geführt werden soll, da diese Geschwindigkeit das Ausscheiden einer feinkristallinen Ausfällung der Karbonate oder Hydroxyde gewährleistet, was wiederum die Aktivität des Katalysators erhöht. Das Einhalten der erwähnten Parameter ist unentbehrlich, wenn man einen Katalysator mit entsprechender Aktivität und Größe der CuO-Kristallite erhalten will.

22.11.1979

AP C 07 C/214 298

55 787/12

Das Einführen von 0,2 bis 7 Gew.-% Mangan in das katalytische System beeinflusst die Verbesserung der Thermostabilität und die Gebrauchsdauer des Katalysators.

Es wurde gefunden, daß die Größe der Kristallite mittels der in das katalytische System eingeführten Menge von Mangan reguliert werden kann. Mit der Steigerung des Gehaltes an Mangan steigt die Größe der Kupferoxyd-Kristallite. Wird dagegen Mangan während der Granulierung des Katalysators in Form von wäßrigen Lösungen der Permangansäure oder des Manganazetats zugegeben, erhält man die feinsten CuO - Kristallite, deren Größe von 50 bis 70 Å beträgt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In 6940 ml destilliertem Wasser wurden 241,6 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$; 397,8 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$; 401,4 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ aufgelöst und das Ganze unter ständigem Rühren bis auf eine Temperatur von 95 bis 100 °C erwärmt. Gleichzeitig wurden 450 g Na_2CO_3 in 2550 ml destilliertem Wasser aufgelöst und bis auf 90 bis 100 °C erwärmt. Die Natriumkarbonatlösung wurde in die Kupfer-, Zink- und Aluminiumnitratlösung während 5 Minuten eindosiert. Eine blau-grüne Ausfällung wurde ausgeschieden, und der pH-Wert des Gemisches betrug 8,5. Die ausgeschiedene Ausfällung wurde mit heißem, destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis der Ablauf einen pH-Wert von 7,0 aufweist. Nach dem Dekantieren der letzten Wasserportion wurde die Ausfällung abfiltriert, bei einer Temperatur von 110 °C getrocknet und bei einer Tempera-

22.11.1979

AP C 07 C/214 298

55 787/12

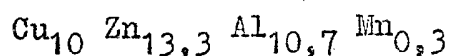
tur von 300 °C kalziniert, um die Karbonate in Oxyde zu zerlegen. Die kalzinierte Ausfällung wurde zerkleinert, mit 2 Gew.-% Graphit vermischt, und während der Granulierung wurden 119 g wäßrige Permangansäurelösung mit einer Konzentration von 2,83 % zugegeben, um eine Masse mit guten Verformungseigenschaften zu erhalten.

Nach dem Abtrocknen der Granalien bei 110 °C wurden sie tablettiert. Es wurden Tabletten mit einem Ausmaß von 5 x 5 mm und einer mittleren Druckfestigkeit von 200 kg/cm² erhalten.

Der erhaltene Katalysator hatte folgende Zusammensetzung:

CuO	-	32,4	Gew.-%
ZnO	-	44,3	Gew.-%
Al ₂ O ₃	-	22,3	Gew.-%
MnO ₂	-	1,0	Gew.-%

Das entspricht dem folgendem Gramm-Atom-Verhältnis:



Die Größe der CuO - Kristallite betrug 50 Å.

Beispiel 2

Der Katalysator wurde nach Beispiel 1 hergestellt mit dem Unterschied, daß Mangan in das katalytische System durch Mitfällung mittels 10%iger NaOH-Lösung aus einer Kupfer-Zink-, Aluminium- und Mangannitratlösung eingeführt wurde.

214 298

-8-

22.11.1979

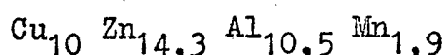
AP C 07 C/214 298

55 787/12

Der erhaltene Katalysator hatte die folgende Zusammensetzung:

CuO	- 30,3 Gew.-%
ZnO	- 44,2 Gew.-%
Al ₂ O ₃	- 20,4 Gew.-%
MnO	- 5,1 Gew.-%

Das entspricht dem folgenden Gramm-Atom-Verhältnis:



Die mittlere Druckfestigkeit betrug 250 kg/cm² und das Schüttgewicht - 1,4 kg/dcm³.

Die Größe der CuO-Kristallite betrug 150 Å.

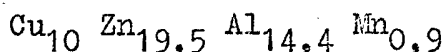
Beispiel 3

Die Katalysatorherstellung von Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß Mangan in das katalytische System während der Granulierung des Katalysators in Form einer wäßrigen Manganazetatlösung eingeführt wurde.

Als Fällungsmittel wurde 10%ige Na₂CO₃ - Lösung angewandt, die langsam in die Kupfer-, Zink- und Aluminiumnitratlösung eindosiert wurde. Der pH-Endwert betrug 9,0. Der hergestellte Katalysator hatte folgende Zusammensetzung:

CuO	- 25 Gew.-%
ZnO	- 50 Gew.-%
Al ₂ O ₃	- 23 Gew.-%
MnO	- 2 Gew.-%

Das entspricht dem folgenden Gramm-Atom-Verhältnis:



Die mittlere Druckfestigkeit betrug 230 kg/cm^2 und das Schüttgewicht $1,3 \text{ kg/dcm}^3$.

Die Größe der CuO-Kristallite betrug $60 \text{ \AA}$.

Beispiel 4

In 7350 ml destilliertem Wasser wurden $364,5 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, $416,9 \text{ g Zn(NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $315,9 \text{ g Cr(NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ aufgelöst und dann unter ständigem Rühren bis auf eine Temperatur von 95 bis 100°C erwärmt. Gleichzeitig wurde eine 10%ige Natriumkarbonatlösung hergestellt und bis auf eine Temperatur von 90 bis 100°C erwärmt. Die Natriumkarbonatlösung wurde in die Kupfer-, Zink- und Chromnitratlösung während 3 Minuten eindosiert. Eine blau-grüne Ausfällung wurde ausgeschieden, und der pH-Wert des erhaltenen Gemisches betrug 8,9. Die Ausfällung wurde mit heißem, destilliertem Wasser gewaschen, bis der Ablauf einen pH-Wert ungefähr 7 erreicht hat. Nach dem Dekantieren der letzten Wasserportion wurde die Ausfällung abfiltriert, dann bei 110°C getrocknet und bei 300°C kalziniert, um die Karbonate zu Oxyden zu zerlegen. Die kalzinierte Ausfällung wurde zerkleinert, mit 2 Gew.-% Graphit vermischt und granuliert; während der Granulierung wurde eine wäßrige Permangansäurelösung aus $20,7 \text{ g Mn(C}_2\text{H}_3\text{O)}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ und Wasser in entsprechender Menge zugeführt, um eine Masse mit guten Verformungseigenschaften zu erhalten.

214 298

-10-

22.11.1979

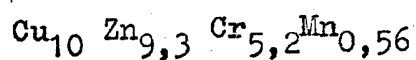
AP C 07 C/214 298

55 787/12

Nach dem Abtrocknen der Granalien in 110 °C wurden sie tablettiert. Man erhielt Tabletten mit einer Größe von 5 x 5 mm und einer mittleren Druckfestigkeit von 150 kg/cm². Der erhaltene Katalysator hatte folgende Zusammensetzung:

CuO	- 40,0 Gew.-%
ZnO	- 38,0 Gew.-%
Cr ₂ O ₃	- 20,0 Gew.-%
MnO	- 2,0 Gew.-%

Das entspricht dem folgenden Gramm-Atom-Verhältnis.



Die Größe der CuO - Kristallite betrug 70 Å.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung eines zur Methanolsynthese geeigneten Kupferkatalysators, gekennzeichnet dadurch, daß man den 20 bis 50 Gewichtsprozent Kupferoxyd, 15 bis 60 Gewichtsprozent Zinkoxyd, 5 bis 35 Gewichtsprozent Aluminium- oder Chromoxyd und zusätzlich 0,2 bis 7 Gewichtsprozent Mangan- oxyd enthaltenden Katalysator durch Mitfällung mindestens von zwei Komponenten aus einer Kupfer-, Zink-, Aluminium- und Mangannitratlösung mit einer Konzentration von 10 bis 15 Gewichtsprozent, berechnet auf die Summe der Nitrate, mittels einer Natriumkarbonat- oder Natriumhydroxydlösung mit einer Konzentration von 5 bis 15 Gewichtsprozent bei erhöhter Temperatur, vorteilhaft bei 80 bis 100 °C, bei einem pH-Endwert der ausgefällten Suspension von 8 bis 9 und bei einer Dosierungsgeschwindigkeit der Fällungslösung von 30 bis 50 l/h herstellt, und daß man dann die Ausfällung bis zur neutralen Reaktion wäscht, bei einer Temperatur von 110 °C trocknet, bei einer Temperatur von 270 bis 300 °C kalziniert, mit einem Zusatz von 2 % Graphit granuliert und gegebenenfalls in das katalytische System Mangan in Form einer wäßrigen Permangansäurelösung mit einer Konzentration von 2 bis 4 Gewichtsprozent oder einer wäßrigen Manganazetatlösung mit einer Konzentration von 2 bis 10 Gewichtsprozent einführt und dann nochmals trocknet und tablettiert.