



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 286 478 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 23/96
B 01 J 38/62

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD B 01 J / 227 634 1 (22) 16.02.81 (45) 31.01.91

(71) siehe (73)

(72) Geyer, Reinhard, Dipl.-Chem.; Thätner, Richard, Dr. Dipl.-Chem.; Lambrecht, Wulfgang, Dr. Dipl.-Chem.;
Ohl, Klaus; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Kripylo, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Lothar, Beck, Dipl.-Chem.; Mög-
ling, Lutz, Dipl.-Chem., DE

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

(74) siehe (73)

(54) Regenerierungsverfahren von Silber-Trägerkatalysatoren für die Ethylenoxidsynthese

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Silber-Trägerkatalysatoren für die Ethylenoxidsynthese. Das Ziel besteht in einem Verfahren zur Regenerierung von Silber-Trägerkatalysatoren, das in seiner Handhabung einfach und leicht zu realisieren ist und Katalysatoren mit verbesserten Aktivitäts- und Selektivitätswerten liefert. Die Aufgabe, ein Regenerierverfahren zu entwickeln, das großtechnisch einsetzbar ist, wird gelöst, indem die ermüdeten Katalysatoren mit einer wäßrigen Lösung einer niederen Carbonsäure im Temperaturbereich von 298 bis 308 K und innerhalb von 1 bis 5 Stunden behandelt und im Gasstrom getrocknet werden. Vorteilhafterweise erfolgt die Behandlung so, daß die Katalysatorschüttung von Säurelösung bedeckt wird. Dieses Verfahren ist zu Regenerierung von Silber-Trägerkatalysatoren für die Ethylenoxidsynthese geeignet.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Regenerierung von Silber-Trägerkatalysatoren zur Oxidation von Ethen zu Ethenoxid, gekennzeichnet dadurch, daß ermüdete Katalysatoren mit einer wäßrigen Lösung einer niederen Carbonsäure im Temperaturbereich von 298 bis 308 K und innerhalb von 1 bis 5 Stunden behandelt und im Gasstrom getrocknet werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Behandlung mit einer 20–60%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 Katalysatorschüttung von Säurelösung bedeckt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Silber-Trägerkatalysatoren, die bei der Gasphasenoxidation von Ethen zu Ethenoxid eingesetzt werden können, und durch den langjährigen Einsatz im technischen Prozeß an Wirksamkeit hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität nachgelassen haben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von Ethenoxid durch Oxidation von Ethen mit Luft oder reinem Sauerstoff werden Ag-Trägerkatalysatoren verwendet. Die Herstellung von Ag-Trägerkatalysatoren ist seit langem bekannt und in vielen Patentschriften beschrieben. In den letzten Jahren konnte ein bedeutender Fortschritt bei der Herstellung von Ag-Trägerkatalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität sowie ihrer Lebensdauer erzielt werden. So werden im großtechnischen Prozeß schon Katalysatoren verwendet, die Selektivitäten von 75% besitzen. Die Verbesserung dieser Katalysatoren wird durch Variation der Herstellungsbedingungen, Einsatz verschiedener Selberkomplexierungsmittel und Zugabe verschiedener Dotierungskomponenten erzielt. Neueste Veröffentlichungen weisen einen verbessernden Effekt hinsichtlich der Aktivität und Selektivität dieser Katalysatoren nach durch den Einbau bzw. die Nachlagerung von Alkalimetall-dotierungen. In BE-PS 821439 wird ein verbesserter Katalysator beschrieben, bei dem die Zugabe geringer Mengen an Alkalimetallen vor Aufbringung des Silbers auf einen hochgeglühten, porösen $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ -Träger mit bevorzugt kleiner Oberfläche zu einer Selektivitätsverbesserung führt. Ein gleichzeitiges Aufbringen der Aktivkomponente und der Dotierung wird in GB-PS 1413251 als wirksam beschrieben. In anderen Patenten (DD-PS 133408) wird durch Nachlagerung geringer Alkalimetallverbindungen eine Selektivitätsverbesserung erreicht, wobei die Verwendung von Cäsiumverbindungen besonders betont wird. Es ist bekannt, daß im Laufe der Zeit der Katalysator im technischen Betrieb an Aktivität und Selektivität verliert. Der Verlust an Aktivität wird durch eine langsame Erhöhung der Reaktionstemperatur teilweise kompensiert, der Selektivitätsrückgang setzt sich dabei fort. Bei der Lage auf dem Rohstoffmarkt bzw. der Verteuerung der Rohstoffe ist es von größtem wirtschaftlichen Interesse, lange stabile Leistungsparameter zu erhalten. Trotz verbesserter Katalysatoren muß nach einigen Jahren der ermüdete Katalysator durch einen neuen ersetzt werden. Dies bedeutet Produktionsausfall und hohe Kosten. Um die Betriebsperiode des Katalysators maximal zu verlängern, wurden umfangreiche Arbeiten hinsichtlich der Verbesserung der Langzeitstabilität des Katalysators durchgeführt. Es wurden Verfahren bekannt, die eine Nachbehandlung des ermüdeten Katalysators mit Alkalimetalllösung vorschlagen und damit eine Verbesserung der Aktivität des Katalysators bewirken. In DE-AS 2519599 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem der ermüdete Katalysator mit einer Cs-enthaltenden Alkohollösung behandelt wird und nach Abtrennung der überschüssigen Lösung im großtechnischen Prozeß wieder wesentlich verbesserte Aktivitäts- und Selektivitätswerte liefert, die mit dem ursprünglichen Katalysator vergleichbar sind. Eine noch wirksamere Methode wird in der DD-PS 131841 beschrieben, bei der die Nachbehandlung des verbrauchten Katalysators mit einer Cs- oder Rb-enthaltenden Lösung so erfolgt, daß ein Konzentrationsgefälle je m Festbett – entgegen der Strömungsrichtung der umzusetzenden Gase – erzeugt wird. Die Verwendung von Alkanolen mit 1–3 C-Atomen als Lösungsmittel verschiedener Cs- bzw. Rb-Salze wird als besonders wirksam beschrieben. Problemlos ist die Entfernung der überschüssigen Lösung. Nach der Behandlung wird der auf dem Katalysator verbleibende Alkohol verdampft unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff. Die Einstellung der besonders günstigen Mengen an Alkalimetall auf dem Katalysator beziehungsweise der relativ enge Bereich der wirksamen Nachlagerungskomponente zur Regenerierung des Katalysators ist großtechnisch nicht einfach zu realisieren. Ein Konzentrationsgefälle der nachgelagerten Alkalimetallkomponente in der Katalysatorschüttung bzw. eine ungleichmäßige Nachbehandlung des Katalysators führt zu einem instabilen Verhalten des Katalysators im großtechnischen Betrieb. So wie eine Verbesserung des Katalysators durch die Zugabe einer günstigen Menge an Alkalimetall durchaus möglich ist, kann es in der Katalysatorschüttung Bereiche geben, in denen der Katalysator überdotiert bzw. zu wenig dotiert wurde. Diese inhomogene Verteilung der Nachlagerungskomponente über die Katalysatorschüttung führt zu großen Schwierigkeiten im technischen Fahrbetrieb. Es wird Bereiche in der Katalysatorschüttung geben, die durch übergroße Aktivität die Totaloxidation zu Kohlendioxid und Wasser fördern und somit im Extremfall zu unkontrollierbaren Zuständen im Reaktor führen können. Zum anderen würde in Bereichen, wo nur ungenügend Alkalimetall nachgelagert wurde, keine oder nur geringe Verbesserungen hinsichtlich der Aktivität und Selektivität erzielt werden. Bei einer zu hohen Nachbehandlung an Alkalimetall auf dem Katalysator ist es zwar prinzipiell möglich, die überschüssige Menge an Alkalimetall abzulösen, aber dadurch würden die Nachteile bzw. der Aufwand des Verfahrens nicht kompensiert werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Regenerierung von Silber-Trägerkatalysatoren, das in seiner Handhabung einfach und großtechnisch leicht zu realisieren ist und Katalysatoren mit verbesserter Aktivitäts- und Selektivitätswerten liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Regenerierung von Silber-Trägerkatalysatoren zu entwickeln, das großtechnisch einsetzbar ist.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Regenerierung gelöst, indem erfindungsgemäß ermüdete Katalysatoren mit einer wäßrigen Lösung einer niederen Carbonsäure im Temperaturbereich von 298 bis 308 K und innerhalb von 1 bis 5 Stunden behandelt und im Gasstrom getrocknet werden.

Vorteilhafterweise wird die Behandlung der ermüdeten Katalysatoren mit einer 20- bis 60%igen wäßrigen Carbonsäurelösung vorgenommen. Als niedere Carbonsäure wird vorzugsweise Essigsäure verwendet.

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

Nach Beendigung der Behandlung mit einer Carbonsäure wird die überschüssige Säurelösung abgelassen und im Luftstrom bei Temperaturen von 353 bis 393 K getrocknet.

Nicht kritisch ist, wie lange der Katalysator im technischen Betrieb eingesetzt war und welche Schädigung er erlitten hat. Durch das Behandlungsverfahren wird der Katalysator reaktiviert und gewinnt auch seine ursprüngliche Selektivität wieder. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die Absenkung der Reaktionstemperatur, da bekannterweise die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, wie z. B. Acetaldehyd bei niedrigen Temperaturen sinkt. Die Behandlung des Katalysators kann im großtechnischen Reaktor erfolgen.

Die Prüfung der Katalysatoren erfolgte in einem Integraldruckreaktor. Der Versuchsreaktor besteht aus einem V2A-Rohr mit 8 mm Innendurchmesser. 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 erfolgte bei einem Druck von 0,6 MPa und einer Katalysatorbelastung von 2000 NI Gas/l Katalysator × h. Die Reaktionstemperatur wurde so eingestellt, daß der Ethenumsatz im konstanten Zustand ca. 12% betrug.

Die Produktanalyse erfolgte durch Gaschromatographie, wobei die Leistungsparameter der Katalysatoren wie folgt berechnet wurden:

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

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

Die folgenden Beispiele charakterisieren die Erfindung:

Beispiel 1 (Katalysator C)

Ein beliebiger handelsüblicher Katalysator, der längere Zeit im großtechnischen Betrieb eingesetzt war, wurde bei Temperaturen von 298 bis 308 K 1 h mit einer 50%igen wäßrigen Essigsäurelösung behandelt. Die Behandlung erfolgte so, daß der Katalysator vollständig mit der Lösung bedeckt war. Nach Abtrennung der überschüssigen Lösung wurde der Katalysator 4 h bei Temperaturen von 353 bis 393 K getrocknet in Luftatmosphäre.

Beispiel 2 (Katalysator D)

Ein handelsüblicher Katalysator, der längere Zeit im großtechnischen Betrieb eingesetzt war, wurde mit einer 25%igen wäßrigen Essigsäurelösung behandelt. Nach Abtrennung der Restlösung vom Katalysator erfolgte die Trocknung bei Temperaturen von 353 bis 393 K in Luftatmosphäre.

Beispiel 3 (Katalysator E)

Ein handelsüblicher Katalysator, der längere Zeit im großtechnischen Betrieb eingesetzt war, wurde mit Wasser behandelt und nach Abtrennung der Restlösung bei Temperaturen von 353 bis 393 K getrocknet in Luftatmosphäre.

Beispiel 4 (Katalysator F)

Ein beliebiger handelsüblicher Katalysator, der längere Zeit im großtechnischen Betrieb eingesetzt war, wurde mit einer Cäsium enthaltenden Methanollösung behandelt. Nach Abtrennung der überschüssigen Lösung wurde der Katalysator 4 h bei Temperaturen von 353 bis 393 K getrocknet in Luftatmosphäre. Der behandelte Katalysator enthält 80 ppm Cäsium.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

In der Tabelle werden der frische handelsübliche Katalysator, der verbrauchte handelsübliche Katalysator und die erfindungsgemäß regenerierten Katalysatoren (C, D, E, F) gegenübergestellt. Bei den Katalysatoren C, D, E und F ist eine höhere Aktivität und Selektivität zu verzeichnen.

Tabelle

Katalysator	Reaktionstemperatur (K)	Umsatz (%)	Selektivität (%)
A	519	12	75,70
B	531	12	69,50
C	511	12	76,50
D	515	12	75,00
E	527	12	72,00
F	523	12	73,50

A = frischer handelsüblicher Katalysator

B = handelsüblicher Katalysator nach längerem Einsatz im großtechnischen Prozeß