



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 055 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 38/60  
B 01 J 23/66  
B 01 J 23/96

DEUTSCHES PATENTAMT

---

(21) DD B 01 J / 242 374 7 (22) 10.08.82 (45) 21.03.91

---

(71) siehe (73)

(72) Geyer, Reinhard, Dipl.-Chem.; Thätner, Richard, Dr. Dipl.-Chem.; Lambrecht, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Ohl, Klaus; Hattwig, Manfred, Dipl.-Chem.; Lunau, Jürgen, Dipl.-Chem.; Weitze, Diethard; Spindler, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.; Nau, Paul-Erich, Dr. Dipl.-Phys.; Mey, Frank, Dr. Dipl.-Ing., DE

(73) Leuna-Werke AG, O - 4220 Leuna 3, DE

(74) siehe (73)

---

(54) Regenerierungsverfahren von Silber-Trägerkatalysatoren für die Ethenoxidsynthese

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Ag-Trägerkatalysatoren. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Regenerierung von Silber-Trägerkatalysatoren für die Ethenoxidsynthese zu entwickeln, das es gestattet, Silber-Trägerkatalysatoren zu regenerieren, die nach den bekannten, herkömmlichen Verfahren nicht mehr regeneriert werden können. Die Aufgabe wurde gelöst, indem der verbrauchte, inaktive und nach den bekannten Regenerierungsverfahren nicht mehr regenerierbare Katalysator mit einer Mischung von Essigsäure und Salpetersäure 0,2 bis 3 h bei einer Temperatur von 298 bis 398 K in überstehender Lösung behandelt wird, so daß 5 bis 30 % des auf dem Katalysator aufgebrachtens Silbers gelöst wird, die Säurelösung anschließend vom Katalysator abgetrennt, der Katalysator mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen und bei 325 bis 425 K getrocknet wird und der so vorbehandelte Katalysator mit einer Silberlactat-Milchsäurelösung, die einen Silbergehalt von 1 bis 20% aufweist, bei Temperaturen von 258 bis 368 K getränkt wird, der Katalysator nach Entfernung der überschüssigen Silberlactat-Milchsäurelösung bei Temperaturen von 573 bis 673 in Luftatmosphäre aktiviert wird und einen Silbergehalt von 5 bis 20% aufweist. Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren regenerierte Katalysator ist für einen erneuten technischen Einsatz geeignet.

## Erfindungsanspruch:

1. Regenerierungsverfahren von Silber-Trägerkatalysatoren für die Ethenoxidsynthese, dadurch gekennzeichnet, daß der verbrauchte, inaktive und nach den bekannten Verfahren nicht mehr regenerierbare Katalysator mit einer wäßrigen Mischung von Essigsäure und Salpetersäure 0,2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 298 bis 398 K in überstehender Lösung behandelt wird, wobei 5 bis 30% des auf dem verbrauchten Katalysator befindlichen Silbers gelöst werden, die Säurelösung anschließend vom Katalysator abgetrennt, der Katalysator mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen und bei 325 bis 425 K getrocknet wird und der so vorbehandelte Katalysator mit einer Silberlactat-Milchsäurelösung, die einen Ag-Gehalt von 1 bis 20 Gew.-% aufweist, bei Temperaturen von 358 bis 368 K getränkt wird, der Katalysator nach Entfernung der überschüssigen Silberlactat-Milchsäurelösung bei Temperaturen von 573 bis 673 K in Luftatmosphäre aktiviert wird und der so erhaltene Katalysator einen Silbergehalt von 5 bis 20% aufweist.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Essigsäure 5 bis 50% und die Konzentration der Salpetersäure 1 bis 5% in der wäßrigen Säuremischung beträgt.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Silber-Trägerkatalysatoren, die bei der Gasphasenoxidation von Ethen zu Ethenoxid im technischen Prozeß mehrere Jahre eingesetzt waren und 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 gewöhnlich Silber-Trägerkatalysatoren verwendet. Die Herstellung von Silber-Trägerkatalysatoren ist seit langem bekannt und in vielen Patentschriften beschrieben. In den letzten Jahren konnte ein bedeutender Fortschritt bei der Herstellung von Silber-Trägerkatalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität sowie ihrer Lebensdauer erzielt werden. Die Verbesserung dieser Katalysatoren wird durch Variation der Herstellungsbedingungen, Einsatz verschiedener Silberkomplexierungsmittel und Zugabe verschiedener Dotierungskomponenten erzielt. Veröffentlichungen der letzten Jahre weisen einen selektivitätsverbessernden Einfluß von Alkalimetall-dotierungen nach. Dabei ist eine Zugabe von Alkalimetallen vor der Tränkung mit der Aktivkomponente, gleichzeitig mit der Aktivkomponente sowie eine Nachlagerung auf dem fertigen Katalysator möglich. (BE-PS 821 439, GB-PS 1413251, DD-PS 133408).

Es ist bekannt, daß im Laufe der Zeit die Katalysatoren im technischen Betrieb an Aktivität und Selektivität verlieren. 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, lang stabile Leistungsparameter zu erhalten. Trotz verbesserter Katalysatoren muß der ermüdete Katalysator nach einigen Jahren durch einen neuen ersetzt werden. Dies bedeutet Produktionsausfall und hohe Kosten. Um die Betriebszeit des Katalysators maximal zu verlängern, wurden umfangreiche Arbeiten hinsichtlich der Verbesserung der Langzeitstabilität des Katalysators durchgeführt. Es wurden Verfahren bekannt, die eine Behandlung des ermüdeten Katalysators mit Alkalimetalllösungen vorschlagen, und damit eine Verbesserung der Aktivität und Selektivität des Katalysators bewirken. In DE-PS 2519599 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem der ermüdete Katalysator mit einer Cäsium enthaltenden Alkanollösung behandelt wird und nach Abtrennung der überschüssigen Lösung im großtechnischen Prozeß wieder wesentlich verbesserte Aktivitäts- und Selektivitätswerte liefert. Eine noch wirksamere Methode wird in der DD-PS 131 841 beschrieben, bei der die Nachbehandlung des verbrauchten Katalysators mit einer Cs und/oder Rb enthaltenden Lösung so erfolgt, daß ein Konzentrationsgefälle je m Festbett – entgegen der Strömungsrichtung der umzusetzenden Gase – erzeugt wird. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Alkanole mit 1–3 C-Atomen verwendet. Nach der Behandlung wird der auf dem Katalysator verbleibende Alkohol unter Einleitung von Stickstoff verdampft. Neben der Behandlung des ermüdeten Katalysators mit Alkalimetalllösungen, wobei Cs bevorzugt wird, sind nach dem jap. PS 80.49147 und 49148 auch die Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba geeignet, wobei die Erdalkalimetalle ebenfalls in vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Alkanolen und/oder C<sub>3-6</sub> aliphatischen Ketonen gelöst werden. Kombinationen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind ebenfalls möglich. (jap. PS 80.49147) und führen zu starken Selektivitätsverbesserungen der Katalysatoren. Zur Verbesserung der Verteilung der Nachlagerungskomponenten Cs, Rb, K auf der Katalysatoroberfläche werden den Lösungen zusätzlich oberflächenaktive Mittel wie Fettalkohole, Nonylphenol mit Ethenoxidanteilen u. a. beigegeben (EU-PS 0014457). Die Einstellung der günstigen Mengen an Alkali- und Erdalkalimetall-dotierungen auf dem Katalysator beziehungsweise der relativ enge Bereich der wirksamen Nachlagerungskomponente 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 kann zu großen Schwierigkeiten im technischen Prozeß führen, da es Bereiche in der Katalysatorschüttung geben wird, welche durch übergroße Aktivität die Totaloxidation zu Kohlendioxid und Wasser fördern und somit im Extremfall zu unkontrollierten Zuständen im Reaktor führen können. Aufgrund dieser undefinierten Zustände in der Katalysatorschicht sowie der damit verbundenen Risiken im praktischen Fahrbetrieb ist es nicht möglich, beliebig oft die

Regenerierung des Katalysators durch Behandlung mit Dotierungslösungen erfolgreich durchzuführen, so daß ein Katalysatorwechsel unumgänglich wird.

Aus dem verbrauchten Katalysator wird gewöhnlich das Silber quantitativ durch Behandlung des Katalysators mit Salpetersäure zurückgewonnen, wobei gerade die gewählten Bedingungen (Säurekonzentration, Behandlungsdauer usw.) eine Wiederverwendung des Trägermaterials nicht zulassen. Die Aufarbeitung der salpetersauren Silberlösungen zu Silberoxid u. a. Verbindungen ist ziemlich aufwendig, da zur Katalysatorneuerstellung Silberverbindungen Verwendung finden, welche nur sehr geringe Verunreinigungen besitzen dürfen. Es ist bisher keinerlei Verfahren bekannt geworden, wo der ausgebaut, ermüdete Katalysator durch milde Löse- und Behandlungsverfahren wieder aktiviert wird und sich unter Reaktionsbedingungen frischer Katalysator verhält, ohne daß eine völlige Neuerstellung unter Verwendung von neuen Trägermaterialien notwendig gewesen wäre.

Es wurde bereits ein Regenerationsverfahren vorgeschlagen, bei dem ein Katalysator, welcher längere Zeit im technischen Prozeß eingesetzt war, mit einer wäßrigen Carbonsäurelösung behandelt wird. Im Ergebnis dieser Behandlung soll der Katalysator eine gesteigerte Aktivität und Selektivität besitzen und sich wieder für den großtechnischen Einsatz eignen. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß durch die Behandlung des gealterten Katalysators mit wäßrigen Carbonsäuren die Dispersität des Silbers im Katalysator unverändert bleibt. Bekanntlich unterliegt das Silber unter Reaktionsbedingungen einer starken Rekristallisation, die im Verlauf von Jahren so stark fortgeschritten ist, daß durch alle bekannten Regenerationsverfahren keine wesentlichen Verbesserungen der Leistungsdaten des Katalysators mehr erreicht werden können. Der bereits beschriebene Regenerationseffekt basiert wahrscheinlich nur auf der Entfernung von Ablagerungen, welche im Reaktionsprozeß auf dem Katalysator abgeschieden worden sind, sowie auf einer möglichen Umverteilung von Dotierungskomponenten im Katalysator. Nachteilig für das Verfahren ist weiterhin, daß die Carbonsäurebehandlung nicht beliebig oft in den Reaktoren wiederholt werden kann, da die gewöhnlich auf die Reaktoranwendung aufgebrauchte Passivierungsschicht beschädigt wird und damit Folge- und Nebenreaktionen im Reaktionsprozeß möglich sind.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Regenerierung von Silber-Trägerkatalysatoren zu entwickeln, das es gestattet, Silber-Trägerkatalysatoren zu regenerieren, die nach bekannten, herkömmlichen Verfahren nicht mehr regeneriert werden können.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Regenerierung von Silber-Trägerkatalysatoren, welche nach den herkömmlichen Verfahren nicht mehr regeneriert werden können, zu entwickeln. Die Aufgabe wird gelöst, indem der verbrauchte, inaktive und nach den bekannten Verfahren nicht mehr regenerierbare Silber-Trägerkatalysator mit einer Säuremischung von Essigsäure und Salpetersäure 0,2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 298 bis 398 K in überstehender Lösung behandelt wird, wobei 5 bis 30% des auf dem verbrauchten Katalysator befindlichen Silbers gelöst werden, die Säurelösung anschließend vom Katalysator abgetrennt, der Katalysator mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen und bei 325 bis 425 K getrocknet wird und der so vorbehandelte Katalysator mit einer Silberlactat-Milchsäurelösung, die einen Gehalt von 1 bis 20 Gew.-% Silber hat, bei Temperaturen von 358 bis 368 K getränkt wird, der Katalysator nach Entfernung der überschüssigen Silberlactat-Milchsäurelösung bei Temperaturen von 573 bis 673 K in Luftatmosphäre zersetzt wird und der so erhaltene Katalysator einen Silbergehalt von 5 bis 20 Gew.-% aufweist. Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Einhaltung des Konzentrationsverhältnisses von Essigsäure und Salpetersäure in der Säuremischung in Abhängigkeit von dem Silbergehalt im Katalysator.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß gerade völlig inaktive, nach herkömmlichen Verfahren nicht mehr regenerierbare und zur Ethenoxidproduktion nicht mehr geeignete Silberträgerkatalysatoren durch das erfindungsgemäße Verfahren regeneriert und im technischen Prozeß wieder eingesetzt werden können. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die Vermeidung von umfangreichen Auf- und Umarbeiten des Silbers aus dem verbrauchten Katalysator sowie einer völligen Neuerstellung des Katalysators bei einer notwendigen Verwendung von frischen Trägermaterialien, da nach den üblichen Säurebehandlungen zur Rückgewinnung des Silbers aus verbrauchtem Katalysator das Trägermaterial nicht zur Katalysatorneuerstellung geeignet ist.

Die katalytische Prüfung der Versuchskatalysatoren wurde in einem Integraldruckreaktor mit elektrischer Beheizung bei Belastungen von  $2500 \text{ vvh}^{-1}$  und Reaktionsdrücken von 0,6 MPa durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde so gewählt, daß sich im stationären Fahrregime ein Gesamtumsatz des Ethens von ca. 10 bis 11% einstellt. Das Versuchsgas hatte eine Zusammensetzung von 15 Vol.-% Ethen, 7 Vol.-% Sauerstoff und Rest Stickstoff. Zur Stabilisierung der Selektivität wurde dem Versuchsgas ein Reaktionsinhibitor 1,2-Dichlorethan mit einer konstanten Menge von 1 ppm beigegeben. Die Produktanalyse erfolgte durch Gaschromatographie.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1 (erfindungsgemäß Katalysator B)

350 g eines Silber-Trägerkatalysators, welcher 15 Gew.-% Silber enthält und 3 Jahre im technischen Einsatz war und durch bekannte Verfahren nicht mehr regeneriert werden konnte, wurden mit 700 ml einer wäßrigen Säuremischung, welche sich aus 50% Essigsäure, 1% Salpetersäure und 49% Wasser zusammensetzte, bei Temperaturen von 298 bis 308 K behandelt. Nach der Abtrennung der überschüssigen Lösung, dem Waschen und Trocknen enthielt der erhaltene Katalysator noch 13,3% Silber. Der behandelte und getrocknete Katalysator wurde mit einer wäßrigen Silberlactatlösung getränkt, welche durch Lösen von Silberoxid in Milchsäure unter Zugabe von Bariumacetat hergestellt wurde und die eine Ag-Konzentration von 8,8 Ag hatte. Nach der Tränkung, Trocknung und Aktivierung enthielt der Katalysator 14,9 Ag und 1690 ppm Ba.

**Beispiel 2 (erfindungsgemäß Katalysator C)**

Der im Beispiel 1 beschriebene Katalysator wurde mit einer wäßrigen Säuremischung, welche sich aus 5% Essigsäure, 5% Salpetersäure und 90% Wasser zusammensetzte, unter den genannten Bedingungen getränkt und getrocknet. Die Tränkung des behandelten Katalysators erfolgte mit einer Silberlactatlösung, welche eine Konzentration an Ag von 10,5% hatte. Nach der Lösungsbehandlung enthielt der Katalysator noch 11,6% Ag; im Endkatalysator waren 15,0% Ag und 1700 ppm Ba enthalten.

**Beispiel 3 (Vergleichskatalysator D)**

Der im Beispiel 1 beschriebene Katalysator wurde mit einer 50%igen Essigsäurelösung behandelt. Die weiteren Verfahrensstufen entsprechend denen in den Beispielen 1 bis 3. Da nach der Säurebehandlung nur minimale Mengen an Silber gelöst wurden, erfolgte keine Nachtränkung. Der Katalysator enthielt 15% Ag und 1650 ppm Ba.

**Beispiel 4 (Vergleichskatalysator E)**

350 g eines Silber-Trägerkatalysators, welcher 3 Jahre im technischen Einsatz war und mit einer Cs enthaltenden Alkanollösung regeneriert wurde, wurden nach dem erneuten Abklingen der Aktivität und Selektivität nochmals mit einer Cs enthaltenden Alkanollösung behandelt. Nach Abtrennung der überschüssigen Lösung erfolgt die Trocknung des Katalysators 5 Stunden bei Temperaturen von 403 bis 423 K in Luftatmosphäre.

Der behandelte Katalysator enthält ca. 120 ppm Cs bezogen auf den Gesamtkatalysator.

Die Ergebnisse der Tabellen 1 und 2 zeigen, daß die erfindungsgemäß regenerierten Katalysatoren eine wesentlich höhere Aktivität und Selektivität besitzen als die nach bekannten Verfahren regenerierten. Außerdem zeigt die Tabelle 2, daß die Katalysatoren B und C nach der Temperatur bei 793 K eine weitaus geringere Aktivitäts- und Selektivitätsabnahme ausweisen als die nach herkömmlichen Verfahren behandelten Katalysatoren.

Die Vorteile konnten auch durch elektronenmikroskopische Untersuchungen der Katalysatoren bestätigt werden. Der Katalysator C weist eine geringere Selektivität aus, was möglicherweise auf den geringen Anteil an Essigsäure im Säuregemisch zurückzuführen ist. Die erfindungsgemäß regenerierten Katalysatoren zeichnen sich weiterhin durch eine erhöhte Lebensdauer aus.

**Tabelle 1**

Katalysator	Ag-Gehalt vor Säure-		Ag-Gehalt nach Säure-		Ag-Gehalt nach	
	behandlung		behandlung		Lactat Milchsäure-	
	%		%		tränkung	
	%		%		%	
verbraucher						
Katalysator						
B (erf.gem.)	15,0		-		-	
C (erf.gem.)	15,0		13,3		14,9	
D (Vergl.)	15,0		11,6		15,0	
E (Vergl.)	15,0		15,0		-	
	15,0		-		-	
Katalysator	Reaktions-		Selektivität		Umsatz	
	temperatur		%		%	
	K		%		%	
verbraucher						
Katalysator	541	541	70,0	68,0	10-11	10
B (erf.gem.)	518	541	76,0	74,5	10-11	13,5
C (erf.gem.)	513	540	74,6	73,5	10-11	14,2
D (Vergl.)	534	541	74,0	72,0	10-11	11,7
E (Vergl.)	538	540	72,0	72,0	10-11	11,0

**Tabelle 2**

Katalysator	Stabilitätstest	Reaktionstemperatur		Selektivität	Umsatz
		K			
		K		%	%
verbraucher	4 h 793 K in	564		67,0	10-11
Katalysator	Luftatmosphäre				
B (erf.gem.)	Luftatmosphäre	546		74,5	10-11
C (erf.gem.)	Luftatmosphäre	543		72,0	10-11
D (Vergl.)	Luftatmosphäre	554		71,0	10-11
E (Vergl.)	Luftatmosphäre	559		71,0	10-11