



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 820 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
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 23/76

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 J / 336 362 0	(22)	27. 12. 89	(44)	13. 06. 91
(71)	siehe (73)				
(72)	Wittke, Harald, Dipl.-Ing.; Poppe, Bernd, Dipl.-Chem.; Weber, Klaus, Dr. Dipl.-Ing.; Birke, Peter, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Haftendorn, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Meye, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Graßhoff, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem.; Kögler, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Günschel, Holger, Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna 3, DE				
(54)	Verfahren zur Aufarbeitung desaktivierter Kupferkatalysatoren				

(55) Kupferkatalysatoren; Verfahren; Aufarbeitung; Stickoxide; Oxidationskatalysatoren; Nachverbrennung; Rückgewinnung; Salpetersäure

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung desaktivierter Kupferkatalysatoren mit einer nahezu vollständigen stoffwirtschaftlichen Nutzung der anfallenden Produkte. Erreicht wird dies durch Lösen der desaktivierten Kupferkatalysatoren technischer Körnung in Salpetersäure, wobei der Löseansatz nach einer vorgegebenen Temperatur-Zeit-Funktion auf Siedetemperatur aufgeheizt wird und anschließend bei Siedetemperatur verbleibt. Der ungelöste Rückstand kann als Katalysator eingesetzt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Aufarbeitung desaktivierter Kupferkatalysatoren, die neben Kupfer noch Zink, Aluminium und gegebenenfalls auch Chromium enthalten, durch Lösen in Salpetersäure, **gekennzeichnet dadurch**, daß der unzerkleinerte desaktivierte Katalysator technischer Körnung bei Temperaturen von 293 bis 323 K und einem Feststoff/ HNO_3 -Verhältnis von 1 zu 1,3 bis 1 zu 2,3 Masseteilen unter Rühren in einer Salpetersäure, die 0,15 bis 0,45 kg HNO_3 je kg Säure enthält, eingebracht wird und der Lösungsansatz nach der Beziehung

$$T = T_0 + (1,035 \cdot T_s - T_0) \cdot \frac{1998}{t^2} + R,$$

wobei

T	die Temperatur des Lösungsansatzes zum Zeitpunkt t	[K]
T_0	die Anfangstemperatur des Lösungsansatzes	[K]
T_s	die Siedetemperatur des Lösungsansatzes	[K]
t	die Aufheizzeit des Lösungsansatzes	[min]
R	der Koeffizient für den zulässigen Regelbereich ($-5 \leq R \leq +5$)	

sind, auf Siedetemperatur aufgeheizt und 5 bis 15 Stunden bei Siedetemperatur belassen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Salpetersäure, die 0,15 bis 0,25 kg HNO_3 je kg Säure enthält, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß beim Rühren eine Mischintensität, die einer Reynoldszahl von $\text{Re} = 10^5$ bis 10^7 entspricht, eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei einem Restsäuregehalt von 28 bis 10 kg HNO_3 je m^3 Lösung die Verweilzeit bei Siedetemperatur beendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von desaktivierten Kupferkatalysatoren, die neben Kupfer noch Zink, Aluminium und gegebenenfalls auch Chromium enthalten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Kupferkatalysator, die außerdem noch Zink, Aluminium und gegebenenfalls Chromium enthalten, werden industriell in großem Umfang für die Kohlenmonoxid-Konvertierung oder zur Methanolsynthese eingesetzt. Nach einer längeren Betriebszeit sind sie nicht regenerierbar desaktiviert und müssen deshalb ausgewechselt werden. Das ausgebaute Katalysatormaterial wird im allgemeinen zur Verhüttung abgegeben. Es sind aber auch Verfahren bekannt, die die Rückgewinnung des Kupfers für den Wiedereinsatz bei der Katalysatorproduktion zum Ziel haben. Die wichtigsten Verfahren zur Aufarbeitung desaktivierter Kupferkatalysatoren sind das Auslaugen mit wässrigen Lösungen von Ammoniumsalzen (US-PS 3647432, GB-PS 1178004 oder DE-OS 2319361) sowie das Lösen in verdünnter Salpetersäure (US-PS 4600704, DD-PS 254396, DD-PS 154197, DE-OS 2319361). In den Verfahren nach DE-OS 2319361 und US-PS 4600704 wird zunächst eine thermische bzw. hydrothermale Vorbehandlung des Katalysatormaterials zwecks Überführung der neben Kupfer weiterhin vorhandenen Oxide zweiwertiger Metalle in praktisch unlösliche Spinelle durchgeführt und nach Zusatz von Salpetersäure etwa 90% des Kupfers durch einen Löseprozeß bei Raumtemperatur zurückgewonnen.

Nach DD-PS 254396 erfolgt die Rückgewinnung des Kupfers aus verbrauchten Katalysatoren, die vornehmlich aus Oxiden des Kupfers, Zinks, Magnesiums und des Aluminiums bestehen dadurch, daß der verbrauchte Katalysator auf eine Korngröße von $< 0,05 \text{ mm}$ vermahlen und danach unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen von 473 bis 573 K die enthaltenen Metalloxide mit Ausnahme des Kupferoxides durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salpetersäure bei Raumtemperatur selektiv gelöst wird.

Der wesentliche Nachteil dieser Verfahren besteht zum einen im zusätzlichen Aufwand für die Verarbeitung der desaktivierten Katalysatoren und zum anderen im erheblichen Verlust an Wertstoffen, die außerdem als nicht mehr verwertbares Abprodukt die Umwelt belasten. Ferner gelingt es diesen Verfahren nicht, einen für die Abgasreinigung sehr ungünstigen stoßartigen Anfall von Stickoxiden zu verhindern.

Um die Lösegeschwindigkeit und den Stickoxidanfall etwas zu vergleichmäßigen, erfolgt nach DD-PS 154197 die Aufarbeitung der desaktivierten Kupferkatalysatoren durch portionsweises Lösen in 50%iger Salpetersäure. Nach dem Beschicken des Reaktionsapparates mit der ersten Charge Altkatalysator wird das Gemisch auf Siedetemperatur erhitzt, anschließend auf 305 K

abgekühlt und die nächste Charge Altkatalysator zugegeben. Dieser Prozeß des alternierenden Beschickens, Aufheizens und Abkühlens ist beendet, wenn die Metallnitratlösung einen Restgehalt an freier Salpetersäure von 30–50 kg/m³ aufweist. Bei diesem Verfahren geht das im Altkatalysator vorhandene Kupfer zwar nahezu vollständig in Lösung, der dafür erforderliche Steuerungsaufwand und erhebliche Energiebedarf sind jedoch ein gravierender Nachteil dieses Verfahrens. Er wird aber bewußt in Kauf genommen, um einerseits die gewünschte Löslichkeitsrate des Kupfers zu erreichen und andererseits die Stoßemission an Stickoxiden in Grenzen halten zu können.

Aufgrund der ständig steigenden Anforderungen an den Umweltschutz ist die Belastung der Atmosphäre mit Stickoxiden nur bis zu einem höchstzulässigen Grenzwert möglich. Daher ist bei modernen Verfahren zur Aufarbeitung von deaktivierten Kupferkatalysatoren die Kopplung mit einem Verfahren zur Aufarbeitung von Stickoxiden erforderlich. Voraussetzung für die Wirksamkeit dieser Verfahren ist ein annähernd zeitlich konstanter Anfall der aufzuarbeitenden Stickoxide, die von den bekannten Verfahren zur Aufarbeitung deaktivierter Kupferkatalysatoren jedoch nicht erfüllt werden. Weiterhin sollte im Interesse eines möglichst geringen Aufwandes an Investitions- und Betriebskosten die Menge an Stickoxiden gering sein.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufarbeitung deaktivierter Kupferkatalysatoren, die neben Kupfer noch Zink, Aluminium und gegebenenfalls Chromium enthalten, das eine hohe Effektivität gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Aufarbeitung von deaktivierten Kupferkatalysatoren zu schaffen, welches eine nahezu vollständige stoffwirtschaftliche Nutzung der gewonnenen Abprodukte bei geringer Belastung der Umwelt mit Schadstoffen ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Aufarbeitung deaktivierter Kupferkatalysatoren, die neben Kupfer noch Zink, Aluminium und gegebenenfalls Chromium enthalten können, durch Lösen in Salpetersäure erfindungsgemäß gelöst, indem der unzerkleinerte desaktivierte Katalysator technischer Körnung bei einem Feststoff/HNO₃-Verhältnis von 1 zu 1,3 bis 1 zu 2,0 unter Rühren in Salpetersäure, die 0,15 bis 0,45 kg HNO₃ je kg Säure enthält, eingebracht wird und der Löseansatz von einer Anfangstemperatur von 293 bis 323 K nach der Beziehung

$$T = T_0 + (1,035 \cdot T_s - T_0) e^{-\frac{1998}{t^2} + R},$$

wobei

T	die Temperatur des Löseansatzes zum Zeitpunkt t	[K]
T ₀	die Anfangstemperatur des Löseansatzes	[K]
T _s	die Siedetemperatur des Löseansatzes	[K]
t	die Aufheizzeit des Löseansatzes	[min]
R	der Koeffizient für den zulässigen Regelbereich (–5 ≤ R ≤ +5)	

sind, auf Siedetemperatur aufgeheizt und 5–15 Stunden bei Siedetemperatur belassen wird.

Zu den bevorzugten Parametern gehört

- der Einsatz einer Salpetersäure, die 0,15 bis 0,25 kg HNO₃ je kg Säure enthält,
- eine Mischintensität beim Rühren, die einer Reynoldszahl Re = 10⁵ bis 10⁷ entspricht,
- der Abbruch des Lösevorganges bei einem Restsäuregehalt von 28 bis 10 kg HNO₃ je m³ Lösung.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Lösung bestehen darin, daß

- desaktivierte Katalysatoren ohne Vorbehandlung eingesetzt werden,
- die gewonnene Lösung, gegebenenfalls nach Ergänzung der Aktivkomponenten, direkt als Fälllösung für Frischkatalysatoren verwendet wird,
- die Bildung der Stickoxide weitgehend kontinuierlich erfolgt, so daß sich deren Entfernung aus dem Abgas, z. B. durch Rückgewinnung zu Salpetersäure, ökonomisch vorteilhaft gestalten läßt und die Gefahr unzulässiger Stickoxid-Emissionen in die Atmosphäre, die bei einem heftigen, stoßweisen Anfall gegeben ist, beseitigt wird und
- der unlösliche Rückstand nach Abtrennung der Flüssigphase und Entfernen der noch enthaltenen Salpetersäure nach dem Trocknen bei 393 K und Glühen bei 723 K sowie nach Zusatz von Tablettierungshilfsmitteln zu Tabletten verformt und als Katalysator für die katalytische Nachverbrennung eingesetzt werden kann.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde in drei Varianten untersucht:

Variante 1 – Aufarbeitung von deaktiviertem Tieftemperaturkonvertierungs-Katalysator (TTK) zu aktivem TTK

Variante 2 – Aufarbeitung von deaktiviertem Niederdruckmethanolsynthese-Katalysator (NDMS) zu aktivem TTK

Variante 3 – Aufarbeitung eines Gemisches aus 50 Ma.-% deaktiviertem TTK und 50 Ma.-% deaktiviertem NDMS zu aktivem TTK

Dabei bedeuten, wie auch im folgenden:

Ma.-% – Massenanteile in %,

Vol.-% – Volumenanteile in %.

Die zur Aufarbeitung verwendeten desaktivierten Katalysatoren wiesen folgende charakteristischen Kennwerte auf:

Kennziffer	Dimension	Zahlenwert	
		TTK	NDMS
Schüttdichte	kg/m ³	1 320	1 340
Abmessung der Formlinge ¹⁾	mm	6 · 0,5 – 4,5	6 · 0,5 – 3,5
Glührückstand bei 1 073 K	Ma.-%	85,6	90,5
Anteil der Metalloxide im Glührückstand			
CuO	Ma.-%	39,5	65,2
ZnO	Ma.-%	44,2	22,1
Al ₂ O ₃	Ma.-%	10,1	11,0
Cr ₂ O ₃	Ma.-%	6,3	–
Verunreinigungen			
Chlorid	Ma.-%	0,01	0,006
Schwefel	Ma.-%	0,0003	1,66

1 Durchmesser · Stranglänge

Die Aufarbeitung der desaktivierten Katalysatoren erfolgte in einem Rührbehälter mit einem Fassungsvermögen von 0,035 m³. Die erforderliche Menge an verdünnter Salpetersäure wurde vorgelegt und danach die entsprechende Menge an aufzuarbeitendem Katalysator zugegeben. Die Abmessungen der Katalysatorformlinge entsprachen der Originalgröße des Katalysatorausbaues. Das Gemisch wurde unter ständigem Rühren erfindungsgemäß auf Siedetemperatur gebracht und anschließend bei dieser Temperatur gehalten.

Nach Abkühlen der Suspension und Abtrennung des Feststoffanteiles erfolgte zwecks Herstellung einer salpetersauren Nitratlösung mit der geforderten Zusammensetzung auf Basis Kupfernitratgehalt die Zumischung von Aluminiumnitratlösung, die ein spezifisches Gewicht von 1 343 kg/m³ und einen Gehalt an Al(NO₃)₃ von 430 kg/m³ aufwies, sowie die Zugabe von Zinkoxid und eines Gemisches von Kaliumbichromat und Zucker.

Die derart erzeugte Metallnitratlösung wurde in bekannter Weise ohne zusätzliche Behandlung direkt mit Natronlauge verfällt und anschließend in einer Filterpresse das nitratreie Fällprodukt gewonnen. Nach Trocknen und Glühen des Filterkuchens bei 673 K wurden 2 % Graphit (bezogen auf die Feststoffmasse nach dem Glühen) zugesetzt und danach Formlinge mit den Abmessungen 5 × 5 mm (Durchmesser × Länge) hergestellt.

Die Ausprüfung erfolgte nach zwei Methoden.

1. Aktivität unter Normaldruck mit den Bedingungen (Leuna-Vorschrift ASI FOBW – NO 7):

Druck	0,1	MPa
Temperatur	463–523	K
Kontaktbelastung	1 000	v/vh
Zusammensetzung des Testgases:		
Argon	85	Vol.-%
Kohlenmonoxid	15	Vol.-%
Wasser	entsprechend Sättigungszustand bei 288 K	

2. Alterungstest mit den Bedingungen (Leuna-Standard Nr. 847):

Druck	3	MPa
Temperatur/Zeit	503	K/5 h
	673	K/24 h
	503	K/8 h
Kontaktbelastung	1 250	v/vh
Zusammensetzung des Testgases:		
Wasserstoff	66	Vol.-%
Kohlenmonoxid	30	Vol.-%
Inerte	4	Vol.-%

Das Versuchsmuster entspricht den Anforderungen, wenn

1. der CO-Gehalt des Gases am Ausgang des Reaktors nahezu dem theoretischen Gleichgewicht entspricht und

2. die Katalysatorprobe auch nach der künstlichen Alterung ihre Anfangsaktivität aufweist.

Der bei der Variante 1 von der Metallnitratlösung abgefilterte Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und danach bei 393 K getrocknet sowie bei 723 K gegläht. Das geglähte Produkt wurde anschließend gemahlen, mit 3 % Graphit versetzt und zu 5 × 5 mm-Tabletten verformt.

Die katalytische Testung mit 0,3 Vol.-% n-Heptan in Luft bei einer Volumenbelastung von 10 000 m³ i. N./m³ × h ergab eine Zündtemperatur von 508 K sowie eine Reaktionstemperatur von 588 K für einen 50%igen Umsatz und 698 K für einen 90%igen Umsatz.

Die bei der Aufarbeitung der desaktivierten Katalysatoren eingestellten Parameter sind in Tabelle 1, die beim Lösevorgang erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 2 und die charakteristischen Kennwerte des erzeugten aktiven TTK in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 1: Parametereinstellung bei der Aufarbeitung der desaktivierten Katalysatoren

Parameter	Dim.	Zahlenwert		
		Variante 1	Variante 2	Variante 3
Druck	MPa	0,1	0,1	0,1
Anfangstemp.	K	293	323	298
Endtemperatur	K	377	376	386
Katalysatormenge	kg	3,64	1,45	5,00
Mengenverhältnis Katalysator/HNO ₃	kg/kg	1:1,37	1:2,76	1:2,10
Salpetersäurekonzentration	Ma.-%	20	15	45
Aufheizzeit	h	2	2	2
Reaktionszeit bei Siedetemp.	h	10	15	5
Re-Zahl	–	$(2,1-9,8) \times 10^6$	$(1,3-4,6) \times 10^5$	$7,7 \times 10^5 - 2,0 \times 10^6$
Zugabe an Al(NO ₃) ₃ -Lösung	kg	2,899	1,519	4,609
Kaliumbichromat	kg	0,246	0,248	0,597
Zucker	kg	0,054	0,054	1,130
Zinkoxid	kg	0,218	0,623	1,224

Tabelle 2: Ergebnisse beim Lösevorgang

Tabelle 2.1.: Zusammenhang zwischen Stickoxidmenge V_o in 10^{-3} m^3 i. N. und Temperatur im Aufheizzeitraum (T_E in K: Endtemperatur des Zeitraumes)

Zeitraum [min]	Variante 1		Variante 2		Variante 3	
	T_E	V_o	T_E	V_o	T_E	V_o
0– 20	295	4,5	325	4,5	299	30,8
20– 40	321	4,2	342	4,1	327	30,5
40– 60	350	4,3	361	3,9	355	29,7
60– 80	362	4,7	369	4,0	373	29,5
80–100	373	4,2	374	4,1	381	30,2
100–120	377	4,2	376	3,8	386	29,3

Tabelle 2.2.: Charakteristik der gewonnenen Metallnitratlösungen und des unlöslichen Rückstandes

		Zahlenwert		
Kennziffer	Dim.	Variante 1	Variante 2	Variante 3
Metallnitratlösung:				
Dichte bei 20°C	kg/m³	1,28	1,17	1,38
Gesamtmenge	kg	31,013	30,174	33,265
Gehalt an Cu(NO ₃) ₂	kg/m³	112	74	215
Zn(NO ₃) ₂	kg/m³	123	81	235
Al(NO ₃) ₃	kg/m³	52	34	100
Cr(NO ₃) ₃	kg/m³	24	16	45
freier HNO ₃	kg/m³	10	15	28
Chlorid	Ma.-%	0,0005	0,0003	0,0004
Schwefel	Ma.-%	Spuren	0,05	0,08
unlöslicher Rückstand:				
Gesamtmenge	kg	0,800	0,158	0,821
Gehalt an CuO	Ma.-%	9,5	39,1	19,3
ZnO	Ma.-%	40,9	13,5	31,8
Al ₂ O ₃	Ma.-%	31,3	47,4	36,6
Cr ₂ O ₃	Ma.-%	18,3	–	12,3

Tabelle 3: Charakteristik des hergestellten aktiven TTK im Vergleich zu industriell nach bekannten Verfahren hergestelltem TTK

Kennziffer	Dim.	Zahlenwert			
		Variante 1	Variante 2	Variante 3	Vergl.-Produkt
Schüttdichte	kg/m ³	1 470	1 450	1 485	1 300
Glührückstand bei 1 073 K	Ma.-%	95,3	95,5	95,8	95
Anteil der Metalloxide im Glührückstand:					
CuO	Ma.-%	39,2	38,7	38,3	38
ZnO	Ma.-%	42,2	42,9	43,1	42
Al ₂ O ₃	Ma.-%	10,2	10,5	10,4	10
Cr ₂ O ₃	Ma.-%	6,4	6,1	6,2	6
Aktivität nach Methode 1:					
CO-Gehalt im Konvertierungsgas bei					
523 K	Vol.-%	0,3	0,15	0,15	0,2
519 K	Vol.-%	0,3	0,15	0,15	0,3
498 K	Vol.-%	0,3	0,15	0,2	0,3
483 K	Vol.-%	0,4	0,3	0,3	0,45
473 K	Vol.-%	0,65	0,3	0,35	0,5
463 K	Vol.-%	0,95	0,4	0,4	0,6

Ausprüfungsergebnisse nach Methode 2 (Alterungstest):

Variante	Temperatur [K]	CO-Gehalt im Abgas [Vol.-%]	
		Gleichgewicht	Meßwert
1	503	0,16	0,17
	673	1,6	1,7
	503	0,16	0,17
2	503	0,15	0,16
	673	1,5	1,6
	503	0,15	0,16
3	503	0,18	0,20
	673	1,7	1,9
	503	0,18	0,20

Das Beispiel zeigt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren

- aus desaktiviertem Katalysatormaterial der Tieftemperaturkonvertierung von CO sowie der Niederdruckmethanolsynthese hochaktiver TTK hergestellt werden kann, dessen katalytische Aktivität dem nach bekannten Verfahren produzierten TTK entspricht,
- der beim Lösen der desaktivierten Katalysatoren verbleibende Rückstand als Oxidationskatalysator geeignet ist,
- mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der NO_x-Anfall nur ±10% vom Mittelwert abweicht und damit eine Aufarbeitung mit bekannten Verfahren problemlos ist,
- sich beim Einsatz von Salpetersäure mit einer Konzentration von 15–20 Ma.-% gegenüber 45 Ma.-% der spezifische NO_x-Anfall um 67% verringert.