

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT
- Übergreifende Fragen des Umweltschutzes -

Forschungsbericht 299 93 301
UBA-FB 000139



Rohstoffeinsparung durch Kreislaufführung von verbrauchten Katalysatoren aus der chemischen Industrie

von

Privatdozent Dr. Ing. Ali Hassan

Technische Universität Berlin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von DM 15,-- (7,67 Euro)
durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet III 2.3
Dr. Steffi Richter

Berlin, März 2001

Berichtkennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichtes Rohstoffeinsparung durch Kreislaufführung von verbrauchten Katalysatoren aus der chemischen Produktion		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Hassan, Ali		8. Abschlußdatum 24.11.2000
		9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution Priv.-Doz. Dr.-Ing. Ali Hassan Elberfelder Str. 13 10555 Berlin		10. UFOPLAN-Nr. 299 93 301
		11. Seitenzahl XVII, 128
		12. Literaturangaben 175
7. Fördernde Institution (Name, Abschrift) Umweltbundesamt, Postfach 330022, 14191 Berlin		13. Tabellen und Diagramme 102 Tabellen
		Abbildungen 1 Abbildung
14. Zusätzliche Angaben		
<p>15. Kurzfassung</p> <p>Katalysatoren spielen eine entscheidende Rolle in der chemischen Industrie. Sie müssen nach einer begrenzten Lebensdauer ersetzt werden. Die verbrauchten Katalysatoren werden wieder aufbereitet oder entsorgt.</p> <p>Die vorliegende Untersuchung hat zum Ziel, eine Bestandsaufnahme der Industriekatalysatoren in Deutschland zu erstellen. Die Datenakquisition beruht auf veröffentlichten Daten und eigenen Recherchen. In einem ersten Schritt werden die Katalysatoren nach verschiedenen Kriterien klassifiziert. Die relevanten katalytischen Prozesse werden dann mit den zugehörigen Katalysatoren identifiziert. Anschließend werden der Verbrauch und der Verbleib einer Reihe von Katalysatoren ermittelt. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung sind:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Der jährliche Katalysatorverbrauch wird (ohne die Mineralsäurekatalysatoren) auf ca. 39 000 t/a geschätzt. Dieser setzt sich folgendermaßen zusammen: in der Erdölverarbeitung ca. 12 000 t/a (80% davon Zeolithe), in der chemischen Industrie ca. 15 000 t/a, in der Polymerindustrie ca. 3000 t/a und in den Umweltprozessen ca. 9 000 t/a. • Die Edelmetallkatalysatoren haben einen Anteil am Wert aller Katalysatoren von etwa 40%. Ihre Menge liegt jedoch bei weniger als 3%. Die Edelmetalle werden regelmäßig zurückgewonnen. Das Trägermaterial wird verwertet oder entsorgt. • Die Nichtedelmetallkatalysatoren stehen mit ca. 20 000 t/a mengenmäßig an erster Stelle. Sie werden nur teilweise wieder aufbereitet. Für eine Entscheidung sind wirtschaftliche Kriterien maßgeblich, wie z.B. Metallpreis, Metallgehalt, Verunreinigungen usw. Einige Metalle werden oft zurückgewonnen, wie z.B. Ni, Cr, Mo, Co, und Cu. Das Trägermaterial wird analog zu den Edelmetallkatalysatoren behandelt. • Der Verbrauch von Zeolithen und von anderen Säure-Basen-Katalysatoren liegt bei ca. 11 000 t/a. Sie werden als verbrauchte Katalysatoren zum größten Teil in Zementwerken verwertet. • Die Menge an Mineralsäurekatalysatoren liegt bei ca. 17 000 t/a. Sie werden in der Regel wieder aufbereitet. <p>Der Anteil der wieder aufbereiteten Nichtedelmetallkatalysatoren kann noch gesteigert werden. Neben den wirtschaftlichen Kriterien sollten dabei ökologische Ziele zu Grunde gelegt werden.</p>		
<p>16. Schlagwörter</p> <p>Katalytische Prozesse, Katalysatoren, verbrauchte Katalysatoren, Verbrauch von Katalysatoren, Verbleib von Katalysatoren, Edelmetallkatalysatoren, Nichtedelmetallkatalysatoren, Zeolithe, Mineralsäurekatalysatoren, Erdölverarbeitung, chemische Industrie, Polymere, Umweltprozesse, Regenerierung von Katalysatoren, Wiederaufbereitung von Katalysatoren</p>		
18. Preis	19.	20.

Berichtkennblatt

Report No.		
Report Title Saving of raw materials through recycling of spent catalysts in the chemical production		
Author(s), Family Name(s), First Name(s) Hassan, Ali	Report Date 24.11.2000	
	Publication Date	
Performing Organisation Priv.-Doz. Dr.-Ing. Ali Hassan Elberfelder Str. 13 10555 Berlin	UFOPLAN-Ref-No. 299 93 301	
	No of pages XVII, 128	
	No of references 175	
Sponsoring agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Postfach 330022, 14191 Berlin	No of tables and diagrams 102 tables	
	No of figures 1 figure	
Supplementary Notes		
<p>Abstract</p> <p>Catalysts play an important role in the chemical industry. After a limited life time, they have to be replaced. The spent catalyst are reclaimed or disposed. The present report aims to give a review of the industrial catalysts in Germany. The data acquisition is based on published data and own investigations. In a first step, the catalysts are classified according to different criteria. The relevant chemical processes are then identified with the belonging catalysts. Afterwards, the consumption and the remain are determined for a number of catalysts. The main results of this investigation are as follows:</p> <ul style="list-style-type: none"> • The annual consumption of catalysts (without mineral acid catalysts) is estimated to be about 39 000 t/a. It is composed of 12 000 t/a in the oil processing industry (80% are zeolites), ca. 15 000 t/a in the chemical industry, ca. 3000 t/a in the plastic industry and ca. 9 000 t/a in the environmental processes. • The precious metal catalysts have a value rate of around 40%. Their quantity is however less than 3%. The precious metal catalysts are regularly reclaimed. The support material is utilized or disposed. • The non precious metal catalysts are quantitative in the first place with around 20 000 t/a. They are reclaimed only partially. For a decision, economical criteria are decisive, such as the price of the metal, the content of the metal, the impurities, etc. Some of these metals are often reclaimed, such as Ni, Cr, Mo, Co, and Cu. The support material is treated analog to that of the precious metal catalysts. • The consumption of zeolites and other acid and base catalysts is estimated to be around 11 000 t/a. They are utilized as spent catalysts in cement plants. • The quantity of mineral acids is around 17 000 t/a. They are normally regenerated. <p>The quote of reclaimed industrial catalysts can be increased. In addition to the economical objectives, ecological objectives should be thereby integrated.</p> <p>Keywords</p> <p>Catalytic processes, catalysts, spent catalysts, consumption of catalysts, remain of catalysts, precious metal catalysts, non precious metal catalysts, Zeolites, mineral acid catalysts, oil processing, chemical industry, polymers, environmental processes, regeneration of catalysts, reclamation of spent catalysts</p>		
Price		

Zusammenfassung

Technische Katalysatoren spielen eine entscheidende Rolle in der chemischen Industrie. Da sie eine begrenzte Lebensdauer (Standzeit) haben, müssen sie nach einer gewissen Zeit ersetzt werden. Die verbrauchten Katalysatoren werden wieder aufbereitet oder entsorgt.

Die vorliegende Untersuchung hat zum Ziel, eine Bestandsaufnahme der Industriekatalysatoren in Deutschland zu erstellen. Dazu gehören:

- die Identifizierung der eingesetzten Katalysatoren sowie
- die Bestimmung ihres Verbrauchs und Verbleibs.

Die Untersuchung ist auf die katalytischen Prozesse zur Herstellung von Grund- und Industriechemikalien und die relevanten katalytischen Umweltprozesse beschränkt. Die genannten Prozesse zeichnen sich durch den Einsatz größerer Mengen an Katalysatoren aus.

Die Datenakquisition beruht auf veröffentlichten Daten aus der Fachliteratur sowie auf Informationen der Anwender, Hersteller und Entsorger von Katalysatoren und ihren Verbänden.

In einem ersten Schritt werden die Katalysatoren nach verschiedenen, für die Untersuchung relevanten Kriterien klassifiziert. Dazu gehören die Katalyseart, die stoffliche Zusammensetzung, die Einsatzgebiete, der Aufbau der Katalysatoren und die Reaktionsart.

In einem zweiten Schritt werden die für die Untersuchung relevanten katalytischen Prozesse an Hand der Produktionsmengen, der Art des Katalysators und seines Verbrauchs identifiziert und entsprechend der Einsatzbereiche in vier Gruppen eingeteilt:

- Erdölverarbeitungsprozesse,
- Prozesse der chemischen Industrie im engeren Sinne,
- Polymerisationsprozesse und
- Umweltprozesse.

Für diese Prozesse werden die in Deutschland eingesetzten Katalysatoren identifiziert. Die Art der Katalysatoren, ihr Aufbau und ihre stoffliche Zusammensetzung werden ermittelt.

In einem weiteren Schritt wird der Katalysatorverbrauch einer Gruppe ausgewählter Prozesse ermittelt. Daten zur Katalysatormenge im Reaktor, zur Standzeit, zur Raum-Zeit-Ausbeute und zum jährlichen Verbrauch werden akquiriert und den Prozessen zugeordnet.

Anschließend wird für eine Anzahl wichtiger Katalysatoren der Verbleib nach einer permanenten Deaktivierung ermittelt. Dazu gehören drei Möglichkeiten: die Wiederaufbereitung, die Verwertung für andere Verwendungen und die Beseitigung. Die Verfahren der Regenerierung und der Wiederaufbereitung werden kurz dargestellt.

Die Ergebnisse werden für wichtige Prozesse in Tabellenform exemplarisch präsentiert. Neue Trends in der Anwendung von Katalysatoren werden besprochen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung und einige Schlußfolgerungen werden im Folgenden wiedergegeben. Dabei beziehen sich die Angaben auf Deutschland, wenn nichts anderes erwähnt ist.

Relevante katalytische Prozesse

- In der **Erdölverarbeitung** dominieren die katalytischen Prozesse. Sie haben einen Durchsatz von über 117 Mio. t/a. Die Hydrotreating-Prozesse stellen mit einem Durchsatz von 73,2 Mio. t/a die wichtigsten katalytischen Prozesse dar. An zweiter Stelle steht das katalytische Kracken mit über 18 Mio. t/a und an dritter Stelle das katalytische Reforming mit ca. 17 Mio. t/a.
- In der **chemischen Industrie** ist die Anzahl der katalytischen Prozesse sehr groß. Bei der Produktgruppe der Grund- und Industriechemikalien sind ca. 85% der Prozesse katalytisch. Die Produktionskapazität der in dieser Untersuchung erfaßten Prozesse aus dieser Produktgruppe liegt bei über 32 Mio. t/a. Davon gehören ca. 30% zu den anorganischen Prozessen, 15% zu den petrochemischen Prozessen und 55% zu den organischen Prozessen. Die anorganische Großchemie und die Petrochemie zeichnen sich durch hohe Produktionszahlen in wenigen katalytischen Synthesen aus. Dagegen ist die Anzahl der katalytischen Prozesse in der organischen Chemie groß. Etwa 20% davon verlaufen unter homogener Katalyse, die mit relativ kleinen Katalysatormengen auskommt.
- Auch bei den **Polymeren** überwiegen die katalytischen Prozesse mit einer Produktionskapazität von ca. 4,8 Mio. t/a. Eine Ausnahme bilden diejenigen Polymere, die mit Hilfe von Initiatoren hergestellt werden, wie z.B. PVC und LDPE. Bei den katalytisch hergestellten Polymeren dominieren die Polyolefine mit 46%. Die Anzahl der Polymerisationsprozesse ist im Vergleich zu den katalytischen Prozessen in der chemischen Industrie gering.
- Über 90% der **industriellen Umweltprozesse** verlaufen katalytisch. Unter diesen sind die Entstickungsprozesse bei weitem die wichtigsten. Sie werden vor allem für die Entstickung von Großkraftwerken eingesetzt. Abgase aus Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen usw. mit einer thermischen Gesamtleistung von über 100 000 MW(th) werden katalytisch entstickt.

Verbrauch von Katalysatoren nach Einsatzgebieten

- Die pro Jahr eingesetzten **industriellen Katalysatoren** in Deutschland haben einen Wert von ca. 350 Mio. US \$. Dabei liegen die Katalysatorumsätze bei der Erdölverarbeitung, der chemischen Industrie und der Polymerindustrie dicht beieinander. An vierter Stelle steht der Katalysatorumsatz in den industriellen Umweltprozessen mit ca. 10%. Sie haben in den letzten 20 Jahren wesentlich an Bedeutung gewonnen.
- Der jährliche **Katalysatorverbrauch** wird (ohne die Mineralsäurekatalysatoren) auf ca. 39 000 t geschätzt. Ungefähr gleich große Mengen an verbrauchten Katalysatoren fallen jährlich an.
- Ein großer Verbraucher industrieller Katalysatoren stellt die **Erdölverarbeitung** mit ca. 12 000 t pro Jahr (ohne Mineralsäurekatalysatoren) dar. In diesem Segment werden relativ wenige Katalysatortypen in großen Mengen verwendet. Über 70% davon sind Zeolithe, die für das katalytische Kracken gebraucht werden. Die restliche Menge verteilt sich auf Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren, wobei die Hydrotreating-Katalysatoren auf Nichtedelmetallbasis mit über 2 000 t/a dominieren. Der Verbrauch von Mineralsäure-

katalysatoren beträgt ca. 15 000 t/a. Die Schwefelsäure hat daran einen Anteil von über 98%.

- Der Katalysatorverbrauch in der **chemischen Industrie** wird auf 15 000 t pro Jahr geschätzt. Alle Arten von Katalysatoren sind hier vertreten. Sie werden teilweise in kleinen Mengen eingesetzt. Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren werden als Voll- oder Trägerkatalysatoren verwendet. Außerdem sind Mineralsäuren, Säure-Basen-Katalysatoren sowie homogene Katalysatoren der Übergangsmetallgruppe gebräuchlich. Der Menge nach dominieren die Nichtedelmetallkatalysatoren.
- Die **anorganisch-chemische Industrie** hat einen Katalysatorverbrauch von über 1 500 t/a. Allein die Aluminiumoxid-Katalysatoren des Claus-Prozesses haben einen Anteil von etwa 20%. Die Synthesegas-Prozesse und die anorganischen Folgeprozesse stellen den größten Verbraucher von Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren in dieser Gruppe dar.
- 90% der Katalysatoren in der chemischen Industrie werden in den **organisch-chemischen Prozessen** verbraucht. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen stehen mit einer großen Anzahl verschiedener Katalysatoren an erster Stelle. Die Petrochemie kommt an zweiter Stelle und zeichnet sich durch fünf katalytische Großsynthesen zur Herstellung von Cumol, Cyclohexan, Ethylbenzol, Phenol und Styrol aus. Es folgen dann die stickstoffhaltigen und die chlorhaltigen Prozesse, in denen überwiegend Zwischenprodukte für die Kunststoffindustrie hergestellt werden.
- Die **Polymerindustrie** verbraucht ca. 3000 t Katalysatoren pro Jahr. In dieser Prozessgruppe werden wenige Katalysatorarten in verschiedenen Modifikationen verwendet. Die Prozesse zur Herstellung von Polyolefinen verwenden hauptsächlich Ziegler-Natta-Katalysatoren. Die Metallocene haben heute einen Anteil am ca. 12% vom Markt. Sie besitzen aber ein großes Entwicklungspotenzial.
- In den **Umweltprozessen** werden ca. 9 000 t/a an Katalysatoren eingesetzt. Wenige Katalysatortypen werden bei der Entstickung von Großkraftwerken, jedoch in großen Mengen, verwendet. Dabei dominieren die Nichtedelmetallkatalysatoren, wie die Oxide des Vanadiums, Wolframs, Molybdäns und Titans.

Verbrauch von Katalysatoren nach Katalysatorarten

- Die **Edelmetallkatalysatoren** haben im industriellen Bereich einen Anteil am Wert aller Katalysatoren von etwa 40% und spielen damit eine sehr wichtige Rolle. Jedoch ist der mengenmäßige Verbrauch relativ gering. Einschließlich Trägermaterial und Promotoren wird er für industrielle Anwendungen auf ca. 1 000 t/a geschätzt. Der Anteil des Verbrauchs von Edelmetallen in der industriellen Katalysatorwirtschaft liegt bei den Platinmetallen unter 7% und bei Silber unter 1%. Jedoch ist der Anteil für die Abgasreinigung von Kraftfahrzeugen sehr hoch und beträgt bei einigen Platin-Metallen ca. 60%.
- Die **Nichtedelmetallkatalysatoren** stehen mit ca. 20 000 t/a an erster Stelle aller Katalysatorarten. Die wichtigsten eingesetzten Metalle sind Nickel, Vanadium, Kobalt, Molybdän, Eisen, Kupfer und Zink. Obwohl sie den größten Anteil aller Katalysatoren stellen, ist ihr Anteil am Gesamtmetallverbrauch sehr klein. Bei den meisten Katalysatormetallen liegt er unter 1%. Eine Ausnahme bilden einige Seltenerdmetalle, wie Lanthan.

- Die **Zeolithe** und die anderen **Säure-Basen-Katalysatoren** kommen wertmäßig an dritter Stelle. Ihr Verbrauch liegt bei ca. 11 000 t/a, und sie stehen damit direkt hinter den Nichtedelmetallkatalysatoren. Die Zeolithe in der Erdölverarbeitung haben mit über 90% den Hauptanteil. Der Verbrauch von anderen Katalysatoren als die genannten beträgt ca. 7 000 t/a.
- Die **Mineralsäurekatalysatoren** gehören zu den "Niedrig-Preis-Katalysatoren". Ihr Anteil am Umsatz liegt bei einigen wenigen Prozenten, jedoch ist ihre Menge mit ca. 17 000 t/a groß. 90% davon werden in den Alkylierungsprozessen der Erdölverarbeitung eingesetzt. Dabei dominiert die Schwefelsäure mit über 98%.

Verbleib der Katalysatoren nach Katalysatorart

- **Edelmetallkatalysatoren** werden aus wirtschaftlichen Gründen regelmäßig wieder aufbereitet, und die Metalle werden zurückgewonnen. Die Metallverluste sind sehr gering und liegen unter 3%.
- **Nichtedelmetallkatalysatoren** werden nur teilweise wieder aufbereitet. In diesem Fall werden die zurückgewonnen Metalle zur Herstellung von neuen Katalysatoren eingesetzt oder für andere gleichwertige Anwendungen bzw. in der Stahlindustrie verwendet. Für eine Entscheidung sind wirtschaftliche Kriterien maßgeblich, wie z.B. der Metallpreis, der Metallgehalt, die Art und Menge der Verunreinigungen, die Homogenität des Katalysators (Anzahl und Art der Komponenten), die Eigenschaften des Metalls und die Menge des anfallenden Katalysators. Einige Katalysatoren werden oft wieder aufbereitet, wie z.B. Nickel-, Chrom-, Molybdän-, Kobalt-, und Kupfer-Katalysatoren. Eisen-, Vanadium- und Wolfram-Katalysatoren werden je nach Sachlage unterschiedlich behandelt. Wegen der großen Anzahl der eingesetzten Katalysatoren und der unterschiedlichen Handhabung durch die Unternehmen ist eine allgemeingültige Aussage für den gesamten Nichtedelmetallkatalysatorsegment nicht möglich.
- **Vollkatalysatoren** sowie **Metallkatalysatoren** (als reines Metall oder als Metalllegierung) aus Nichtedelmetallen werden regelmäßig wieder aufbereitet.
- Das **Trägermaterial** von Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren, das meistens aus Oxiden des Aluminiums, Siliziums oder des Titans besteht, macht einen Großteil der verbrauchten Katalysatoren aus. Bei Edelmetallkatalysatoren macht das Trägermaterial oft mehr als 99% der Katalysatormasse aus, bei Nichtedelmetallkatalysatoren mehr als 90%. Das Trägermaterial wird bei der Wiederaufbereitung abgetrennt, verwertet oder beseitigt. Oft wird es als Zusatzstoff im Straßen- und Dammbau bzw. als Chemikalien in der chemischen Industrie verwendet.
- Für die **Wiederaufbereitung** von **Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren** stehen meistens ausgereifte Verfahren zur Verfügung. Vor allem hydrometallurgische Verfahren werden für die Wiederaufbereitung dieser Katalysatoren verwendet. Sie verlaufen über mehrere Stufen und verbrauchen relativ viel Energie. Bei ungünstigen Verunreinigungen aus dem Prozess müssen die Katalysatoren vorbehandelt werden. Bei einigen Metallkombinationen sind diese Verfahren nicht einsetzbar.

- **Nichtedelmetallkatalysatoren** werden, wenn sie nicht wieder aufbereitet werden, verwertet oder beseitigt. Beispiele für die **Verwertung** sind die Verwendung im Bergversatz und die Verwendung in der chemischen Industrie zur Herstellung von Chemikalien.
- Die für die **Beseitigung** vorgesehenen Katalysatoren werden in der Regel vorbehandelt und auf Deponien gebracht. Zur Vorbehandlung gehören die Beseitigung von Verunreinigungen aus dem Prozess und eventuell eine Verkapselung. Sowohl Übertage- als auch Untertage-Deponien werden in Anspruch genommen. Dabei kommt es bei einer Entscheidung auf die Konzentration der auswaschbaren Schwermetalle an.
- **Zeolithe** und andere **Säure-Basen-Katalysatoren** werden in Deutschland überwiegend in der Zementindustrie bzw. im Straßenbau verwendet oder auf Deponien gebracht. Die Zeolith-Katalysatoren aus dem katalytischen Kracken werden heute fast ausschließlich in Zementwerken verbrannt.
- **Mineralsäuren** werden wie andere Abfallsäuren wieder aufbereitet und stellen damit kein katalysatorspezifisches Problem dar.

Verbleib von Katalysatoren nach ihren Einsatzgebieten

- In der **Erdölverarbeitung** werden die meisten **Nichtedelmetallkatalysatoren**, wie z.B. die Co-Mo-Katalysatoren des Hydrotreating mit über 2 000 t/a, wiederaufbereitet. Die Zeolithe werden, wie oben erwähnt, fast ausschließlich in Zementwerken verbrannt.
- In der **Erdölverarbeitung** ist die **Regenerierung** von Katalysatoren üblich. Dabei wird meistens das Koks verbrannt. Verschiedene In-situ- und Ex-situ-Verfahren wurden hierfür entwickelt.
- Die meisten Katalysatoren der **anorganischen Synthesen** werden in der Regel wieder aufbereitet. Eine Ausnahme bilden die Vanadiumpentoxid-Katalysatoren zur Herstellung von Schwefelsäure.
- Der Stand der **Wiederaufbereitung** bei den **organischen Synthesen** ist sehr unterschiedlich. Es fallen viele verbrauchte Katalysatoren in unterschiedlicher Zusammensetzung an. Teilweise sind die Mengen von gleichen Katalysatoren relativ klein. Dadurch wird die Wiederverwertung erschwert. Dies führt dazu, dass Katalysatoren dieser Produktgruppe mehr als bei anderen Gruppen beseitigt werden. Eine einheitliche Aussage über den Stand der Wiederaufbereitung ist hier schwer zu machen.
- Bei den **Polyolefinen** konnte die Aktivität der Katalysatoren in den letzten Jahren soweit gesteigert werden, dass sie nun regelmäßig im Produkt verbleiben. Damit gibt es kein Wiederaufbereitungsproblem mehr.
- Die **Entstickungskatalysatoren** werden wegen der Verunreinigungen aus dem Prozess nicht wieder aufbereitet. Spezielle Wiederaufbereitungsverfahren für diese Katalysatorgruppe sind in der Erprobungsphase.

Trends in der Katalysatoranwendung

- Die **Aktivität** und die **Selektivität** sowie die **Standzeiten** von Katalysatoren werden kontinuierlich gesteigert. Dadurch sinkt der spezifische Katalysatorverbrauch.
- Bemühungen sind im Gang, eine Anzahl von **umweltbelastenden oder gefährlichen Katalysatoren** zu ersetzen. Beispielsweise werden Zeolithe und andere Säure-Basen-Katalysatoren immer mehr eingesetzt, um die klassischen Mineralsäuren und die Friedel-Craft-Katalysatoren zu ersetzen.
- Bei den **Polyolefinen** verdrängen die Metallocenen, die eine bessere Selektivität aufweisen, langsam die konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren.
- Die **Regenerierung** wird auf weitere Katalysatoren ausgedehnt. Effektivere Ex-situ-Verfahren wurden hierzu entwickelt.
- Eine Zunahme der **Wiederaufbereitung** wird erwartet. Steigende Beseitigungskosten und neuere Entwicklungen bei den Umweltgesetzen treiben diese Entwicklung voran. Die relativ niedrigen Preise für Nichtedelmetalle in den letzten Jahren bremsen jedoch diese Entwicklung.
- Die Regenerierung und Wiederaufbereitung von Katalysatoren wird immer mehr von den **Katalysatorherstellern** übernommen. Dies kann sich positiv auf die Wiederaufbereitungsquote auswirken, da der Katalysatorhersteller mit größeren Mengen einheitlicher Katalysatoren zu tun hat.
- Bei den Katalysatorherstellern findet ein **Konzentrationsprozess** statt. Dadurch sinkt die Anzahl der Katalysatoren. Jedoch werden diese oft in maßgeschneiderten Varianten in Abhängigkeit von den Rohstoffen und Betriebsbedingungen angeboten.

Schlußfolgerungen

Der Anteil der wieder aufbereiteten Nichtedelmetallkatalysatoren kann noch gesteigert werden. Dies gilt vor allem für bestimmte Metalle, wie Nickel, Chrom, Molybdän, Kobalt, Vanadium und Wolfram.

Jeder einzelne Fall der Wiederaufbereitung von Katalysatoren sollte unter Zugrundelegung von wirtschaftlichen und ökologischen Kriterien untersucht werden, da eine Wiederaufbereitung nicht immer ökologisch sinnvoll ist. Dabei ist es wichtig, dass jedes Unternehmen eine langfristige Strategie entwickelt, die die eigenen Umweltziele, die langfristigen Metallpreisentwicklungen und die zu erwartende Weiterentwicklung der Umweltgesetze mit berücksichtigt.

Die Wiederaufbereitung von verbrauchten Katalysatoren kann in eine allgemeine Strategie des integrierten Umweltschutzes eingebettet werden, die zum Ziel hat, die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren zu verbessern, kritische Katalysatoren zu substituieren und die Standzeiten zu verlängern.

Danksagung

Viele Daten, die für diese Untersuchung benötigt wurden, sind nicht veröffentlicht. Daher war es notwendig, in Kleinarbeit die Einzelinformationen zusammenzustellen und zu interpretieren.

Mein Dank gilt allen, die bei der Beschaffung von Informationen mitgewirkt haben. Zahlreiche Unternehmen der chemischen Industrie, der Erdölverarbeitung, der Katalysatorwirtschaft und der Katalysatoren-Wiederaufbereitungsbranche haben mir wertvolle Informationen zur Verfügung gestellt bzw. bereits akquirierte Informationen auf ihre Richtigkeit überprüft. Danken möchte ich auch den Verbänden und den Forschungsinstituten der genannten Wirtschaftszweige.

Ohne ihre Unterstützung wäre die Arbeit nicht so nahe an ihr Ziel gekommen.

Berlin, 23.11.2000
Priv.-Doz. Dr.-Ing. Ali Hassan

Gliederung

Verzeichnis der Abbildungen

Verzeichnis der Tabellen

Abkürzungen

1	EINFÜHRUNG	1
1.1	PROBLEMHINTERGRUND	1
1.2	ZIELE DER UNTERSUCHUNG	2
1.3	ABGRENZUNG DER UNTERSUCHUNG	2
1.4	GLIEDERUNG DER UNTERSUCHUNG	3
2	ANGEWANDTE METHODIK	4
2.1	STRUKTURIERUNG DER UNTERSUCHUNG UND VORGEHENSWEISE	4
2.2	INFORMATIONQUELLEN	4
2.2.1	<i>Veröffentlichte Informationen</i>	4
2.2.2	<i>Informationen aus anderen Quellen</i>	6
2.2.3	<i>Brauchbarkeit von statistischen Daten zu den Katalysatoren</i>	6
3	KLASSIFIKATION UND BESCHREIBUNG DER KATALYSATOREN	7
3.1	KATALYSEART	7
3.1.1	<i>Homogene Katalysatoren</i>	7
3.1.2	<i>Heterogene Katalysatoren</i>	8
3.2	KATALYSATORZUSAMMENSETZUNG	8
3.2.1	<i>Edelmetalle</i>	10
3.2.2	<i>Nichtedelmetalle</i>	11
3.2.3	<i>Zeolithe und andere Säure-Basen-Katalysatoren</i>	13
3.2.4	<i>Mineralsäuren</i>	14
3.2.5	<i>Andere Katalysatoren</i>	15
3.3	AUFBAU DER KATALYSATOREN	16
3.3.1	<i>Vollkatalysatoren</i>	16
3.3.2	<i>Trägerkatalysatoren</i>	16
3.3.3	<i>Promotoren</i>	17
3.4	DEAKTIVIERUNG UND STANDZEIT	17
3.4.1	<i>Deaktivierung von Katalysatoren</i>	17
3.4.2	<i>Standzeit von Katalysatoren</i>	18
3.5	EINSATZGEBIETE DER KATALYSATOREN	20
3.5.1	<i>Klassifikation der chemischen Produkte</i>	20
3.5.2	<i>Klassifikation der chemischen Prozesse nach Einsatzgebieten</i>	22
3.5.3	<i>Einteilung der Katalysatoren nach der Reaktionsart</i>	23
4	RELEVANTE KATALYTISCHE PROZESSE	24
4.1	RAFFINERIEPROZESSE	24
4.1.1	<i>Struktur der Erdölraffinerien in Deutschland</i>	24
4.1.2	<i>Relevante Raffinerieprozesse</i>	26
4.1.2.1	<i>Katalytisches Kracken</i>	28
4.1.2.2	<i>Katalytisches Reforming</i>	28
4.1.2.3	<i>Hydrotreating und Hydrofining</i>	29
4.1.2.4	<i>Hydrocracking</i>	30
4.1.2.5	<i>Alkylierungsprozesse</i>	31
4.1.2.6	<i>Isomerisierung</i>	32
4.1.2.7	<i>Weitere Raffinerieprozesse</i>	32
4.2	PROZESSE DER CHEMISCHEN INDUSTRIE	33
4.2.1	<i>Katalytische Prozesse der anorganischen Chemie</i>	33
4.2.2	<i>Katalytische Prozesse der organischen Chemie</i>	34
4.3	PROZESSE ZUR HERSTELLUNG VON POLYMEREN	37
4.4	UMWELTPROZESSE	37
5	VERWENDETE KATALYSATOREN UND IHR VERBRAUCH	41
5.1	DER KATALYSATORMARKT	42

5.1.1	Marktüberblick	42
5.1.2	Markt der Edelmetallkatalysatoren	44
5.1.3	Markt der Nichtedelmetallkatalysatoren	45
5.1.4	Markt der anderen Katalysatoren	46
5.1.5	Mengen verbrauchter Katalysatoren	47
5.2	EINTEILUNG DER KATALYSATOREN NACH DER REAKTIONSART	48
5.3	EINTEILUNG DER KATALYSATOREN NACH DER PRODUKTGRUPPE	53
5.3.1	Methoden zur Ermittlung der Katalysatormenge	53
5.3.2	Raffineriekatalysatoren	54
5.3.2.1	Katalysatoren des katalytischen Crackens	56
5.3.2.2	Katalysatoren des katalytischen Reforming	57
5.3.2.3	Katalysatoren der Hydrotreating-Prozesse	59
5.3.2.4	Katalysatoren der Hydrocracking-Prozesse	60
5.3.2.5	Katalysatoren der Alkylierungsprozesse	62
5.3.2.6	Katalysatoren der Isomerisierungsprozesse	63
5.3.2.7	Katalysatoren anderer Erdölverarbeitungsprozesse	64
5.3.3	Katalysatoren der chemischen Industrie	64
5.3.3.1	Katalysatoren für die anorganisch-chemischen Prozesse	65
5.3.3.2	Katalysatoren für die organisch-chemischen Prozesse	67
5.3.4	Polymerisationskatalysatoren	70
5.3.5	Umweltkatalysatoren	72
6	VERBLEIB DER KATALYSATOREN	77
6.1	VERBLEIB DER KATALYSATOREN IM PRODUKT UND IHR ENTWEICHEN AUS DEM PROZESS	77
6.1.1	Verbleib im Produkt	77
6.1.2	Austragen des Katalysators als Emissionen	78
6.1.2.1	Entweichen mit Abgasen, Abwässern und festen Rückständen	78
6.1.2.2	Entweichen während der Reinigung und der Instandsetzung sowie beim Austausch der Katalysatoren	79
6.1.2.3	Entweichen während der Regenerierung von Katalysatoren	79
6.1.3	Abtrennung der Katalysatoren im Prozess	80
6.1.3.1	Abtrennung der Katalysatoren bei heterogener Katalyse	80
6.1.3.2	Abtrennung der Katalysatoren bei homogener Katalyse	80
6.2	VERBLEIB VERBRAUCHTER KATALYSATOREN	81
6.2.1	Wiederaufbereitung von Katalysatoren	82
6.2.2	Verwertung für andere Verwendungen	83
6.2.3	Beseitigung von Katalysatoren	84
6.3	VERBLEIB DER KATALYSATOREN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KATALYSATORZUSAMMENSETZUNG	85
6.3.1	Verbleib der Edelmetallkatalysatoren	85
6.3.2	Verbleib von Nichtedelmetallkatalysatoren	87
6.3.2.1	Einfluss des Metallpreises auf die Wiederaufbereitung	89
6.3.2.2	Einfluss des Metallgehalts auf die Wiederaufbereitung	90
6.3.2.3	Einfluss der Heterogenität des Katalysators auf die Wiederaufbereitung	92
6.3.2.4	Einfluss der Eigenschaften des Metalls auf die Wiederaufbereitung	92
6.3.2.5	Einfluss der Verunreinigung in verbrauchten Katalysatoren auf die Wiederaufbereitung	93
6.3.2.6	Einfluss der anfallenden Menge des verbrauchten Katalysators auf die Wiederaufbereitung	93
6.3.2.7	Stand der Wiederaufbereitung von Nichtedelmetallkatalysatoren	93
6.3.3	Verbleib von Zeolithen und Säure-Basen-Katalysatoren	96
6.3.4	Verbleib der Mineralsäurekatalysatoren	97
6.4	KONKURRENZSITUATION ZWISCHEN WIEDERAUFBEREITUNG, VERWERTUNG UND BESEITIGUNG	98
6.5	STAND DER GESETZLICHEN RAHMENBEDINGUNGEN HINSICHTLICH DES VERBLEIBS VON KATALYSATOREN	99
7	VERFAHREN DER REGENERIERUNG UND WIEDERAUFBEREITUNG VON KATALYSATOREN	102
7.1	VERFAHREN DER REGENERIERUNG VON KATALYSATOREN	102
7.1.1	In-situ-Regenerierung	102
7.1.2	Kontinuierliche Regenerierung im Prozess	103
7.1.3	Ex-situ-Regenerierung	104
7.1.4	Stand und Probleme der Regenerierung von Katalysatoren	104
7.2	VERFAHREN DER WIEDERAUFBEREITUNG VON VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN	105
7.2.1	Verfahren der Wiederaufbereitung von Metallen	106
7.2.1.1	Pyrometallurgische Verfahren	106
7.2.1.2	Hydrometallurgische Verfahren	106

7.2.1.3	Elektrometallurgische Verfahren	107
7.2.1.4	Gemischte Verfahren	107
7.2.2	Verfahren der Wiederaufbereitung von Mineralsäuren	108
8	DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	109
8.1	GESAMTDARSTELLUNG NACH PROZESSGRUPPEN.....	109
8.1.1	Katalysatoren der Raffinerieprozesse.....	109
8.1.2	Katalysatoren der chemischen Industrie	110
8.1.2.1	Katalysatoren der anorganisch-chemischen Prozesse	110
8.1.2.2	Katalysatoren der organisch-chemischen Prozesse	110
8.1.3	Polymerisationskatalysatoren	112
8.1.4	Umweltkatalysatoren.....	112
8.2	DARSTELLUNG DER KATALYSATOREN NACH DER KATALYSATORART	113
8.2.1	Edelmetallkatalysatoren	113
8.2.2	Nichtedelmetallkatalysatoren.....	114
8.2.3	Zeolith- und Säure-Basen-Katalysatoren	117
8.2.4	Mineralsäurekatalysatoren.....	117
9	RELEVANTE TRENDS BEI DER KATALYSATORENTWICKLUNG UND -VERWENDUNG.....	119
10	LITERATUR	122

Verzeichnis der Abbildungen

ABBILDUNG 1: PRODUKTGRUPPENMATRIX DER CHEMISCHEN INDUSTRIE NACH KLINE [13]	21
--	----

Verzeichnis der Tabellen

TABELLE 1: EINSATZBEREICHE DER EDELMETALLKATALYSATOREN.....	10
TABELLE 2: MENGENMÄßIG BEDEUTENDE PROZESSE MIT EDELMETALLKATALYSATOREN.....	11
TABELLE 3: EINSATZBEREICHE DER NICHEDELMETALLKATALYSATOREN	12
TABELLE 4: DIE WICHTIGSTEN NICHEDELMETALLKATALYSATOREN MIT DEN DAZUGEHÖRENDE PROZESSEN UND PRODUKTEN	12
TABELLE 5: BEISPIELE FÜR DIE VERWENDUNG DER ZEOLITHE ALS KATALYSATOREN	13
TABELLE 6: BEISPIELE FÜR DIE VERWENDUNG DER SCHWEFELSÄURE ALS KATALYSATOR.....	14
TABELLE 7: BEISPIELE FÜR DIE VERWENDUNG VON PHOSPHORSÄURE ALS KATALYSATOR	14
TABELLE 8: BEISPIELE FÜR DIE VERWENDUNG VON FLUSSSÄURE ALS KATALYSATOR	14
TABELLE 9: ANDERE KATALYSATOREN MIT IHREN EINSATZPROZESSEN	15
TABELLE 10: BEISPIELE FÜR PROMOTOREN [1,S.188], [18].....	17
TABELLE 11: STANDZEITEN VON KATALYSATOREN EINIGER GROßTECHNISCHER PROZESSE AUS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE	19
TABELLE 12: STANDZEITEN VON KATALYSATOREN EINIGER RAFFINERIEPROZESSE.....	20
TABELLE 13: PRODUKTIONSSTRUKTUR DEUTSCHER RAFFINERIEEN IM JAHRE 1998 [26]	25
TABELLE 14: UMGESETZTE MENGEN IN DEN RAFFINERIEPROZESSEN IN DEUTSCHLAND IM JAHRE 1998	26
TABELLE 15: STRUKTUREN DER RAFFINERIEEN IN WESTEUROPA, DEN USA UND DEM REST DER WELT 1993 [132]	27
TABELLE 16: KAPAZITÄTEN DES KATALYTISCHEN KRACKENS IN DEN ERDÖLRAFFINERIEEN IN DEUTSCHLAND 1998 [31]	28
TABELLE 17: KAPAZITÄTEN DES KATALYTISCHEN REFORMING IN DEN ERDÖLRAFFINERIEEN IN DEUTSCHLAND 1998 [31]	29
TABELLE 18: KAPAZITÄTEN DER ENTSCHEFELUNG IN DEN ERDÖLRAFFINERIEEN IN DEUTSCHLAND 1998 [31] ...	30
TABELLE 19: DER EINSATZ DER ENTSCHEFELUNG FÜR DIE VERSCHIEDENEN ERDÖLFRAKTIONEN IN DEUTSCHLAND 1998 [31].....	30
TABELLE 20: KAPAZITÄTEN DES HYDROCRACKING IN DEN ERDÖLRAFFINERIEEN IN DEUTSCHLAND 1998 [31]	31
TABELLE 21: KAPAZITÄTEN DER SCHMIERÖLVERARBEITUNG IN DEUTSCHLAND 1998 [31]	31
TABELLE 22: KAPAZITÄTEN DER ALKYLIERUNGSPROZESSE IN DEN ERDÖLRAFFINERIEEN IN DEUTSCHLAND 1998	32
TABELLE 23: KAPAZITÄTEN DER ISOMERISIERUNGSANLAGEN IN DEN ERDÖLRAFFINERIEEN IN DEUTSCHLAND 1998	32
TABELLE 24: PROZESSE UND PRODUKTIONSMENGEN DER ANORGANISCH-CHEMISCHEN PRODUKTE IN DEUTSCHLAND	34
TABELLE 25: PRODUKTE UND PRODUKTIONSMENGEN DER PETROCHEMIE IN DEUTSCHLAND	34
TABELLE 26: PRODUKTE UND PRODUKTIONSMENGEN DER CHLORORGANISCHEN VERBINDUNGEN IN DEUTSCHLAND	35
TABELLE 27: PRODUKTE UND PRODUKTIONSMENGEN DER ORGANISCHEN STICKSTOFFHALTIGEN VERBINDUNGEN IN DEUTSCHLAND	35
TABELLE 28: PRODUKTE UND PRODUKTIONSMENGEN DER ORGANISCHEN SAUERSTOFFVERBINDUNGEN IN DEUTSCHLAND	35
TABELLE 29: PRODUKTIONSMENGEN CHEMISCHER PRODUKTE IN DEUTSCHLAND DIFFERENZIIERT NACH PRODUKTGRUPPEN	36
TABELLE 30: DIE WICHTIGSTEN POLYMERE MIT IHREN PRODUKTIONSMENGEN IN DEUTSCHLAND	37
TABELLE 31: AUFTEILUNG DER THERMISCHEN LEISTUNG AUF DIE ENTSTICKUNGSPROZESSE	40
TABELLE 32: WELTWEITER KATALYSATORUMSATZ 1997 [9]	42
TABELLE 33: WELTWEITE PRODUKTMENGEN DER HOMOGENEN REAKTIONEN [1,S.69]	43
TABELLE 34: SUMMARISCHE VERBRAUCHSZAHLN EINIGER INDUSTRIE-EDELMETALLKATALYSATOREN IN DER WELT BZW. IN EUROPA 1999 [6]	44
TABELLE 35: WELTWEITE ANTEILE DES EDELMETALLVERBRAUCHS FÜR KATALYSATOREN [6]	45
TABELLE 36: SUMMARISCHE VERBRAUCHSZAHLN VON NICHEDELMETALLKATALYSATOREN.....	46
TABELLE 37: ANTEIL DES VERBRAUCHS VON NICHEDELMETALLKATALYSATOREN	46
TABELLE 38: VERBRAUCHSZAHLN UND STEIGERUNGSRATE VON ZEOLITH- UND ANDEREN SÄURE-BASEN- KATALYSATOREN IM JAHR 1999	47
TABELLE 39: BEISPIELE ZU DEN MENGEN VERBRAUCHTER KATALYSATOREN PRO JAHR	48

TABELLE 40: WELTWEITE UMSATZANTEILE DER EINSATZGEBIETE DER KATALYSATOREN IN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE 1993 (OHNE RAFFINERIEPROZESSE) [12]	49
TABELLE 41: DIE WICHTIGSTEN ORGANISCHEN HYDRIERUNGS- UND REDUKTIONSREAKTIONEN [27,VOL.A5,S.332]	49
TABELLE 42: DIE WICHTIGSTEN KATALYTISCHEN DEHYDRIERUNGSREAKTIONEN [27,VOL.A5,S.332]	50
TABELLE 43: DIE WICHTIGSTEN ANORGANISCHEN OXIDATIONSPROZESSE	50
TABELLE 44: DIE WICHTIGSTEN ORGANISCHEN OXIDATIONSREAKTIONEN [27,VOL.A5,S.332]	51
TABELLE 45: DIE WICHTIGSTEN ORGANISCHEN AMMONOXIDATIONSREAKTIONEN [27,VOL.A5,S.333].....	52
TABELLE 46: DIE WICHTIGSTEN ORGANISCHEN OXYCHLORIERUNGSREAKTIONEN [27,VOL.A5,S.333].....	52
TABELLE 47: DIE WICHTIGSTEN ALKYLIERUNGSREAKTIONEN	52
TABELLE 48: WELTWEITER UMSATZ DER RAFFINERIEKATALYSATOREN 1997 (OHNE MINERALSÄUREKATALYSATOREN) [9].....	55
TABELLE 49: KATALYSATORVERBRAUCH IN DEN RAFFINERIEPROZESSEN IN DEN USA 1993 [161].....	55
TABELLE 50: GRUNDDATEN ZUM KATALYTISCHEN KRACKEN.....	57
TABELLE 51: GRUNDDATEN ZUM KATALYTISCHEN REFORMING	58
TABELLE 52: GRUNDDATEN ZUM HYDROTREATING	60
TABELLE 53: GRUNDDATEN ZUM HYDROCRACKING	61
TABELLE 54: GRUNDDATEN ZU DEN ALKYLIERUNGSPROZESSEN	63
TABELLE 55: GRUNDDATEN ZU DEN ISOMERISIERUNGSPROZESSEN.....	63
TABELLE 56: KATALYSATORVERBRAUCH DER RAFFINERIEPROZESSE IN DEUTSCHLAND	64
TABELLE 57: KATALYSATORVERBRAUCH DER CHEMISCHEN INDUSTRIE IN DEN USA 1987.....	64
TABELLE 58: KATALYSATOREN EINIGER ANORGANISCHER PROZESSE.....	66
TABELLE 59: KATALYSATORVERBRAUCH AUSGEWÄHLTER ANORGANISCHER PROZESSE IN DEUTSCHLAND	66
TABELLE 60: HOMOGEN-KATALYTISCHE PROZESSE DER ORGANISCHEN GRUND- UND INDUSTRIECHEMIKALIEN..	67
TABELLE 61: PROZESSE DER ORGANISCHEN GRUND- UND INDUSTRIECHEMIKALIEN MIT MINERALSÄURE- UND BASENKATALYSATOREN	67
TABELLE 62: KATALYSATOREN EINIGER PETROCHEMISCHER PROZESSE	68
TABELLE 63: KATALYSATORVERBRAUCH AUSGEWÄHLTER PETROCHEMISCHER PROZESSE IN DEUTSCHLAND.....	68
TABELLE 64: KATALYSATORVERBRAUCH DES 1,2-DICHLORETHAN AUS DEN CHLORORGANISCHEN PROZESSEN IN DEUTSCHLAND	68
TABELLE 65: KATALYSATORVERBRAUCH EINIGER STICKSTOFFORGANISCHER PROZESSE	68
TABELLE 66: KATALYSATORVERBRAUCH VON ACRYLNITRIL IN DEUTSCHLAND	69
TABELLE 67: KATALYSATOREN EINIGER SAUERSTOFFORGANISCHEN PROZESSE	69
TABELLE 68: KATALYSATORVERBRAUCH AUSGEWÄHLTER SAUERSTOFFORGANISCHER PROZESSE IN DEUTSCHLAND	69
TABELLE 69: KATALYSATORVERBRAUCH EINIGER POLYMERISATIONSPROZESSE IN DEUTSCHLAND.....	72
TABELLE 70: DIE WICHTIGSTEN ENTSTICKUNGSKATALYSATOREN MIT IHRER ZUSAMMENSETZUNG	72
TABELLE 71: KATALYSATORVERBRAUCH DER WICHTIGSTEN ENTSTICKUNGSPROZESSE IN DEUTSCHLAND	75
TABELLE 72: FÖRDERMENGEN UND PREISE VON EDELMETALLEN	85
TABELLE 73: METALLGEHALTE EINIGER EDELMETALLKATALYSATOREN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER CHEMISCHEN FORM [24]	86
TABELLE 74: METALLGEHALT EINIGER PLATIN-METALL-KATALYSATOREN [24]	87
TABELLE 75: WIEDERVERWENDUNG VON NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN [48]	88
TABELLE 76: RECYCLING-MENGE UND -RATE EINIGER NICHTEDELMETALLE	89
TABELLE 77: RESERVEN, FÖRDERUNG UND PREISE VON AUSGEWÄHLTEN NICHTEDELMETALLEN	90
TABELLE 78: METALLVERUNREINIGUNGEN AUS DEM ROHÖL IN DEN VERBRAUCHTEN ZEOLITH-KATALYSATOREN [161]	96
TABELLE 79: EINIGE BEISPIELE ZUR DEAKTIVIERUNG VON KATALYSATOREN	104
TABELLE 80: ANALYSE EINES VERBRAUCHTEN Co-Mo-KATALYSATORS AUF ALUMINIUMOXID-TRÄGER AUS DEM HYDROTREATING [53]	105
TABELLE 81: KATALYSATORVERBRAUCH UND -VERBLEIB DER RAFFINERIEPROZESSE IN DEUTSCHLAND 1998 ..	109
TABELLE 82: KATALYSATORVERBRAUCH UND -VERBLEIB EINIGER ANORGANISCHER PROZESSE IN DEUTSCHLAND	110
TABELLE 83: KATALYSATORVERBRAUCH UND -VERBLEIB EINIGER PETROCHEMISCHER PROZESSE IN DEUTSCHLAND	111
TABELLE 84: BEISPIEL ZUM KATALYSATORVERBRAUCH UND -VERBLEIB AUS DEN CHLORORGANISCHEN PROZESSEN IN DEUTSCHLAND.....	111
TABELLE 85: KATALYSATORVERBRAUCH UND -VERBLEIB DES ACRYLNITRIL-PROZESSES AUS DEN STICKSTOFFORGANISCHEN PROZESSEN IN DEUTSCHLAND.....	111

TABELLE 86: KATALYSATORVERBRAUCH UND -VERBLEIB EINIGER SAUERSTOFFORGANISCHER PROZESSE IN DEUTSCHLAND	111
TABELLE 87: KATALYSATORVERBRAUCH UND –VERBLEIB EINIGER WICHTIGER POLYMERISATIONSPROZESSE IN DEUTSCHLAND	112
TABELLE 88: KATALYSATORVERBRAUCH UND -VERBLEIB IN DEN ENTSTICKUNGSPROZESSEN IN DEUTSCHLAND	112
TABELLE 89: GESCHÄTZTER KATALYSATORVERBRAUCH IN DEN VERSCHIEDENEN EINSATZGEBIETEN.....	113
TABELLE 90: BEISPIELE FÜR DEN VERBRAUCH UND VERBLEIB EINIGER KATALYSATOREN DER PLATIN-METALLE IN DEUTSCHLAND.....	113
TABELLE 91: BEISPIELE FÜR DEN VERBRAUCH UND VERBLEIB VON AG-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND...	113
TABELLE 92: BEISPIELE FÜR DEN VERBRAUCH UND VERBLEIB VON NI-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND	114
TABELLE 93: BEISPIELE FÜR DEN VERBRAUCH UND VERBLEIB VON V-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND	114
TABELLE 94: BEISPIELE FÜR DEN VERBRAUCH UND VERBLEIB VON CU-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND ...	115
TABELLE 95: BEISPIELE FÜR DEN VERBRAUCH UND VERBLEIB VON FE-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND	115
TABELLE 96: BEISPIELE FÜR DEN VERBRAUCH UND VERBLEIB VON ZN-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND....	115
TABELLE 97: BEISPIEL FÜR DEN VERBRAUCH UND VERBLEIB VON CO-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND	116
TABELLE 98: BEISPIEL FÜR DEN VERBRAUCH UND VERBLEIB VON CR-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND	116
TABELLE 99: BEISPIEL FÜR DEN VERBRAUCH UND VERBLEIB VON MO-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND	116
TABELLE 100: VERBRAUCH UND VERBLEIB DER ZEOLITH- UND SÄURE-BASEN-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND	117
TABELLE 101: VERBRAUCH UND VERBLEIB DER MINERALSÄUREKATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND	118
TABELLE 102: DER KATALYSATORVERBRAUCH IN DEUTSCHLAND NACH KATALYSATORART	118

Abkürzungen

Abkürzung	Begriff
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Kunststoffe
BR	Polybutadienkautschuk
CCR	Continuous Catalyst Regeneration
CEPIC	European Chemical Industry Council
D	Deutschland
DME	Dimethylether
DMI	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
DMT	Dimethylterephthalat
EDC	1,1-Dichlorethan (Ethylendichlorid)
HDPE	High Density Polyethylene
HMDA	Hexamethyldiamin
IFP	Institut Francais du Petrol
IR	Polyisoprenkautschuk
LDPE	Low Density Polyethylene
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
LPG	Liquid Petrol Gas
MDI	Methylenendiisocyanat
MTBE	Methyl-ter.-Butylether
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
PA	Polyamid
PA 6	Polycarbolactam, Polyamid 6
PA 66	Polyhexamethylenadipinamid, Polyamid 66
PE	Polyethylen
PER	Perchlorethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute [Masse des Produktes/(Masse des Katalysators x Zeit)]
SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SCR	Selective Catalytic Reduction
SNCR	Selective Non-Catalytic Reduction
TAME	Tert.-Amyl-Methyl-Ether
TBA	Tert.-Butanol
TDI	Toluylendiisocyanat
TPA	Terephthalsäure
VCM	Vinylchloridmonomer
WE	Westeuropa

1 Einführung

1.1 Problemhintergrund

Technische Katalysatoren spielen eine entscheidende Rolle in der chemischen Industrie. Über 75% der Produktionsmenge aller Chemikalien wird unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt. Bei Neuentwicklungen sind es sogar über 90%. Dies gilt vor allem für die Grund- und Industriechemikalien.

Katalysatoren haben eine begrenzte Lebensdauer (Standzeit), die kürzer als die der zugehörigen Chemieranlage ist und die durch Deaktivierung (Alterung) verursacht wird. Die Deaktivierung als zeitliche Abnahme der Katalysatoraktivität bzw. der Katalysatorselektivität ist ein natürlicher Vorgang und wird durch physikalische Vorgänge bzw. durch Katalysatorgifte oder Ablagerungen verursacht. Dabei unterscheidet man permanente (irreversible) und vorübergehende (reversible) Deaktivierung. Bei einer permanenten Deaktivierung muss der Katalysator ersetzt werden. Ein werkstoffliches Recycling wird dabei in bestimmten Fällen durchgeführt. Bei einer vorübergehenden Deaktivierung können die Katalysatoren nach einer bestimmten Lebensdauer regeneriert und wieder eingesetzt werden. Dies wird gemacht, wenn es technisch möglich ist und wirtschaftlich sinnvoll erscheint. Die Katalysatoren werden so oft regeneriert, bis eine irreversible Deaktivierung eingetreten ist.

Die Katalysatoren sind in den meisten Fällen unersetzlich für die chemische Industrie und tragen dazu bei, den Rohstoffverbrauch entscheidend zu senken. Jedoch belastet der Einsatz von technischen Katalysatoren die Umwelt in mannigfacher Art. Drei Umweltauswirkungen sind von besonderer Bedeutung:

- Ausnutzung der Rohstoffressourcen, vor allem von Metallen, deren Reserven begrenzt sind oder deren Gewinnung energieintensiv ist,
- Energieverbrauch für die Herstellung und Regenerierung der Katalysatoren und
- Austragen der Katalysatoren in die Umwelt über das Produkt bzw. als Emissionen und durch die Beseitigung der verbrauchten Katalysatoren.

Die gesetzlichen Regelungen in Deutschland (vor allem das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz) verlangen die Verringerung der Umweltauswirkungen und stellen eine Handlungshierarchie für den Umgang mit Abfällen und Reststoffen auf: Vermeidung, Verwertung und Beseitigung. Dies gilt auch für die Handhabung von Katalysatoren. Zusätzlich verlangt die Richtlinie 96/61/EG vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung eine ganzheitliche Betrachtungsweise, um das Verlagern von Umweltbelastungen von einem Medium ins andere zu vermeiden.

Dabei sind verbrauchte Katalysatoren in der Regel als besonders überwachungsbedürftige Abfälle zu betrachten. Auch wenn der Stoff des Katalysators eine solche Einstufung nicht notwendig macht, ist er durch den Kontakt mit den Prozessstoffen so belastet, dass er als solcher beseitigt bzw. vor dem Deponieren vorbehandelt werden muss.

Der Stand der Wiederaufbereitung und der Kreislaufführung von verbrauchten Katalysatoren ist sehr unterschiedlich. In der Vergangenheit unterlag er fast nur wirtschaftlichen Gesichtspunkten. So wurden wertvolle Katalysatoren, überwiegend Edelmetalle, schon immer wiedergewonnen. Andere wertvolle Nichtedelmetalle wurden nur recycelt, wenn dies wirtschaftlich

opportun erschien, während weniger wertvolle verbrauchte Katalysatoren in der Regel anderweitig verwertet bzw. beseitigt wurden.

Durch die Verschärfung der Umweltgesetze und die Verteuerung der Beseitigung von Abfällen ist der Anteil der wieder aufbereiteten Katalysatoren gestiegen. Die Kreislaufführung von Katalysatoren bzw. das Recycling wird intensiviert bzw. auf weitere Katalysatoren ausgedehnt. Effiziente Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen wurden entwickelt und stehen bereits großtechnisch zur Verfügung. Bestehende Verfahren wurden optimiert bzw. weiterentwickelt. Gleichzeitig wurde die Diskussion über die Verwertung verbrauchter Katalysatoren für andere Verwendungen intensiviert. Verschiedene Vorschläge wurden gemacht und teilweise realisiert. Trotz dieser Entwicklung werden noch immer größere Mengen an Katalysatoren beseitigt, da die Rückgewinnung der Wertstoffe teurer als ihre Beseitigung ist.

Die Umweltauswirkungen des Einsatzes von Katalysatoren wurden bis jetzt relativ wenig untersucht. Dies gilt für alle drei oben erwähnten Umweltauswirkungen und liegt vielleicht daran, dass man sich zunächst mit den Auswirkungen der Reststoffe beschäftigt hatte, die mengenmäßig wesentlich bedeutender sind. Außerdem ist der Verbrauch an Rohstoffen und Werkstoffen, vor allem von Metallen, zur Herstellung von Katalysatoren wesentlich geringer als der Verbrauch für die Herstellung von Maschinen, Apparaten und anderen Produkten. Auch ist der Energieverbrauch für die Herstellung, Regenerierung und Wiederaufbereitung der Katalysatoren relativ gering im Vergleich zu der benötigten Prozessenergie.

Außerdem fehlt bis jetzt eine Bestandsaufnahme zu den in Deutschland eingesetzten Katalysatoren, ihren Mengen, ihrem Verbrauch und ihrem Verbleib. Eine solche Bestandsaufnahme bildet jedoch die Grundlage für die Untersuchung der Umweltauswirkungen der verbrauchten Katalysatoren.

1.2 Ziele der Untersuchung

Die vorliegende Untersuchung hat zum Ziel, eine Bestandsaufnahme der Industriekatalysatoren in Deutschland zu erstellen. Dazu gehören:

- die Identifizierung der eingesetzten Katalysatoren,
- die Ermittlung der im Gebrauch befindlichen Katalysatormengen und
- die Bestimmung ihres Verbrauchs und Verbleibs.

1.3 Abgrenzung der Untersuchung

Die Untersuchung wird auf der Grundlage der Projektbeschreibung, der definierten Ziele und der üblichen in der Fachwelt verwendeten Definitionen abgegrenzt.

Danach wird die Untersuchung auf die chemische Industrie beschränkt. Diese umfasst für den Zweck dieser Untersuchung die chemische Industrie im engeren Sinne, aber auch verwandte Bereiche, wie die Erdölverarbeitung, die petrochemische Industrie, die Kunststoffindustrie, die Pharmaindustrie usw. Durch den Bezug auf die industriellen Prozesse werden nur die Industriekatalysatoren berücksichtigt. Damit werden die Automobilkatalysatoren ausgeschlossen. Jedoch sollen sekundäre, katalytisch ablaufende Umweltschutzmaßnahmen in der chemischen Industrie wie Abwasser-, Abgas- und Abluftreinigung ebenfalls ein Teil der Untersuchung sein.

Außer den Katalysatoren in der chemischen Industrie sollen auch die Katalysatoren für die Reinigung von Abgasen in Kraftwerken berücksichtigt werden, da sie in relativ großen Mengen verwendet werden und damit den gleichen Maßstäben wie die der chemischen Industrie unterliegen.

Die Untersuchung soll sich hauptsächlich mit der Aktivkomponente des Katalysators beschäftigen. Jedoch wird das Trägermaterial auch berücksichtigt, wenn es unter Umweltgesichtspunkten sinnvoll erscheint. Dies ist der Fall, wenn es eine umweltrelevante Zusammensetzung aufweist oder eine Verwertung anstelle der Beseitigung angebracht ist. Die Promotoren sollen aber in die Untersuchung einbezogen werden.

Der Schwerpunkt der Untersuchung soll auf denjenigen Katalysatoren liegen, die die Rohstoff- und Energieressourcen besonders beeinträchtigen. Daher werden diejenigen Prozesse untersucht, bei denen größere Mengen an verbrauchten Katalysatoren anfallen und bei denen gleichzeitig die Umweltauswirkungen der Katalysatoren groß sind. Damit gehören die untersuchten Prozesse zu der Kategorie „großer Katalysatorverbrauch plus erhebliche Umweltauswirkungen der Katalysatoren“. Solche Prozesse werden in der Regel zur Herstellung von Grund- und Industriechemikalien eingesetzt. Prozesse zur Herstellung von Fein- und Spezialchemikalien gehören nur in Ausnahmefällen hierzu. Jedoch werden nicht alle Prozesse zur Herstellung von Grund- und Industriechemikalien berücksichtigt. Bei manchen ist der Katalysatorverbrauch so gering, dass eine Berücksichtigung entfallen kann.

Die Untersuchung wird auf Deutschland eingeschränkt. Dies ist vor allem für die Datenerhebung (Katalysatoreinsatz und -verbrauch) von Bedeutung. Es werden jedoch Trends in anderen Ländern und Wirtschaftsregionen untersucht, die in nächster Zukunft Einfluss auf die Entwicklung in Deutschland haben können. Wenn Daten für Deutschland nicht verfügbar sind, werden Daten der EU oder anderer Wirtschaftsregionen herangezogen, vorausgesetzt dass ähnliche Verhältnisse vorherrschen.

1.4 Gliederung der Untersuchung

Die Untersuchung gliedert sich entsprechend der oben genannten Ziele und der angewandten Methoden. In Kap. 2 wird die angewandte Methodik der Untersuchung vorgestellt. In Kap. 3 werden die Katalysatoren nach den für die Untersuchung wichtigen Kriterien klassifiziert. In Kap. 4 werden die ausgewählten katalytischen Prozesse nach Einsatzbereichen differenziert vorgestellt. Die für diese Prozesse eingesetzten Katalysatoren und ihr Verbrauch werden in Kap. 5 dargestellt. Der Verbleib der Katalysatoren wird in Kap. 6 behandelt. Die Regenerierungs- und Wiederaufbereitungsverfahren werden in Kap. 7 vorgestellt. In Kap. 8 werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert. Die relevanten Trends bei der Katalysatorentwicklung und -verwendung werden in Kap. 9 dargestellt.

2 Angewandte Methodik

2.1 Strukturierung der Untersuchung und Vorgehensweise

Verschiedenartige Daten und Informationen mussten akquiriert, interpretiert und anschaulich dargestellt werden, um einen Eindruck von dem Stand der Katalysatorwiederaufbereitung und –entsorgung zu geben. Die ersten Bemühungen zur Datenakquisition zeigten, dass viele Daten nicht veröffentlicht bzw. nicht verfügbar sind. Daher war das Ziel, mit einer unvollständigen Informationsbasis ein möglichst klares Bild über den Stand der Wiederaufbereitung und Entsorgung von Katalysatoren zu geben.

Zur Erreichung dieses Zieles wurden in der vorgelegten Studie die Daten und Informationen auf zwei Ebenen akquiriert.

- Auf der Makroebene werden globale Daten zu Katalysatoreinsatz, -standzeiten und -verbrauch sowie zum Stand der Regenerierung und Wiederaufbereitung der Katalysatoren gesammelt und ausgewertet. Diese lagen meistens als Gesamtverbrauch von Katalysatorgruppen sowie als Durchschnittswerte für die Standzeit der Katalysatoren vor. Sie wurden dann nach Prozessgruppen, Sparten, Produktgruppen, Reaktionsarten, Katalysatorstoffe usw. differenziert.
- Auf der Mikroebene wurden diejenigen Prozesse identifiziert, bei denen die Katalysatoren relevante Umweltauswirkungen haben. Als Grundlage wurden die Produktionszahlen und die Umweltrelevanz der Katalysatoren zu Grunde gelegt. Wenn keine Produktionszahlen für Deutschland zur Verfügung standen, wurden die Produktionskapazitäten herangezogen. Sind diese auch nicht verfügbar, wurden die Produktionszahlen für Westeuropa verwendet. In einigen Fällen ist es nicht klar geworden, ob es sich um Produktionszahlen oder Kapazitäten handelt. Für jeden Prozess wurden die Prozess- und Katalysatordaten ermittelt und mit Hilfe von definierten Kriterien qualitativ und quantitativ beschrieben. Dazu gehören auch Daten zum Verbleib der Katalysatoren.

Die auf beiden Ebenen gesammelten Informationen sollen sich ergänzen. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, verschiedenartige Informationen heranzuziehen, und erleichtert es, vorhandene Informationslücken zu schließen. Gleichzeitig bietet sie die Möglichkeit, die Daten aus den beiden Methoden zu überprüfen. Damit handelt es sich bei dieser Vorgehensweise um eine simultane Top-Bottom-/Bottom-Top-Methode.

2.2 Informationsquellen

2.2.1 Veröffentlichte Informationen

Zu den Quellen veröffentlichter Informationen gehören die Fachliteratur in Form von Nachschlagewerken, Fachbüchern, Tagungsberichten, Fachzeitschriften, Untersuchungsberichten von Behörden und Forschungsinstitutionen sowie Broschüren und andere Informationsmaterialien der Unternehmen. Zu dieser Gruppe gehören auch allgemein zugängliche, kostenlose oder kostenpflichtige Datenbanken.

Zur Identifizierung der relevanten Literaturstellen wurden Literaturrecherchen in mehreren Datenbanken durchgeführt. Außerdem wurden einige wichtige Quellen systematisch durchgesehen. Dazu gehören die drei wichtigsten Enzyklopädien der technischen Chemie (Ullmann's Enzyklopädie [27], Kirk-Othmer Encyclopedia [29] und McKetta Encyclopedia [30]) und einige Standardfachbücher. Außerdem wurden die relevanten Zeitschriften systematisch durchgesehen.

Der Stand der Informationen zu den einzelnen katalytischen Prozessen ist in der Fachliteratur sehr unterschiedlich. Prozesse zur Herstellung von Grundchemikalien sind gut beschrieben. Informationen zu den verwendeten Katalysatoren sind nur teilweise vorhanden. Dies gilt vor allem für die Art des Katalysators und seine Zusammensetzung. Informationen zur Standzeit und zum Verbrauch der Katalysatoren sowie zu ihrer Regenerierung bzw. Wiederaufbereitung gibt es nur für wenige Prozesse.

Nicht patentierte Katalysatortechnologien (nicht-proprietäre Technologie, non-proprietary technology) sind besser in der Fachliteratur beschrieben. Anders sieht es mit patentgeschützten Technologien (proprietäre Technologie, proprietary technology) aus. Für diese Prozesse werden die Informationen in der Regel vertraulich behandelt und kaum veröffentlicht.

Genauere Angaben zu den Herstellern der ausgewählten Produkte und den dabei eingesetzten Prozesse sind nur teilweise veröffentlicht. Es kommt hinzu, dass die Daten oft veraltet sind. Durch Produktionsumstellungen, Aufgabe von Produkten, Einführung neuer Produkte, Verwendung von anderen oder neuen Prozessen sowie Fusionen und Übernahmen sind die veröffentlichten Daten nicht immer auf dem aktuellen Stand. Verfügbare Daten sind außerdem verstreut in der Fachliteratur und in Nachrichtenmagazinen der Chemie.

Zu allen relevanten Chemikaliengruppen findet man in der Fachliteratur Ergebnisse von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Diese Daten können jedoch nur sehr begrenzt für diese Untersuchung verwendet werden. Erstens können die Aussagen kaum auf später realisierte großtechnische Prozesse übertragen werden. Zweitens gelangt nur ein Bruchteil der entwickelten Prozesse zu einer großtechnischen Realisierung.

Informationen aus Patentschriften erwiesen sich aus folgenden Gründen als wenig nützlich:

- Eine großtechnische Realisierung der patentierten Prozesse geht aus den Patenten nicht hervor. Der größte Teil der Patente wird überhaupt nicht realisiert.
- Die Angaben in den Patenten sind in den meisten Fällen sehr ungenau. Dies gilt z.B. für die Zusammensetzung des Katalysators, den Temperaturbereich, den Druckbereich usw.
- Die für die Untersuchung relevanten Daten zu Standzeit, Raum-Zeit-Ausbeute, Katalysatormenge usw. sind in den Patentschriften nicht enthalten.

Zu den veröffentlichten Informationen gehören auch diejenigen, die im Internet verfügbar sind. Dies sind Informationen aus Unternehmen, Forschungsinstituten, Verbänden und aus im Internet veröffentlichten Studien. Dieses Instrument wurde auch genutzt. Leider waren die Ergebnisse relativ dürftig.

2.2.2 Informationen aus anderen Quellen

Direkte Kontakte zu Chemieunternehmen sowie zu Herstellern und Entsorgern von Katalysatoren wurden dazu genutzt, die Informationen aus der Fachliteratur zu vervollständigen.

Die Lieferanten von Informationen können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

- Erdölgesellschaften und Raffineriebetreiber,
- Unternehmen der chemischen Industrie (Unternehmen der chemischen Industrie im engeren Sinne und Polymerhersteller),
- Kraftwerksbetreiber,
- Unternehmen der Katalysatorentwicklung, -regenerierung und -wiederaufbereitung,
- Forschungs- und Entwicklungsinstitutionen und
- Verbände und Forschungsinstitute der oben genannten Institutionen.

Nachdem die benötigten Informationen festgelegt wurden, wurden die relevanten Unternehmen und andere Institutionen kontaktiert. Die Informationsakquisition war jedoch aus folgenden Gründen nur teilweise erfolgreich:

- Die richtigen Ansprechpartner konnten nicht immer identifiziert werden. Vor allem bei einem solchen Thema sind Kenntnisse und Erfahrungen auf viele Personen verteilt.
- Wegen der Überlastung der Mitarbeiter in der Industrie ist die verfügbare Zeit für Gespräche sehr begrenzt.
- Ein Großteil der Informationen zu den Prozessen und Katalysatoren sowie zu ihrem Verbrauch und Verbleib wird als Firmen-Know-how betrachtet und nicht bekannt gegeben.

2.2.3 Brauchbarkeit von statistischen Daten zu den Katalysatoren

Veröffentlichte und unveröffentlichte Statistiken zum Verbrauch von Katalysatoren sind sehr unterschiedlich in ihrer Ausführlichkeit und Genauigkeit. Teilweise widersprechen sie sich. Dies hat zwei Ursachen. Erstens weichen die Erfahrungen in den unterschiedlichen Unternehmen hinsichtlich der Aktivität und der Standzeit der Katalysatoren stark voneinander ab. Zweitens sehen die Unternehmen keine Veranlassung, solche Daten zusammenzustellen und zu veröffentlichen. Teilweise werden sie als internes Know-how betrachtet. Daher wird eine systematische Datenerhebung nicht durchgeführt.

Zudem sind die Unterschiede von einer Branche zur anderen sehr groß. In der Erdölverarbeitung, wo relativ wenige Katalysatoren in größeren Mengen eingesetzt werden, ist die Datenbasis wesentlich besser als in der chemischen Industrie. Das Gleiche gilt für die Umweltkatalysatoren mit relativ wenigen Prozessen und Katalysatorarten. In der chemischen Industrie werden dagegen sehr verschiedene Katalysatoren in zahlreichen Prozessen verwendet, die teilweise durch die Anlagebetreiber entwickelt wurden. Daten hierzu sind recht wenig veröffentlicht. Eine Ausnahme bilden einige Großsynthesen.

Auch ist die Datenbasis von einem Land zum anderen verschieden. In den USA werden wesentlich mehr Daten zu den Katalysatoren veröffentlicht als in Deutschland und Europa. Diese Daten sind nur teilweise auf deutsche Verhältnisse übertragbar. Ähnliches gilt für den Verbleib der Katalysatoren. Verschiedene Umweltgesetzgebungen und Industrietraditionen führen zu unterschiedlichem Umgang mit den verbrauchten Katalysatoren.

3 Klassifikation und Beschreibung der Katalysatoren

Ein Katalysator wird als ein Stoff definiert, der die Reaktion beschleunigt, ohne sich chemisch zu verändern. Tausende verschiedener Katalysatoren werden in der chemischen Industrie eingesetzt. Eine wichtige Voraussetzung zur Untersuchung ihrer Umweltauswirkungen ist ihre Klassifikation. Dadurch können sie in Gruppen zusammengefasst und gruppenweise untersucht werden. Die Klassen und Gruppen werden in diesem Kapitel nur soweit beschrieben, wie dies für die Darstellung der Zusammenhänge notwendig ist.

Technische Katalysatoren können nach verschiedenen Kriterien klassifiziert werden. Die klassische Klassifikation wird hier übernommen:

1. Katalyseart (Aggregatzustand),
2. stoffliche Zusammensetzung,
3. Einsatzgebiete,
4. Aufbau der Katalysatoren und
5. Reaktionsart.

Die Klassifikationskriterien werden in den folgenden Unterkapiteln besprochen.

3.1 Katalyseart

Katalysatoren werden nach der Katalyseart (dem Aggregatzustand) in homogene und heterogene Katalysatoren eingeteilt. Auch sind Übergangsformen gebräuchlich. Diese Klassifikation ist am meisten verbreitet. Die heterogenen Katalysatoren sind mit einem Marktanteil von 85 bis 90% wirtschaftlich wesentlich wichtiger. Daher spielen sie für diese Untersuchung eine erheblich größere Rolle als die homogenen Katalysatoren. In Kap. 3.1.1 werden die homogenen und in Kap. 3.1.2 die heterogenen Katalysatoren erläutert.

3.1.1 Homogene Katalysatoren

Die homogene Katalyse findet in einer einheitlichen Gas- oder Flüssigphase statt. Die Katalysatoren sind molekular in der Reaktandenphase verteilt. Sie zeichnen sich durch hohe Selektivität aus. Zu den homogenen Katalysatoren gehören im engeren Sinne die Übergangsmetallverbindungen (organometallische Katalysatoren). Im erweiterten Sinne gehören auch die Mineralsäuren dazu.

Die Anwendung von Mineralsäuren als Katalysatoren wurde seit den Anfängen der chemischen Industrie praktiziert. Die Übergangsmetallkatalysatoren wurden dagegen erst in den letzten vier Jahrzehnten zur großtechnischen Reife gebracht. Dadurch erhielt die homogene Katalyse einen großen Auftrieb und gewinnt trotz ihres geringen Anteils immer mehr an Bedeutung. Dies gilt nicht nur für die Spezialchemikalien, sondern auch für die Grund- und Industriechemikalien. Bekannte Beispiele sind die Hydrierungsreaktionen bei der Polymerisation und der Oxo-Synthese sowie die Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Dabei ist die Oxo-Synthese die mengen- und wertmäßig bedeutendste Homogenkatalyse. Solche Katalysatoren werden in kleinen Mengen eingesetzt und oft intern, teilweise in situ, von den Chemieunternehmen hergestellt.

Bei der homogenen Katalyse können größere Katalysatorverluste entstehen, die die Wirtschaftlichkeit der Prozesse beeinflussen. Dies hängt damit zusammen, dass der Katalysator

aus der homogenen Phase schwer zu trennen ist, da er in der Reaktionsmischung gelöst ist (siehe Kap. 6.1.3.2). Physikalische Trennverfahren sind nur vereinzelt anwendbar, und man muss die Katalysatoren chemisch trennen. Wenn die Konzentration des Katalysators sehr gering ist, belässt man ihn im Produkt. Dies ist oft der Fall bei Feinchemikalien.

Zu den Übergangsformen zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren gehören die heterogenisierten Homogenkatalysatoren. Verschiedene Versuche wurden in den letzten Jahrzehnten unternommen, um die oben genannten Nachteile zu mildern. Die Forschung ging unter anderem in Richtung der Heterogenisierung der homogenen Katalysatoren, indem die homogenen Katalysatoren auf Trägern fixiert wurden, um die Abtrennung vom Produkt zu erleichtern. Die Fixierung kann durch ionische oder kovalente Bindung der Aktivkomponente an funktionelle Gruppen des Trägers oder durch Adsorption erfolgen. Ein Beispiel für solche Trägermaterialien sind Polymerträger. Allerdings handelt es sich dabei um eine chemische Bindung an den Träger. Diese Entwicklungen haben noch keine große technische Bedeutung (zur homogenen Katalyse siehe [71]).

Eine weitere Übergangsform bilden die Metallocenen, die im Gegenteil zu den homogenen Katalysatoren mehrere aktive Zentren ausweisen. Beispiele hierzu sind $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Diese Gruppe von Katalysatoren findet Anwendung bei der Polymerisation von Olefinen (siehe Kap. 5.3.4).

3.1.2 Heterogene Katalysatoren

Die heterogene Katalyse findet zwischen mehreren Phasen statt. Überwiegend ist der Katalysator ein Feststoff, während die Reaktanden Gase oder Flüssigkeiten sind. Die Trennung des Katalysators ist hierbei wesentlich einfacher als bei der homogenen Katalyse. Aus diesem Grund und wegen der größeren Mengen an heterogenen Katalysatoren ist die Bedeutung der Wiederaufbereitung und Rückführung der Katalysatoren insgesamt größer. Heterogene Katalysatoren werden in Vollkatalysatoren und Trägerkatalysatoren eingeteilt (siehe Kap. 3.3).

3.2 Katalysatorzusammensetzung

Die stoffliche Zusammensetzung der Katalysatoren ist ein weiteres wichtiges Klassifikationskriterium. Verschiedene Einteilungen der Katalysatoren nach Stoffgruppen sind, je nach Zweck der Untersuchung, in der Fachliteratur angegeben worden. Für die Untersuchung der Umweltauswirkungen der Katalysatoren erscheint die folgende Einteilung sinnvoll:

1. Edelmetalle,
2. Nichtedelmetalle,
3. Zeolithe und andere Säure-Basen-Katalysatoren,
4. Mineralsäuren und
5. andere Katalysatoren.

Die Metalle spielen eine hervorragende Rolle in der Katalyse. Die meisten Katalysatoren sind Metallkatalysatoren. Wertmäßig dominieren sie bei weitem. Daher wird im Folgenden kurz auf sie eingegangen.

Ca. 75 Elemente gehören zu den Metallen. Sie werden oft entsprechend dem Periodensystem eingeteilt. Danach gilt Folgendes:

Die I. und II. Hauptgruppe enthalten nur Metalle:

- I. Hauptgruppe (Alkali-Metalle): Li, Na, K, Rb, Cs, Fr,
- II. Hauptgruppe (Erdalkali-Metalle): Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

In der III. und IV. Hauptgruppe sind folgende Metalle vertreten. .

- III. Hauptgruppe: Al, In, Ti
- IV. Hauptgruppe: Pb, α -Sn

Die anderen Elemente der III. und IV. Hauptgruppe sind Halbmetalle.

Die Elemente der Nebengruppen sind alle Metalle. Die Nebengruppen werden jeweils nach einem Element der Nebengruppe bezeichnet:

- I. Nebengruppe (Kupfer-Gruppe): Cu, Ag, Au
- II. Nebengruppe (Zink-Gruppe): Zn, Cd, Hg
- III. Nebengruppe (Skandium-Gruppe): Sc, Y, La, Ac usw. (siehe unten Seltenerdmetalle)
- IV. Nebengruppe (Titan-Gruppe): Ti, Zr, Hf, Ku
- V. Nebengruppe (Vanadium-Gruppe): V, Nb, Ta
- VI. Nebengruppe (Chrom-Gruppe): Cr, Mo, W
- VII. Nebengruppe (Mangan-Gruppe): Mn, Tc, Re
- VIII. Nebengruppe bestehend aus drei Untergruppen:
 Eisengruppe : Fe, Co, Ni
 Gruppe der leichten Platin-Metalle: Ru, Rh, Pd
 Gruppe der schweren Platin-Metalle: Os, Ir, Pt

Die Metalle der I. Hauptgruppe werden relativ selten als aktive Katalysatoren, dafür aber mehr als Promotoren eingesetzt.

Die Metalle der II. Hauptgruppe werden als Metalloxide in der Katalyse eingesetzt. Sie können auch als Trägermaterialien eine wichtige Rolle spielen.

Die Seltenerdmetalle der III. Nebengruppe bestehen aus 16 Elementen. Von diesen werden folgende Elemente als Katalysatoren in reiner Form oder als Gemische verwendet: Gadolinium, Ytterium, Samarium, Neodym, Lanthan und Cer [21], [73].

Die Metalle werden auch nach der Sauerstoffaffinität in drei Gruppen unterteilt:

1. Edelmetalle: Sie weisen eine geringe Affinität zu Sauerstoff auf. Dazu gehören Silber, Gold, Platin, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium und Iridium. Das Quecksilber ist streng genommen ein Edelmetall. Für diese Untersuchung soll es zu den Nichtedelmetallen gerechnet werden, da es wegen seinem relativ geringen Wert in der Wiederaufbereitung wie ein Nichtedelmetall behandelt wird.
2. Halbedelmetalle: Sie weisen eine begrenzte Affinität zum Sauerstoff auf, wie z.B. Kupfer, Zinn, Nickel usw.
3. Unedle Metalle: Eisen, Zink, Magnesium, Aluminium, Calcium, Natrium usw.

Die beiden letzten Gruppen werden oft zusammengefasst und als Nichtedelmetalle (englisch: base metals) bezeichnet. Diese Bezeichnung wird in dieser Untersuchung verwendet, um alle Nichtedelmetalle zu charakterisieren.

Die Metalle werden auch nach ihrer Dichte in Schwer- und Leichtmetalle eingeteilt. Die Grenze zwischen den beiden Gruppen wird nicht einheitlich festgelegt. Das Römp-Lexikon [22] setzt die Grenze bei 3,5-5 g/cm³ und zählt auch Halbmetalle, wie Se und As, zu den Schwermetallen. Es nimmt aber die Edelmetalle aus der Gruppe der Schwermetalle heraus.

Für diese Untersuchung wird die Grenze bei der Aluminium-Dichte von $4,55 \text{ g/cm}^3$ festgelegt, wobei Aluminium nicht zu den Schwermetallen gerechnet wird. Schwermetalle sind nicht untereinander chemisch verwandt. Beispielsweise gehören alle Edelmetalle zu den Schwermetallen, aber nur ein Teil der Nichtedelmetalle. Dadurch kann ein Metall mehrfach durch die Zugehörigkeit zu einer Metallgruppe charakterisiert werden. Damit weicht diese Einteilung von der oben verwendeten Einteilung nach dem Periodensystem ab. Die wichtigsten Schwermetalle sind: Pb, Ca, Cr, Co, Fe, Au, Cu, Mn, Mo, Ni, die Platin-Metalle, Hg, Ag, V, W, Zn und Sn.

Eine weitere Möglichkeiten der Klassifikation besteht darin, die Metalle in Eisen- (Fe, Co, Ni) und Nichteisenmetalle einzuteilen. Diese Einteilung ist in der Technik gebräuchlich.

Man unterscheidet außerdem Metallkatalysatoren und andere Metallverbindungen. Als Metallkatalysatoren werden solche Katalysatoren bezeichnet, bei denen das katalytisch aktive Metall entweder in reiner Form oder in Legierung mit anderen Metallen vorliegt. Dazu gehören Edelmetallpulver, Edelmetallnetze und das Raney-Nickel. Bei den Metallverbindungen liegt das Metall als Oxid oder Salz vor.

Die Metalle und ihre Verbindungen werden in zwei Unterkapiteln behandelt, die Edelmetalle in Kap. 3.2.1 und die Nichtedelmetalle in Kap. 3.2.2. Diese Einteilung hat sich in der Katalysatorwirtschaft eingebürgert.

Zeolithe, Mineralsäuren und andere Katalysatoren werden in den Unterkapiteln 3.2.3, 3.2.4 und 3.2.5 erläutert. Bei der Behandlung der Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren werden sowohl die Metalle, die Metalllegierungen als auch die Verbindungen der Metalle behandelt, wenn sie nicht unter einer anderen Katalysatorgruppe besprochen werden.

3.2.1 Edelmetalle

Die Edelmetallkatalysatoren haben eine große Bedeutung in der Katalysatorwirtschaft. Alle Edelmetalle können in metallischer Form und als Metalllegierungen für die Katalyse eingesetzt werden. Dies hängt mit ihrem Charakter zusammen, instabile Oxide zu bilden. Vor allem besitzen die Platin-Metalle ausgezeichnete katalytische Eigenschaften. Sie werden in zahlreichen Prozessen in allen Sparten und Einsatzbereichen eingesetzt. Aus dieser Gruppe haben Pt, Pd und Rh die größte Bedeutung. Pd ist ein besonders hervorragender Katalysator und ist gleichzeitig aktiv und selektiv. Auch Silber findet einige Anwendungen. Wesentlich weniger werden Gold und Quecksilber als Katalysatoren eingesetzt.

In Tabelle 1 werden die wichtigsten Reaktionen genannt, bei denen Edelmetallkatalysatoren verwendet werden. In der Fachliteratur werden umfangreiche Listen von Prozessen angegeben, bei denen Edelmetallkatalysatoren eingesetzt werden (siehe z.B. [24,S.246]).

Tabelle 1: Einsatzbereiche der Edelmetallkatalysatoren

Metall	Reaktion/Einsatzbereich
Platin-Metalle	Oxidation, Hydrierung, Dehydrierung
Ag	Oxidation

Edelmetalle werden sowohl bei der homogenen als auch bei der heterogenen Katalyse verwendet. Als Beispiel für die homogene Katalyse sind hier die organischen Rh-Komplexe für die Niederdruck-Hydroformulierung von Olefinen zu nennen. In der heterogenen Katalyse

gibt es zahlreiche Verwendungen (siehe z.B. [24,S.246]). Die mengenmäßig bedeutenden Prozesse werden in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Mengenmäßig bedeutende Prozesse mit Edelmetallkatalysatoren

Einsatzbereich	Prozess/Produkt
Raffinerieprozesse	Katalytisches Reforming, Hydrocracking, Isomerisierung
Prozesse der chemischen Industrie	Vinylchlorid, Formaldehyd, Ethylenoxid, Vinylacetat, Salpetersäure, Cyclohexan, Caprolactam, Adiponitril, Toluylendiisocyanat, Cyanwasserstoff, Essigsäure, Acetaldehyd, 1-Butanol, Butyraldehyd, Wasserstoffperoxid
Umweltprozesse	Abgasreinigung

3.2.2 Nichtedelmetalle

Die Nichtedelmetalle werden in großen Mengen als Katalysatoren verwendet und in unterschiedlichen Formen als Katalysatoren eingesetzt. Um sie besser untersuchen zu können, werden sie in folgende Gruppen unterteilt:

- **Metallkatalysatoren:** Zu dieser Gruppe gehören diejenigen Katalysatoren, bei denen die Metalle in reiner Form oder als Legierung vorliegen. Nur einige Nichtedelmetalle bewahren unter Reduktionsbedingungen die metallische Form und können in dieser Form als Katalysatoren eingesetzt werden. Von den Übergangsmetallen sind es Fe, Co, Ni, Mo und W und von den Nichtübergangsmetallen Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Sb, Te, Pb und Bi.
- **Metalloxide:** Zu den Oxiden zählen die halbleitenden Oxide und die nichtleitenden Oxide. Beispiele für die erste Gruppe sind Cr_2O_3 , V_2O_5 , CdO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , BiO_3 , NiO , ZnO , Bi_2O_3 , MoO_3 , CuO und TiO_2 . In größeren Mengen werden vor allem Fe_3O_4 , MoO_3 und V_2O_5 eingesetzt. Sie sind gute Oxidationskatalysatoren und werden in ihrer Aktivität nur von den Edelmetallen übertroffen. Zur zweiten Gruppe gehören Al_2O_3 , MgO und SiO_2 . Sie werden in Kap. 3.2.3 behandelt (siehe auch Kap. 3.3).
- **Metallhalogenide:** Verschiedene Metallhalogenide werden als Katalysatoren verwendet, wie z.B. CuCl_2 , FeCl_2 , und AlCl_3 . CuCl_2 wird überwiegend für Oxidationsprozesse und AlCl_3 für Alkylierungsprozesse verwendet. Das AlCl_3 gilt als umweltbelastend. Seit vielen Jahren wird diskutiert, es zu ersetzen. Phosphorsäure und die Zeolithe bilden eine Alternative hierzu. Zu dieser Gruppe gehören auch die Friedel-Craft-Katalysatoren. Dies sind Metallhalogenid-Schlämme (Lewis-Säuren), die zur Katalyse von Alkylhalogeniden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendet werden. Sie werden seit vielen Jahrzehnten kommerziell eingesetzt. Wirtschaftliche, technische und ökologische Faktoren haben jedoch zur Entwicklung von Ersatzkatalysatoren geführt (siehe Kap. 3.2.4).
- **Metallsulfide:** Sulfide der Metalle Co, Mo, Ni und W sind schwefelresistente Katalysatoren und werden überwiegend zur Entschwefelung von Erdgas und von Erdölfraktionen eingesetzt.
- **Andere Metallsalze:** Verschiedene Metallsalze werden als Katalysatoren verwendet. Beispiele dazu sind Metallacetate (Co-Acetat, Cu-Acetat, Sn-Acetat), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ usw.

Eine Auswahl der wichtigsten Metallkatalysatoren mit den zugehörigen Reaktionen bzw. Einsatzbereichen wird in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Einsatzbereiche der Nichtedelmetallkatalysatoren

Metall	Reaktion/Einsatzbereich
Co	Polymerisation, Hydrierung, Dehydrierung
Co-Mo	Hydrierende Entschwefelung (vor allem von Erdöl)
Cr	Dehydrierung
Cu	Oxidation, Isomerisierung, Hydrierung
Mo	Hydrierung, Dehydrierung, Reduktion [60,S.479]
Ni	Hydrierung, Dehydrierung, Isomerisierung
Ni-Mo	Hydrierende Entschwefelung (vor allem von Erdöl)
V	Selektive Oxidation (V_2O_5)
W-Mo	Hydrierende Entschwefelung (vor allem von Erdöl)
Zn	Entschwefelung (von Erdgas und schwefelhaltigen Abgasen in der chemischen Industrie)

Die Seltenerdmetalle werden in der Katalysatortechnologie als Promotoren verwendet (siehe z.B. [75], [21]). Zum Beispiel enthalten die Zeolithe für das katalytische Cracken 5 bis 20% Seltenerdmetalle [16]. Dadurch entsteht ein höherer Anteil an C_5 -Fraktionen. Auch werden Seltenerdmetalle zur α -Form des Aluminiumoxids zugegeben, das als Trägermaterial verwendet wird, um die Oberflächenaktivität oberhalb von 1000 °C zu erhöhen.

In Tabelle 4 werden die wichtigsten Prozesse genannt, bei denen Nichtedelmetallkatalysatoren eingesetzt werden.

Tabelle 4: Die wichtigsten Nichtedelmetallkatalysatoren mit den dazugehörigen Prozessen und Produkten

Nichtedelmetall-katalysator	Prozess/Produkt
Co-Mo	Hydrotreating (Benzin und Mitteldestillate)
Cr	1,4-Butadien aus Butan Styrol aus Ethylbenzol
$CuCl_2$	1,2-Dichlorethan
Cu-Cr	Methanol aus Synthesegas
Cu-Zn	CO-Niedertemperaturkonvertierung
Cu-ZnO	Methanol aus Synthesegas
Fe-Cr	CO-Hochtemperaturkonvertierung
Fe_2O_3 , Fe_3O_4	Styrol aus Ethylbenzol Ammoniak aus Synthesegas
Ni	Synthesegas aus Methan (Reforming) Hydrierung von Ölen und Fetten Methanisierung von CO und CO_2 Hydrocracking
Ni-Mo	Hydrotreating (Benzin und Mitteldestillate)
V_2O_5	Schwefelsäure aus Schwefeldioxid Maleinsäureanhydrid aus Benzol Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und Naphthalin Acrylnitril aus Propen und Ammoniak
W-Mo	Hydrotreating (Benzin und Mitteldestillate)
ZnO	Entschwefelung von Erdgas und schwefelhaltigen Abgasen
$ZnO-Cr_2O_3$	Methanol aus Synthesegas

3.2.3 Zeolithe und andere Säure-Basen-Katalysatoren

Die Zeolithe gehören zur Gruppe der Molekularsiebe mit einem Aluminosilikat-Gerüst und fungieren als starke Säuren. Sie sind stark wasserhaltige, kristalline Aluminosilikate natürlichen oder synthetischen Ursprungs mit hochgeordneten Strukturen. Dabei unterscheidet man eine Reihe von Strukturtypen, die unter Zusatz von organischen Basen hergestellt werden. Der Al_2O_3 -Gehalt liegt zwischen 60 und 65 Gew.-% und der SiO_2 -Gehalt zwischen 35 und 40-Gew.-%.

Obwohl die Zeolithe zu den Nichtedelmetallkatalysatoren gehören, werden sie in einem gesonderten Kapitel behandelt, da sie eine wichtige Rolle bei den katalytischen Prozessen spielen und ihre Umweltauswirkungen sich von denen anderer Metalle unterscheiden.

Große Mengen Zeolithe werden als Katalysatoren eingesetzt, wobei ca. 90% für das katalytische Cracken verwendet werden (siehe Kap. 4.1.2.1). Ihre Bedeutung nimmt zu. Zukünftig werden eventuell viele Metall-, Mineralsäure- und Lewis-Säure-Katalysatoren durch sie ersetzt werden können. Es wird daran gearbeitet, dass sie möglichst bald die Mineralsäurekatalysatoren und das Aluminiumchlorid ersetzen, die eine nicht geringe Umweltbelastung darstellen [94], [112], [170]. Tatsächlich wurde das Aluminiumchlorid für die Isomerisierung der C_8 -Fraktion durch Verwendung einer Variante des Mobil-Badgar-Prozesses weitgehend ersetzt. Auch bei der Herstellung von Cumol aus Benzol und Propen beobachtet man eine langsame Verfahrenssubstitution, wobei bei den neuen Verfahren durchweg Zeolithe als Katalysator verwendet werden.

Inzwischen sind zahlreiche Modifikationen im Einsatz. Zeolithe werden mit verschiedenen Metallen dotiert wie z.B. Pt, Pd oder Ni, wobei ein Gehalt bis 0,5% erreicht wird. Sie werden überwiegend bei Raffinerieprozessen und in der Petrochemie verwendet. In die Industrie-, Fein- und die Spezialchemikalien finden sie langsam Eingang. Beispiele für die Anwendung von Zeolithen sind in Tabelle 5 angegeben (für weitere Prozesse siehe z.B. [112]).

Tabelle 5: Beispiele für die Verwendung der Zeolithe als Katalysatoren

Einsatzbereich	Prozess
Raffinerieprozesse	<ul style="list-style-type: none">• Katalytisches Cracken• Hydrocracking• Isomerisierung• Dewaxing-Prozesse• MTG-Prozess (methanol to gasoline)
Chemische Prozesse	<ul style="list-style-type: none">• Mobil-Badger-Prozess (Ethylbenzol aus Ethen und Benzol)• Xylol-Isomerisierung zur Gewinnung von höheren p-Xylol-Anteilen in C_8-Aromaten• Cumol aus Benzol und Propen• MTO-Prozess (methanol to olefin)
Umweltprozesse	<ul style="list-style-type: none">• Abgasentstickung

Die anderen Säure-Basen-Katalysatoren sind nichtleitende Metall- und Halbmetalloxide und werden analog zu den Zeolithen sowohl als Katalysatoren als auch als Trägermaterial verwendet. Die wichtigsten unter ihnen sind Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 und P_2O_5 . Sie sind starke Säuren und werden auch als feste Säuren bezeichnet. Die Bezeichnung feste Säuren gilt sowohl für die genannten Oxide als auch für Mineralsäuren auf Trägermaterial (weiteres hierzu [117]).

3.2.4 Mineralsäuren

Mehrere Mineralsäuren werden als Katalysatoren verwendet. Die wichtigsten unter ihnen sind H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF und HCl. Sie werden vor allem bei Polymerisation, Isomerisierung und Alkylierung in der Erdölverarbeitung und Petrochemie eingesetzt. Sie werden in großen Mengen verbraucht und gelten als Niedrig-Preis-Katalysatoren. Ihre Standzeit ist sehr gering. Nach Verlust der Aktivität durch starke Verunreinigungen werden sie ähnlich anderen verunreinigten Säuren in der chemischen Industrie behandelt (siehe Kap. 7.2.2). Aus diesen Gründen erscheinen sie manchmal nicht in den Statistiken der Katalysatoren.

Der wichtigste Mineralsäurekatalysator ist die Schwefelsäure. Sie findet zahlreiche Anwendungen als Katalysator in der chemischen Industrie und in der Erdölverarbeitung und wird in großen Mengen eingesetzt (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Beispiele für die Verwendung der Schwefelsäure als Katalysator

Produkt	Herstellungsverfahren
2-Butanol	Hydratisierung von Buten
Alkylbenzin	Alkylierungsprozess
Ethanol	Hydratisierung von Ethen
Ethylenglykol	Hydratisierung von Ethylenoxid
Isopropanol	Hydratisierung von Propen
Monochloressigsäure	Hydrolyse von Trichlorethen
Phenol	Oxidation von Cumol

Phosphorsäure wird auch in einigen Prozessen als Katalysator verwendet (Tabelle 7). Bei neueren Entwicklungen wird die Säure auf Trägermaterial aufgetragen (siehe unten).

Tabelle 7: Beispiele für die Verwendung von Phosphorsäure als Katalysator

Produkt	Herstellungsverfahren
Cumol	Alkylierung von Benzol
Ethylbenzol	Alkylierung von Benzol
Isopropanol	Hydratisierung von Propen
Polymerbenzin (Alkylparaffine)	Polymerisation

Flusssäure (HF) galt lange Zeit als der klassische Katalysator für Alkylierungs-Prozesse in der Erdölraffination, vor allem für die Alkylierung von Isobutan mit Buten. Außerdem wird sie zur Alkylierung von Benzol zu Cumol, zur Isomerisierung von Xylol-Gemischen und zur Herstellung von Alkylparaffinen eingesetzt (siehe Tabelle 8). Wegen ihrer Toxizität steht sie im Mittelpunkt der Diskussion. (siehe Kap. 7.2.2).

Tabelle 8: Beispiele für die Verwendung von Flusssäure als Katalysator

Produkt	Herstellungsverfahren
Cumol	Alkylierung von Benzol
Alkylparaffine	Alkylierung von Paraffinen
p- und o-Xylol	Isomerisierung von m-Xylol

Ein weiterer Mineralsäurekatalysator ist die Salzsäure, die zur Herstellung von Bisphenol-A aus Phenol und Aceton verwendet wird.

In den letzten Jahren wurden weitere Säurekatalysatoren entwickelt. Diese werden als feste Säuren bezeichnet, da sie auf ein Trägermaterial aufgetragen werden. Man kommt mit geringeren Mengen aus, und sie haben wesentlich höhere Standzeiten als die konventionellen Säurekatalysatoren [58]. Zu nennen sind Ersatzkatalysatoren für die Friedel-Craft-Katalysatoren zur Alkylierung von Aromaten. Zu diesen Prozessen gehören das Verfahren zur Herstellung von linearen Alkylbenzolen, das Verfahren zur Herstellung von Cumol und das Verfahren zur Herstellung von Ethylbenzol in der Flüssigphase. Verwendet wird eine feste Phosphorsäure für die Cumol-Herstellung. Ende 1996 betrug der Anteil dieses Prozesses an der Gesamtproduktion 70% [19].

Organische Säuren werden auch gelegentlich als Katalysatoren verwendet, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure zur Herstellung von Dimethylterephthalat aus p-Xylol. Die eingesetzten Mengen sind jedoch sehr gering im Vergleich zu den anorganischen Mineralsäuren.

3.2.5 Andere Katalysatoren

Diese Gruppe ist nicht homogen und umfasst verschiedene Arten von Katalysatoren. Dazu gehören beispielsweise:

- Metallkomplekxkatalysatoren (wie z.B. Ziegler-Natta-Katalysatoren und Metallocene) (siehe Kap. 5.3.4)
- Phosphite und
- Aktivkohle.

Die organischen Peroxide werden in größeren Mengen als freiradikale Initiatoren bei der Herstellung von PVC und LDPE eingesetzt. Sie sind keine Katalysatoren im engeren Sinne und werden daher nicht weiter behandelt.

In Tabelle 9 werden einige Katalysatoren der Gruppe „andere Katalysatoren“ mit ihren Einsatzprozessen aufgelistet.

Tabelle 9: Andere Katalysatoren mit ihren Einsatzprozessen

Katalysator	Prozess/Produkt
Metallkomplekxkatalysatoren	PP, HDPE, BR, PIR
Basen	NaOH oder Ca(OH) ₂ : Ameisensäure aus CO und H ₂ O Ca(OH) ₂ : Pentaerythrit aus Acetaldehyd und Formaldehyd
Halbmetalle	Se: Methylendiphenylenisocyanat Antimonoxid: Polyester
Phosphite	Alkaliphenylphosphinate: Polyamide
Halogene	BF ₃ : Ethylbenzol aus Benzol HBF ₄ : Alkylbenzole durch Alkylierung von Benzol
Aktivkohle	Rekuperationsschwefel aus schwefelhaltigem Erdgas Entstickung von Abgasen
Triethylphosphat	Essigsäureanhydrid aus Essigsäure

3.3 Aufbau der Katalysatoren

Heterogene Katalysatoren können nach ihrem Aufbau in Voll- und Trägerkatalysatoren unterschieden werden. Homogene Katalysatoren sind von dieser Klassifikation nicht berührt.

3.3.1 Vollkatalysatoren

Vollkatalysatoren können verschiedene Formen annehmen, z.B. Netze, Pulver, Tabletten usw. Typische Beispiele für Vollkatalysatoren sind Pt/Rh-Netze für die Herstellung von Salpetersäure, Fe_2O_3 mit Cr_2O_3 -Zusätzen für die CO-Hochtemperaturkonvertierung, Fe_2O_3 für die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Bei der Herstellung von Vollkatalysatoren werden oft die Aktivkomponenten aus wässriger Salzlösung gefällt, gewaschen und getrocknet. An die Trocknung schließt sich eine Formgebung an, z.B. in Form von Tabellen oder Strängen, eventuell unter Zugabe von Zusätzen.

3.3.2 Trägerkatalysatoren

Die Trägerkatalysatoren machen die größte Gruppe der heterogenen Katalysatoren aus und haben die größte wirtschaftliche Bedeutung. Sie sind vor allem in Erdölverarbeitungsprozessen dominierend. Die Auftragung des Katalysators auf das Trägermaterial sorgt für eine größere Oberfläche und damit eine höhere Aktivität sowie eine bessere Regenerierbarkeit. Außerdem trägt es zur mechanischen Festigkeit der Katalysatoren bei.

Die Trägerkatalysatoren teilt man in Tränk- und Schalenkatalysatoren ein. Bei den Tränkkatalysatoren werden eine oder mehrere Aktivkomponenten auf den Träger gebracht, indem der Träger mit einer Lösung, z.B. Salzlösung, getränkt und getrocknet wird. Anschließend wird der Katalysator erhitzt und die aufgebrachten Metallsalze werden zu Oxiden zersetzt. Ein Beispiel hierzu ist die Herstellung des Ethylenoxid-Katalysators, bei dem eine Silbersalz-Lösung auf Al_2O_3 aufgetränkt wird.

Bei den Schalenkatalysatoren wird eine vorher hergestellte Aktivkomponente in dünner Schicht festhaftend auf den Träger aufgebracht. Die wirksame Aktivkomponente kann dabei eine Dicke von 0,1 bis 0,3 mm haben. Das Trägermaterial kann verschiedene Formen haben, wie z.B. Pellets, Ringe, Pulver usw.

In manchen Fällen ist das Trägermaterial eine aktive Komponente, wie z.B. bei Edelmetallen auf Aluminiumoxid. Damit ist eine genaue Abgrenzung zwischen der Aktivkomponente und dem Trägermaterial nicht immer möglich. Einerseits macht sich die Metalldispersion am Trägermaterial bemerkbar, andererseits haben die aciden Zentren des Aluminiumoxids Einfluss auf die Aktivität. Durch Wechselwirkungen zwischen dem Katalysator und dem Trägermaterial kann eventuell auch die Selektivität des Katalysators verbessert werden.

Als Katalysatorträger werden poröse Festkörper verwendet, wie Kieselgur, Silikagel, Aluminiumoxide, Magnesiumoxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Zeolithe, Aktivkohle, keramische Feststoffe und Polymere. Trägermaterialien in einem Prozess können als Katalysatoren in einem anderen Prozess wirken.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hat sich wegen seiner günstigen Eigenschaften zum Standardträgermaterial für viele Prozesse entwickelt. Jedoch ist es bis 450 °C stabil. Andere Konfigurationen des Al_2O_3 bleiben bis zu Temperaturen von 600 °C stabil. Auch niedrige Druckverluste stellen eine wichtige Anforderung dar.

Polymere als Katalysatorträger haben in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen. Man erhält sie durch chemische Modifikation von vorgeformten Polymeren mit großer Oberfläche (siehe z.B. [108]). Sie eignen sich für feste Säuren, in dem diese auf den Polymer aufgetragen werden (siehe Kap. 3.2.4).

Die Masse der Aktivkomponente ist in der Regel kleiner als die des Trägermaterials und kann teilweise nur ein Bruchteil davon sein. Am deutlichsten ist dies bei den Edelmetallen zu beobachten.

3.3.3 Promotoren

Auch werden oft Promotoren zu den Katalysatoren zugegeben. Diese sind Substanzen, die selbst nicht katalytisch aktiv sind, jedoch die Aktivität von Katalysatoren erhöhen. In der Regel sind die Mengen der Promotoren wesentlich kleiner als die der Aktivkomponenten und liegen bei einigen wenigen Prozenten. In einzelnen Fällen können sie höher als die Aktivkomponente liegen. Dabei können die Promotoren unterschiedlich wirken:

1. Die Selektivität wird durch Beeinflussung der aktiven Katalysatoroberfläche erhöht.
2. Sie beeinflussen den elektrischen Charakter der aktiven Phase und damit die chemische Bindung der Adsorbate.
3. Sie inhibieren das Wachstum kleiner Katalysatorpartikel zu größeren, weniger aktiven Teilchen.
4. Sie schützen die aktive Phase gegen Katalysatorgifte.

Dabei kann ein Katalysator mehrere Promotoren enthalten. Die Promotoren können aus Metallen, Oxiden, Nichtmetallen usw. sein. Zur Veranschaulichung sollen einige Beispiele für die Promotoren in Tabelle 10 angegeben werden.

Tabelle 10: Beispiele für Promotoren [1,S.188], [18]

Katalysator/Prozess	Promotor
Al ₂ O ₃	SiO ₂ , ZrO ₂ , P, K ₂ O, HCl, MgO
Zeolithe (katalytisches Cracken)	Pt, Seltenerdmetalle, Al ₂ O ₃
Pt/Al ₂ O ₃ (katalytisches Reforming)	Re
MoO ₃ /Al ₂ O ₃ (Hydrotreating)	Ni, Co
Ni/Keramikträger (Dampfpreformierung)	K
Cu/Al ₂ O ₃ (CO-Niedertemperaturkonvertierung)	ZnO
Fe ₃ O ₄ (Ammoniak-Synthese)	K ₂ O, Al, Ca
Ag (Ethylenoxid)	Alkalimetalle

Da die Promotoren bis zu 25% des Katalysatorgewichts ausmachen können, sollen sie dort in der Untersuchung berücksichtigt werden, wo ihr Anteil bedeutend ist. Damit wird kein direkter Unterschied zwischen der Aktivphase und den Promotoren gemacht. Nur wenn ihr Anteil sehr gering ist oder die Umweltauswirkungen vernachlässigbar sind, werden sie nicht berücksichtigt.

3.4 Deaktivierung und Standzeit

3.4.1 Deaktivierung von Katalysatoren

Katalysatoren können ihre Aktivität bzw. Selektivität nach wenigen Minuten so weit verlieren, dass sie nicht mehr wirtschaftlich verwendet werden können. Andere Katalysatoren kön-

nen über Jahre in Betrieb bleiben. Unter Aktivität wird hier das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit zu einem bestimmten Zeitpunkt t zur Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn des Katalysatoreinsatzes ($t = 0$) verstanden. Unter Selektivität versteht man die Begünstigung der Entstehung eines Reaktionsproduktes gegenüber anderen Produkten.

Vier Gründe können für den Verlust der Aktivität bzw. Selektivität maßgeblich sein:

- Vergiftung durch Katalysatorgifte: Typische Katalysatorgifte sind H_2S , COS , As , Pb , Hg usw.
- Sintern: Damit ist eine thermische Zersetzung des Katalysators gemeint, was mit dem Verlust der katalytischen Oberfläche verbunden ist.
- Ablagerungen: Verschiedene Arten von Ablagerungen können sich auf der Aktivkomponente bilden. Ein typisches Beispiel ist der Koks-niederschlag auf dem Katalysator bei vielen organischen Synthesen und bei der Erdölverarbeitung.
- Verlust über Dampfphase: Es können sich flüchtige Verbindungen des katalytisch aktiven Metalls bilden.

Nicht nur der Verlust an Aktivität bzw. Selektivität zwingt zum Austausch des Katalysators. Auch die mechanischen Eigenschaften können sich ändern. Dadurch können beispielsweise Katalysatoren brüchig werden oder ihre mechanische Stabilität verlieren (weiteres zur Deaktivierung siehe [97]).

3.4.2 Standzeit von Katalysatoren

Der Begriff „Standzeit“ wird unterschiedlich gehandhabt. Allgemein versteht man unter Standzeit die Betriebszeit bis zur „wirtschaftlichen“ Deaktivierung des Katalysators. D.h., bis er regeneriert oder im Falle einer irreversiblen Deaktivierung ausgetauscht wird. Damit unterscheidet man die Standzeit bis zur Regenerierung (reversible Deaktivierung) und die Standzeit bis zum Austausch (irreversible Deaktivierung) (siehe Kap. 7).

Die Entscheidung zur Regenerierung bzw. zum Austausch eines Katalysators ist wirtschaftlicher Natur. Bei einem konstanten Katalysatorvolumen und damit Reaktorvolumen stehen auf der einen Seite eine abnehmende Ausbeute bzw. Selektivität und auf der anderen Seite die Kosten für die Regenerierung bzw. für den Austausch des Katalysators. Der erste Faktor verursacht höhere Rohstoffkosten bzw. geringeren Ertrag und der zweite die Regenerierungs- bzw. Austauschkosten. Zu den Kosten der Katalysatorregenerierung bzw. des -austausches gehören auch die Kosten für die Stilllegung der Anlage, wenn die Anlage nur für diesen Zweck stillgelegt werden muss. Durch die Minimierung von Teilkosten für einen bestimmten Zeitraum erhält man die optimale Standzeit:

Minimum

Kosten (Rohstoff- und Energiekosten + kapitalabhängige Kosten des Katalysators + Kosten der Katalysatorregenerierung bzw. des -austauschs)

Die Rohstoff- und Energiekosten sind eine Funktion der Aktivität und der Selektivität des Katalysators. Der genannte Zeitraum soll so ausgewählt werden, dass er eine oder mehrere Perioden der Katalysatorregenerierung bzw. des -austauschs enthält. Er darf aber nicht zu lang sein, damit eine gewisse Datensicherheit gewährleistet ist. Eine solche Berechnung erfordert

eine genaue Kenntnis des Deaktivierungsverhaltens des Katalysators, die in der Regel auf umfangreichen Erfahrungen basiert. In letzter Zeit kann sie teilweise durch Simulation ermittelt werden.

In der Designphase ist eine zusätzliche Entscheidungsvariable vorhanden, nämlich das Katalysatorvolumen (oder die Katalysatormasse) im Reaktor. Mit steigendem Katalysatorvolumen wird die Standzeit größer, jedoch steigen gleichzeitig die fixen Kosten bedingt durch den größeren Reaktor und die höhere Kapitalbindung des Katalysators. Das Katalysatorvolumen ist damit auch eine Optimierungsvariable, die in der Designphase bestimmt werden muss. Durch die Minimierung der Gesamtkosten für einen bestimmten Zeitraum erhält man die optimale Standzeit für diesen Fall:

Minimum

Kosten (kapitalabhängige Kosten des Reaktors + kapitalabhängige Kosten des Katalysators + Rohstoff- und Energiekosten + Kosten der Katalysatorregenerierung bzw. des -austauschs)

Die Standzeit von Katalysatoren liegt im Durchschnitt bei 1 bis 2 Jahren [53]. Jedoch kann sie stark von einem Prozess zum anderen bzw. von einem Katalysator zu anderen variieren. Auch hängt die Standzeit von den Betriebsbedingungen, von den Rohstoffpreisen und den Verunreinigungen in den Einsatzstoffen ab. In Tabelle 11 sind einige wichtige Reaktionen und typische Standzeiten der Katalysatoren zur Veranschaulichung angegeben. Aus dieser Tabelle ist auch die breite Streuung der Standzeiten ersichtlich.

Tabelle 11: Standzeiten von Katalysatoren einiger großtechnischer Prozesse aus der chemischen Industrie

Produkt/Prozess/ Reaktion	Katalysator	Reaktions- bedingungen	Standzeit¹ [Jahren]
Acetylen-Hydrierung	Pd/Träger	30 - 100 °C 50 bar	0,1-0,5 (revers. Deaktivierung); 5-10 (irrevers. Deaktivierung) [35,S.75]
Ammoniak-Synthese	Fe-K ₂ O/Al ₂ O ₃	450 – 550 °C 200 – 500 bar	5-10 [1, S.194]
Benzol-Oxidation	V-Mo-Oxide/ α -Al ₂ O ₃	350 °C 1 bar	1-2 [35,S.76]
Dampfreformierung von Erdgas (Primärreformer)	Ni-CaO/Al ₂ O ₃	500 - 850 °C 30 bar	2-4 [35,S.74] 2 [95]
Dampfreformierung von Erdgas (Sekundärreformer)	Ni/Al ₂ O ₃	> 1000 °C 30 bar	5 [95]
Entschwefelung von Erdgas	Cu-Mo-Sulfide/ Al ₂ O ₃	300 - 400 °C 30 bar	3 [95]
Ethen-Oxidation	Ag/ α -Al ₂ O ₃	200 - 300 °C 10-20 bar	1-4 [35,S.75]
Formaldehyd durch Oxidation von Methanol	Ag	500 - 600 °C 1 bar	0,3-1 [35,S.74]
CO-Hochtemperaturkonvertierung	Fe ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃	350 - 500 °C 30 bar	2-4 [35,S.74] 3 [95]
Maleinsäureanhydrid durch Benzol-Oxidation	V ₂ O ₅ -MoO ₃ / Al ₂ O ₃	350 °C 1 bar	1-2 [1, S.194]
Methanisierung	Ni/Al ₂ O ₃	250 - 350 °C 30 bar	5-10 [1, S.194] 6 [95]

¹ Unter Standzeit wird hier die Zeit bis zum Austausch des Katalysators (irreversible Deaktivierung) verstanden, wenn nicht Gegenteiliges erwähnt ist.

Tabelle: Fortsetzung

Methanol-Synthese	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	200 - 300 °C 50-100 bar	2-8 [35,S.74]
CO-Niedertemperatur-konvertierung	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	200 - 250 °C 30 bar	2-6 [35,S.74] 2 [95]
Oxychlorierung von Ethen	CuCl ₂ /Al ₂ O ₃	250 °C 1-10 bar	0,2-0,5 [35,S.76]
Reduktion von Aldehyden zu Alkoholen	Cu-ZnO	250 - 400 °C 100-300 bar	0,5-1 (revers. Deaktivierung); 2-8 (irrevers. Deaktivierung) [35,S.75]
Salpetersäure-Herstellung NH ₃ -Oxidation zu NO	Pt-Netze	800 - 900 °C 1-10 bar	0,1-0,5 [1, S.194], [35,S.74]
Schwefelsäure	V ₂ O ₅ /Träger	400 - 600°C 1 bar	5-10 [35,S.74], > 10 [10]

In Tabelle 12 werden analog die Standzeiten von Katalysatoren in den Raffinerieprozessen dargestellt.

Tabelle 12: Standzeiten von Katalysatoren einiger Raffinerieprozesse

Prozess/ Reaktion	Katalysator	Reaktionsbedingungen	Standzeit ² [Jahren]
Hydrierende Entschwefelung von Produkten der atmosphärischen Destillation	Co-Mo-Sulfide/Al ₂ O ₃	300 - 400 °C 5-100 bar	1-2 (revers. Deaktivierung); 2-8 (irrevers. Deaktivierung) [35,S.75]
Hydrierende Entschwefelung von Destillationsrückständen	Co-Mo-Sulfide/Al ₂ O ₃	300 - 400 °C 5-100 bar	0,5-1 [35,S.75]
Hydrocracking von schwerem Öl	Ni-W-Sulfide/Al ₂ O ₃	300 - 400 °C 5-100 bar	1-5 (revers. Deaktivierung); 1-10 (irrevers. Deaktivierung) [35,S.75]
Katalytisches Reforming	Pt-Re/Al ₂ O ₃	450 - 500 °C 5-50 bar	0,01-0,5 (revers. Deaktivierung); 2-15 (irrevers. Deaktivierung) [35,S.75]
Katalytisches Reforming	Pt/Al ₂ O ₃	500 °C	4- 6 [25,S.372]
Hydrierende Entschwefelung von Leichtpetroleum	CoS-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	300 - 400 °C 35-70 bar	0,1-1 [1, S.194] reversible Deaktivierung
Katalytisches Kracken	Zeolithe	500 - 600 °C 1-3 bar	2 · 10 ⁻⁵ (revers. Deaktivierung). [1,S.194]; 0,1 (irrevers. Deaktivierung) [35,S.75]
Entschwefelung von Erdgas und Naphtha	Cu-Mo-Sulfide/Al ₂ O ₃	300 - 400 °C 30 bar	2-8 [35,S.74]

3.5 Einsatzgebiete der Katalysatoren

3.5.1 Klassifikation der chemischen Produkte

Eine Klassifikation der Katalysatoren nach Einsatzgebieten ist notwendig, da die Art, die Mengen und der Verbrauch von Katalysatoren sowie die Informationsquellen von einer solchen Klassifikation abhängen. Grob kann man die chemischen Produkte in folgende Gruppen einteilen: Basis-, Industrie-, Fein- und Spezialchemikalien (siehe Abbildung 1).

² Unter Standzeit wird hier die Zeit bis zum Austausch des Katalysators (irreversible Deaktivierung) verstanden, wenn nicht Gegenteiliges erwähnt ist.

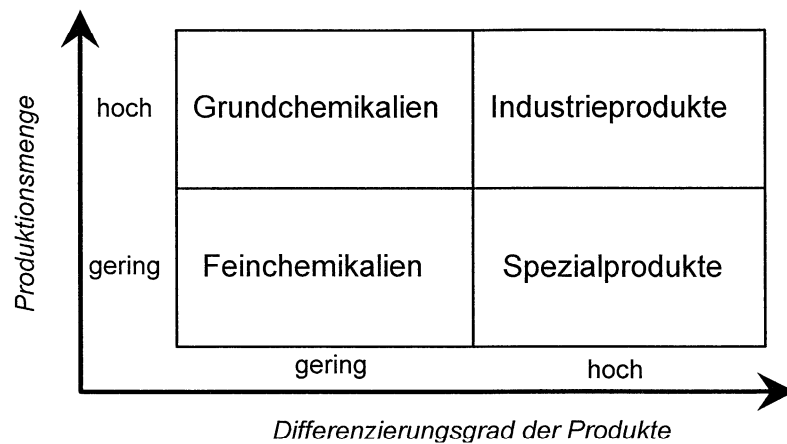


Abbildung 1: Produktgruppenmatrix der chemischen Industrie nach Kline [13]

Die Grundchemikalien sind undifferenzierte Produkte, die von verschiedenen Anbietern in großen Mengen hergestellt werden. Sie werden in substanziell gleicher Form und nach allgemein akzeptierten Spezifikationen über die Zusammensetzung zu einem relativ niedrigen Preis pro Mengeneinheit angeboten. Typische Vertreter der Grundchemikalien sind z.B. die Rohölverarbeitungsprodukte, die Olefinen und die Aromaten aus der organisch-chemischen Industrie sowie Ammoniak, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor und Natronlauge aus der anorganisch-chemischen Industrie.

Die Industriechemikalien sind differenzierte Produkte, die hinsichtlich Rohstoffbasis, Produktionsmenge, Wertschöpfung und Verkaufspreis den Grundchemikalien nahe stehen. Im Gegensatz zu diesen werden sie jedoch auf eine bestimmte Leistung bzw. bestimmte Anwendungseigenschaften hin optimiert. Daher werden Industrieprodukte je nach Anwendungszweck in verschiedenen Modifikationen angeboten (z.B. Polystyrol für Spritzguss oder Extrusion). Auch für sie gibt es allgemein akzeptierte Spezifikationen. Beispiele für Industrieprodukte sind die Massenkunststoffe (PVC, PE, PP usw.).

Die Feinchemikalien sind undifferenzierte Produkte, die in relativ kleinen Mengen erzeugt werden. Typische Vertreter der Feinchemikalien sind z.B. pharmazeutische Wirkstoffe, Kosmetika und Lebensmittelchemikalien.

Die Spezialprodukte sind differenzierte Produkte zur Lösung spezieller Kundenprobleme. Sie bilden die Produktgruppe mit der höchsten Anzahl an Produkten und den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten. Beispiele für Spezialprodukte sind Katalysatoren und Spezialkunststoffe.

Für diese Untersuchung sind auf der Grundlage der oben genannten Kriterien fast nur Grund- und Industriechemikalien von Interesse, da sie in großen Mengen produziert werden und damit größere Mengen von Katalysatoren zum Einsatz kommen. Außerdem werden über 80% aller Grund- und Industriechemikalien katalytisch hergestellt, dagegen nur 20% der Feinchemikalien [14].

Die Grund- und Industriechemikalien spielen eine sehr wichtige Rolle in der Chemiewirtschaft in Deutschland. 1995 betrug ihr Anteil am Gesamtumsatz 50,2 % [105,S.26]. Mengemäßig ist ihr Anteil wegen der Preisrelation zu den Fein- und Spezialchemikalien wesentlich größer. Dadurch wird es ganz offensichtlich, dass mengenmäßig der größte Teil der Katalysatoren zur Herstellung von Grund- und Industriechemikalien verwendet wird.

Gebräuchlich ist auch eine Einteilung nach Sparten: Erdölverarbeitung, Petrochemie, Polymerchemie, organische Basischemikalien, anorganische Basischemikalien, sekundärer Umweltschutz sowie Fein- und Spezialchemikalien. Jede Klasse kann weiter nach Produktgruppen unterteilt werden, wie z.B. Aromaten, Olefinen usw. in der Petrochemie oder nach den Hauptästen des Stammbaumes wie z.B. C₁-Chemie (Synthesegas und Folgeprodukte), Benzol-Folgeprodukte usw. (weiteres zur Abgrenzung der chemischen Industrie siehe [106,S.2])

3.5.2 Klassifikation der chemischen Prozesse nach Einsatzgebieten

Für diese Untersuchung werden die katalytischen Prozesse in vier Einsatzgebiete zusammengefasst, die zum Teil auch Produktgruppen bzw. Sparten repräsentieren:

1. Raffinerieprozesse,
2. Prozesse der chemischen Industrie (Chemieprozesse),
3. Prozesse zur Herstellung von Polymeren (Polymerisationsprozesse) und
4. Umweltprozesse.

Die Übergänge zwischen den einzelnen Prozessgruppen sind fließend. In den Statistiken ist die Abgrenzung nicht eindeutig, so dass solche Statistiken oft schwer zu interpretieren sind. Die Raffinerieprozesse lassen sich von den Prozessen der Petrochemie nur teilweise abgrenzen, da viele Prozesse sowohl in Erdölraffinerien, z.B. zur Verbesserung der Oktanzahl im Otto-Kraftstoff, als auch in der Petrochemie zur Gewinnung von Chemierohstoffen verwendet werden. Die Prozesse werden jedoch in den zwei Einsatzbereichen mit verschiedenen Umsetzungsgraden eingesetzt. Es ist auch üblich, dass Raffinerien Chemierohstoffe an die chemische Industrie liefern. Als Beispiel seien hier die Aromaten genannt. Jedoch sollen in dieser Untersuchung alle Prozesse zu den Raffinerieprozessen gerechnet werden, die überwiegend zur Aufarbeitung des Erdöls, einschließlich der Verbesserung der Eigenschaften seiner Bestandteile, eingesetzt werden. Auch innerhalb dieser Gruppe von Prozessen ist die Abgrenzung nicht eindeutig, wie dies bei den Verfahren Hydrotreating, hydrierende Entschwefelung und Hydrofining der Fall ist.

Die Prozesse der chemischen Industrie sind diejenigen Prozesse, die in der chemischen Industrie im engeren Sinne eingesetzt werden. D.h. das Raffineriewesen und die Polymersparte werden nicht dazu gerechnet, jedoch die gesamte Petrochemie. Danach kann man folgende Sparten der chemischen Industrie zu dieser Kategorie rechnen:

- anorganische Produkte,
- aliphatische und aromatische Petrochemie,
- organische Chlorverbindungen,
- organische Stickstoffverbindungen und
- organische Sauerstoffverbindungen.

Die Polymerisationskatalysatoren spielen auf Grund der großen Mengen der hergestellten Polymere eine wichtige Rolle. Wegen ihrer chemischen und technischen Eigenschaften werden sie regelmäßig gesondert betrachtet (siehe Kap. 4.3).

Die Umweltkatalysatoren umfassen solche für den Industriesektor (einschließlich von Kraftwerken) und den Automobilsektor. Der letztere wird, wie in Kap. 1.3 erwähnt, in dieser Studie nicht berücksichtigt. Für die industriellen Umweltkatalysatoren kann man folgende Einsatzbereiche nennen: Entfernung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC), Entfernung von Schwefel- und Stickstoffoxiden und Entstickung von Abgasen in Kraftwerken.

3.5.3 Einteilung der Katalysatoren nach der Reaktionsart

Die Einsatzbereiche können auch nach der Reaktionsart differenziert werden. In vielen Fällen sind Katalysatoren nur für bestimmte Reaktionen brauchbar. Die wichtigsten Reaktionen sind Alkylierung, Dealkylierung, Isomerisierung, Oxidation, Oxychlorierung, Hydrierung, Dehydrierung und Polymerisation. Eine ausführliche Behandlung erfolgt in Kap. 5.2.

4 Relevante katalytische Prozesse

Die in Kap. 3.5 eingeführte Klassifikation der Katalysatoren nach Einsatzgebieten wird hier als Grundlage für eine Systematisierung der relevanten katalytischen Prozesse verwendet. Danach werden die katalytischen Prozesse in vier Gruppen eingeteilt:

1. Raffinerieprozesse,
2. Prozesse der chemischen Industrie im engeren Sinne,
3. Polymerisationsprozesse und
4. Umweltprozesse.

In diesem Kapitel werden die relevanten katalytischen Prozesse erfasst. Einige wichtige Prozesse werden beschrieben. Die zugehörigen Produktionsmengen bzw. Kapazitäten werden angegeben.

Eine genau Identifikation der verwendeten Prozesse ist aus folgenden Gründen nicht immer möglich:

- Die Informationen zu den Prozessen sind nur teilweise zugänglich.
- Chemieunternehmen modifizieren und optimieren regelmäßig die eigenen Prozesse. Neue oder modifizierte Katalysatoren werden dann eingesetzt.
- Die Abgrenzung der Prozesse voneinander ist in vielen Fällen nicht eindeutig. Verschiedene Prozessvarianten werden verwendet, die sich voneinander bedeutend unterscheiden können.

Da eine genaue Abgrenzung der Prozesse für diese Untersuchung nicht relevant ist, werden die entstehenden Ungenauigkeiten in Kauf genommen.

4.1 Raffinerieprozesse

4.1.1 Struktur der Erdölraffinerien in Deutschland

Deutsche Erdölraffinerien verarbeiteten 1998 108,4 Mio. t Rohöl. Während die gesamte Menge durch die atmosphärische Destillation lief, wurden 44,4 Mio. t durch die Vakuumdestillation und 45,5 Mio. t durch verschiedene Konversionsanlagen geschickt [26]. Wesentliche Anteile laufen außerdem durch die Nachbehandlungs- und Veredelungsanlagen, vor allem zur Entschwefelung der Produkte und zur Erhöhung der Oktanzahl im Otto-Kraftstoff. In Tabelle 13 werden die in den deutschen Raffinerien 1998 hergestellten Produkte mit ihren Mengen angegeben.

Tabelle 13: Produktionsstruktur deutscher Raffinerien im Jahre 1998 [26]

Produkt	Menge [Mio. t]
Rohbenzin	9,6
Otto-Kraftstoff	25,2
Diesel-Kraftstoff	23,6
Leichtes Heizöl	23,2
Schweres Heizöl	11,4
Nebenprodukte	19,9
Flüssiggas	2,8
Flugkraftstoff	3,7
Bitumen	3,4
Petrolkoks	1,8
Schmierstoffe	1,5
Eigenverbrauch	6,6
Summe (Rohöleinsatz)	108,4

Wie überall in der Welt hat sich auch die Struktur der deutschen Raffinerien in den letzten Jahren stark verändert. Wichtige Meilensteine waren die Einführung des unverbleiten Otto-Kraftstoffs im Jahre 1985, die Einführung des entschwefelten Diesel-Kraftstoffs, die Absenkung des Benzol-Gehalts im „Super-Plus-Benzin“ auf unter 1% im Jahre 1995 sowie die Verminderung des Schwefel-Gehalts im Diesel-Kraftstoff im Jahr 2000. Die zukünftige Entwicklung wird durch drei gesetzliche Anforderungen bestimmt: Verringerung des Schwefel-Gehalts, Dampfdruckbegrenzung im Sommer und Begrenzung des Benzol-Gehalts.

Auch die neuerlichen Marktforderungen und die veränderte Verfügbarkeit von Rohstoffen beeinflussen stark die Struktur der Erdölraffinerien. Die kontinuierlich gestiegene Nachfrage nach leichten Erdölfraktionen durch die zunehmende Motorisierung, hauptsächlich nach Otto-Kraftstoff und Diesel-Kraftstoff, bildet die Hauptmarktforderung. Innerhalb des Kraftstoffsektors ist die Nachfrage nach hochoktanigem Otto-Kraftstoff gestiegen. Das „Superbenzin“ lag 1998 bei ca. 60% [31]. In den nächsten Jahren wird dieser Anteil noch größer. Ein weiterer Faktor ist die nachlassende Nachfrage für schweres Heizöl durch die zunehmende Verbrennung von leichtem Heizöl und Erdgas. Als Indikator sei hier die Konversionsrate erwähnt, die von 18% im Jahr 1980 auf 41% im Jahr 1998 gestiegen ist [26].

Auf der anderen Seite werden hochwertige Erdölsorten immer knapper. Dadurch müssen zunehmend schwere, mit Schwefel, Stickstoff, Vanadium und anderen Schwermetallen belastete Erdölsorten verarbeitet werden. Als Beispiel sei hier erwähnt, dass der durchschnittliche Schwefel-Gehalt im Rohöl, das in den USA eingesetzt wird, von 1983 bis 1993 von 0,88 auf 1,15 Gew.-% stieg [176,S.278].

Die genannten Faktoren stärken den Bedarf an katalytischen Prozessen auf drei Ebenen, nämlich bei der Entschwefelung der verschiedenen Erdölfraktionen, der Umwandlung von schweren in leichte Erdölfraktionen und der Herstellung von hochoktanigem Otto-Kraftstoff.

Obwohl die genannten Anforderungen global sind, unterscheiden sich die Raffineriestrukturen von einer Wirtschaftsregion zur anderen und von einem Land zum anderen. So sind die Raffineriestrukturen in den USA und in Westeuropa, einschließlich Deutschland, sehr ver-

schieden. Dadurch wird die Übertragung von Daten aus den USA auf Deutschland erschwert. Da jedoch die Datenbasis in den USA viel umfangreicher als in Deutschland ist, müssen die Raffineriestrukturen in den beiden Ländern miteinander verglichen werden, um von Fall zu Fall zu entscheiden, ob Daten von den USA auf Deutschland übertragen werden können.

Die Raffineriestrukturen weichen in Deutschland und in Westeuropa von denen in den USA dadurch ab, dass in Deutschland wesentlich mehr Heizöl und Diesel-Treibstoff und dafür weniger Otto-Kraftstoff produziert werden. Beispielsweise liegt der Otto-Kraftstoff-Anteil in Deutschland bei ca. 23% und in den USA bei 46% [32,S.3]. Durch den geringeren Otto-Kraftstoff-Anteil in Deutschland werden weniger Umwandlungsprozesse benötigt. So liegt die Konversionsrate in Deutschland bei 41% [31] und in den USA bei 60% [154,S.1805]. Der spezifische Verbrauch an Katalysatoren pro Tonne Rohöl ist daher in Deutschland geringer. Auch innerhalb von Westeuropa werden unterschiedliche Raffineriestrukturen beobachtet. Sie werden hauptsächlich durch den Motorisierungsgrad, den Anteil an Erdgas für die Energieerzeugung und den Bedarf für leichtes bzw. schweres Heizöl beeinflusst.

Wie in Kap. 3.5.2 erwähnt wurde, ist eine Abgrenzung der Erdölraffination von der chemischen Industrie nicht genau möglich. Als Beispiel sei hier erwähnt, dass die Mineralölbilanz von 1998 Chemieprodukte von 1,224 Mio. t aufweist [31]. Weitere Chemieprodukte werden in den Raffinerien für den innerbetrieblichen Einsatz hergestellt, da sie für die Konversions- und Veredelungsprozesse benötigt werden, wie z.B. MTBE und Synthesegas bzw. Wasserstoff. Es ist auch nicht selten, dass in Raffinerien Chemiegrundstoffe aus den Raffinerieprodukten hergestellt werden bzw. Chemieanlagen in Raffinerien integriert sind. Beispielsweise dienen Steam-Cracker zur Herstellung von Olefinen, Methanol-Anlagen usw. Diese werden jedoch in dieser Untersuchung zu der chemischen Industrie zugerechnet.

4.1.2 Relevante Raffinerieprozesse

In Deutschland sind die Hauptkonversions- und Veredelungsprozesse im Raffineriewesen das katalytische Kracken (Fluid Catalytic Cracking: FCC), das thermische Kracken, das katalytische Reforming, das Hydrocracking und verschiedene Hydrierungsprozesse zur Entfernung des Schwefels und anderer unerwünschter Bestandteile. Die meisten dieser Prozesse sind katalytische Prozesse. In Tabelle 14 werden die genannten Prozesse den umgesetzten Mengen in Deutschland zugeordnet.

Tabelle 14: Umgesetzte Mengen in den Raffinerieprozessen in Deutschland im Jahre 1998

Prozess	Menge [Mio. t]
Thermisches Kracken	20,5 [31]
Katalytisches Kracken	18,2 [31]
Katalytisches Reforming	17 [31]
Hydrocracking	6,8 [31]
Dewaxing (zur Herstellung von wachsfreien Schmierölen)	0,98 [26]
Alkylierung	0,94 [26]
Polymerisation	0,13 [26]
Hydrotreating (Entschwefelung und Entstickung)	73,2 [26], [31]

Der Einsatz von katalytischen Prozessen ist aber von einer Raffinerie zur anderen unterschiedlich. Die Unterschiede sind bezogen auf Länder und Wirtschaftsregion noch wesentlich

größer. Die USA gelten als Vorreiter in der Entwicklung des Raffineriewesens. Abgesehen von einigen Besonderheiten findet zeitverzögert eine ähnliche Entwicklung in Westeuropa statt. Es ist damit zu erwarten, dass sich die Raffineriestrukturen immer mehr angleichen werden. In Tabelle 15 werden die Strukturen der Raffinerien in Westeuropa, den USA und dem Rest der Welt dargestellt.

Tabelle 15: Strukturen der Raffinerien in Westeuropa, den USA und dem Rest der Welt 1993 [132]

Prozess	Westeuropa [%]	USA [%]	Rest der Welt³ [%]
Atmosphärische Destillation	100	100	100
Vakuumdestillation	36,1	43,6	30,9
Thermisches Kracken (einschließlich Visbreaking und Coking)	12,8	11,8	6,0
Hydrotreating	47,5	60,3	35,4
Katalytisches Reforming	15,5	23,6	12,7
Katalytisches Kracken	13,9	34,2	11,1
Hydrocracking	3,2	8,1	3,3

In den USA hat das katalytische Kracken das thermische Kracken, abgesehen von Coking und Viscosity Breaking, weitgehend verdrängt. Vor allem ist das Coking noch immer sehr bedeutend. In Deutschland spielt dagegen das thermische Kracken weiterhin eine wichtige Rolle (siehe Tabelle 14). Es ist aber zu erwarten, dass auch hier das katalytische Kracken langsam die Oberhand gewinnen wird. Ähnliches gilt für das katalytische Reforming, das Hydrocracking und das Hydrotreating. Sie sind alle in den USA stärker vertreten als in Deutschland und Westeuropa. Tatsächlich kann eine zunehmende Anwendung dieser Prozesse in Deutschland in den letzten Jahren beobachtet werden. Dies gilt vor allem für neuere und modernisierte Raffinerien.

Innerhalb eines Landes können die verschiedenen Raffinerieprozesse miteinander konkurrieren. So steht das katalytische Kracken teilweise in Konkurrenz mit dem katalytischen Reforming. 30 bis 50% des Otto-Kraftstoffs stammen in Deutschland aus katalytischen Reformern [26]. Damit besitzt das katalytische Reforming zur Erhöhung der Oktanzahl eine wichtige Rolle. Zu beiden stellt der Zusatz von sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie MTBE, eine Konkurrenz dar (siehe z.B. [172]). Hydrocracker ermöglichen eine noch höhere Otto-Kraftstoff-Ausbeute, sind aber in der Anschaffung und im Betrieb teurer. Die Alkylierung hat in Deutschland eine viel geringere Bedeutung als in den USA. Die Isomerisierung ist eine weitere Quelle für hochoktanigen Otto-Kraftstoff. Ihr Einsatz kann in Deutschland noch zunehmen. Die Polymerisation, die lange Zeit im Raffineriewesen dominierend war, spielt heute eine untergeordnete Rolle.

Die Konkurrenz der Prozesse untereinander schließt nicht aus, dass sie sich in der Praxis ergänzen. Vor allem liegt es daran, dass sie unterschiedliche Einsatzfraktionen optimal umwandeln können. Beispielsweise werden Vakuumdestillate vorzugsweise in katalytische Kracker geschickt, während der Vakuumrückstand thermisch gespalten wird. Damit sind in einer Erdölraffinerie mit einer breiten Produktpalette in der Regel die meisten Prozesse vertreten. Der Unterschied liegt oft im Umfang des Einsatzes jedes Prozesses.

³ Rest der Welt außer den Planwirtschaftsländern.

In den folgenden Unterkapiteln werden die wichtigsten katalytischen Raffinerieprozesse ausführlicher erläutert.

4.1.2.1 Katalytisches Kracken

Das katalytische Kracken (Fluid Catalytic Cracking = FCC) findet großen Einsatz in der Erdölverarbeitung. Es wird in der Regel in der Flüssigphase bei Temperaturen zwischen 450 und 550 °C unter leichtem Überdruck durchgeführt. Das Ziel ist die Umwandlung von schweren Erdölfractionen – hauptsächlich Gasöl - in leichtere. Der Prozess wird kontinuierlich in großen Anlagen durchgeführt. Die Zeolithe haben beim katalytischen Kracken alle anderen Katalysatoren abgelöst.

Weltweit liegt die Kapazität für das katalytische Kracken bei ca. 590 Mio. t (siehe auch [100]). Dies entspricht ca. 17% der Erdölverarbeitungskapazität. Dieser Anteil gilt auch näherungsweise für Deutschland. In Tabelle 16 werden die Kapazitäten für das katalytische Kracken in den Erdölraffinerien Deutschlands angegeben.

Tabelle 16: Kapazitäten des katalytischen Krackens in den Erdölraffinerien in Deutschland 1998 [31]

Raffinerie	Kapazität [kt]
Bayernoil Raffineriegesellschaft mbH	3 200
Erdölwerk Holstein (DEA Mineralöl AG)	430
Esso Raffinerie Ingolstadt	1 500
Holborn Europa Raffinerie GmbH	1 150
MIDER Mitteldeutsche Erdölraffinerie GmbH	2 436
MiRO Mineralölraffinerie Oberrhein GmbH & Co. KG	4 500
PCK AG Schwedt	2 680
Ruhr Öl GmbH	1 400
Shell-Raffinerie Hamburg-Harburg	900
Summe	18 196

Es wurden verschiedene Verfahren des katalytischen Krackens entwickelt, die sich hauptsächlich in konstruktiven Einzelheiten, vor allem des Regenerators, unterscheiden. Zu erwähnen sind das Flexicracking [69], das Orthoflow FCC [32], das Shell-Verfahren [69], das Stone & Weber-Verfahren [69], das UOP-LLC-Verfahren [69], das TCC-Mobil-Verfahren [32], das Houdri-flow-Cat-Cracking [32] und das Texaco-Verfahren [70]. Auch werden unterschiedliche Zeolith-Katalysatoren in den Prozessen verwendet. Die Katalysatoren für das katalytische Kracken werden in Kap. 5.3.2.1 ausführlich behandelt.

4.1.2.2 Katalytisches Reforming

Der Prozess des katalytischen Reforming hat die Herstellung von hochoktanigen Aromaten und Isoparaffinen zum Ziel. Er wird in Deutschland in größerem Maße eingesetzt, um die Oktanzahl des Otto-Kraftstoffs zu erhöhen. Das Bestreben, den Benzol-Gehalt im Otto-Kraftstoff zu reduzieren, spricht zwar gegen diesen Prozess. Er ist jedoch auch Wasserstoff-Lieferant und damit ein wichtiger Eckpfeiler in der Erdölverarbeitung. Daher wurde die Selektivität für die Isoparaffine auf Kosten der Aromaten gesteigert. Außerdem wird beobachtet, dass die Aromaten mehr als bisher abgetrennt und als Chemiegrundstoffe verwendet werden.

In Tabelle 17 werden die Kapazitäten des katalytischen Reforming in den Erdölraffinerien in Deutschland angegeben.

Tabelle 17: Kapazitäten des katalytischen Reforming in den Erdölraffinerien in Deutschland 1998 [31]

Raffinerie	Kapazität [kt]
Bayernoil Raffineriegesellschaft mbH	2 320
Erdöl-Raffinerie Emsland (ERE)	1 200
Erdölwerk Holstein (DEA Mineralöl AG)	780
Esso Raffinerie Ingolstadt	790
Holborn Europa Raffinerie GmbH	800
MIDER Mitteldeutsche Erdölraffinerie GmbH	966
MiRO Mineralölr Raffinerie Oberrhein GmbH & Co. KG	2 400
PCK AG Schwedt	1 530
Ruhr Öl GmbH	1 200
Shell-Raffinerie Godorf	1 860
Shell-Raffinerie Hamburg-Harburg	760
UK Wesseling	890
Wilhelmshavener Raffineriegesellschaft mbH	1 500
Summe	16 998

Das katalytische Reforming findet in Festbettreaktoren bzw. in moderneren Anlagen im Wirbelbett bei Temperaturen zwischen 450 und 550 °C und bei Drücken bis 30 bar statt. Verschiedene Prozessvarianten wurden entwickelt. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch die Regenerierung des Katalysators und seiner Zusammensetzung (weiteres hierzu siehe [32], [69], [28,V5,S.84-132], [70]). Die Katalysatoren des katalytischen Reforming werden in Kap. 5.3.2.2 behandelt.

4.1.2.3 Hydrotreating und Hydrofining

Hydrotreating ist ein Sammelbegriff für eine Anzahl von Erdölverarbeitungsprozessen. Dies sind katalytische Prozesse mit dem Hauptziel der Entschwefelung von Otto-Kraftstoff, Mitteldestillaten und Gasöl. Durch Zugabe von Wasserstoff werden die Schwefelverbindungen in den Erdölfraktionen in H_2S umgewandelt, der anschließend abgetrennt und zu Schwefel weiterverarbeitet wird. Weitere Ziele sind die Reduzierung des Stickstoffgehalts und die Erhöhung der thermischen Stabilität bei Düsentrriebstoffen. Außerdem verursacht die Hydrierung eine Verringerung von Olefinen und von sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Diese Prozesse stehen nur teilweise in Konkurrenz zu Nicht-Hydrierungsprozessen, wie das katalytische Kracken und das katalytische Reforming, die keinen Wasserstoff benötigen. Im Gegenteil, sie ergänzen sie und werden für die Vorbereitung der Einsatzstoffe für das katalytische Kracken und das Reforming verwendet.

Man unterscheidet verschiedene Arten der Hydrierungsprozesse, die unterschiedliche Bezeichnungen haben. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch die Betriebsbedingungen und die Katalysatoren. Die Betriebstemperaturen liegen zwischen 200 und 400 °C. Der Druck reicht bis 170 bar. Alle Prozesse sind als Festbettprozesse ausgelegt.

Die Hydrotreating-Prozesse, einschließlich der Hydrofining-Prozesse, haben durch die steigenden Anforderungen an die Erdölprodukte und die abnehmende Qualität vieler Rohölsorten an Bedeutung gewonnen. Vor allem gilt dies unter dem Gesichtspunkt der Senkung des Schwefelgehalts im Diesel-Treibstoff und des Einsatzes von schwefel- und stickstoffhaltigem Erdöl sowie der Weiterverarbeitung von schweren Fraktionen, deren H₂-Gehalt zu gering ist. Heute ist das Hydrotreating weltweit der katalytische Prozess mit der größten Kapazität in der Erdölverarbeitung. In Tabelle 18 werden die Kapazitäten der Entschwefelung in den Erdölraffinerien in Deutschland angegeben.

Tabelle 18: Kapazitäten der Entschwefelung in den Erdölraffinerien in Deutschland 1998 [31]

Raffinerie	Kapazität [kt]
Bayernoil Raffineriegesellschaft mbH	7 650
Erdöl-Raffinerie Emsland (ERE)	2 560
Erdölwerk Holstein (DEA Mineralöl AG)	2 440
Esso Raffinerie Ingolstadt	4 510
Holborn Europa Raffinerie GmbH	3 600
MIDER Mitteldeutsche Erdölraffinerie GmbH	7 676 (siehe auch [145])
MiRO Mineralölr Raffinerie Oberrhein GmbH & Co. KG	11 730
OMV Deutschland GmbH	860
PCK AG Schwedt	9 030
Ruhr Öl GmbH	6 350
Shell-Raffinerie Godorf	4 720
Shell-Raffinerie Hamburg-Harburg	3 450
UK Wesseling	3 045
Wilhelmshavener Raffineriegesellschaft mbH	5 700
Summe	73 221

Der Einsatz der Entschwefelung für die verschiedenen Erdölfraktionen in Deutschland geht aus Tabelle 19 hervor.

Tabelle 19: Der Einsatz der Entschwefelung für die verschiedenen Erdölfraktionen in Deutschland 1998 [31]

Erdölfraktion	Kapazität [kt]
Otto-Kraftstoff	23 602
Petroleumschnitte (Kerosin)	3 135
Mitteldestillate (leichtes Heizöl, Dieselkraftstoff)	36 900
Vakuumdestillate	9 584
Summe	73 221

Die Katalysatoren des Hydrotreating werden in Kap. 5.3.2.3 behandelt.

4.1.2.4 Hydrocracking

Das Hydrocracking ist eine Kombination von Hydrotreating und katalytischem Cracken. Das Ziel ist eine bessere Produktqualität durch Erhöhung des Wasserstoffgehalts im Produkt, als es durch das katalytische Cracken möglich ist. Zielprodukte sind Otto-Kraftstoff oder Diesel-

Kraftstoff und leichtes Heizöl. In der Regel werden als Einsatzstoffe Erdölfraktionen aus dem thermischen oder katalytischen Cracken bzw. bestimmte Fraktionen aus der Vakuumdestillation, wie Gasöl, verwendet. Die Betriebstemperatur liegt bei ca. 400 °C bei einem Druck von 80 bis 150 bar.

Das Hydrocracking verursacht höhere Kosten als alle anderen Prozesse der Erdölverarbeitung. Der Einsatz dieses Prozesses ist auch noch relativ gering in Europa. In Tabelle 20 werden die Kapazitäten des Hydrocracking in den Erdölraffinerien in Deutschland angegeben.

Tabelle 20: Kapazitäten des Hydrocracking in den Erdölraffinerien in Deutschland 1998 [31]

Raffinerie	Kapazität [kt]
Erdöl-Raffinerie Emsland (ERE)	1 100
Ruhr Öl GmbH	1 800
Shell-Raffinerie Godorf	1 870
UK Wesseling	2 050
Summe	6 820

Das Hydrocracking wird auch bei der Herstellung von Schmierölen zur Verbesserung der Produktqualität eingesetzt und wird als Dewaxing bezeichnet. In Tabelle 21 werden die Kapazitäten der Schmierölverarbeitung in Deutschland angegeben.

Tabelle 21: Kapazitäten der Schmierölverarbeitung in Deutschland 1998 [31]

Raffinerie	Kapazität [kt]
Mobil Schmierstoff GmbH	230
Erdölwerk Holstein (DEA Mineralöl AG)	250
Shell-Raffinerie Hamburg-Harburg	330
SRS Schmierstoff Raffinerie Salzbergen GmbH	170
Summe	980

Die Katalysatoren des Hydrocracking werden in Kap. 5.3.2.4 behandelt.

4.1.2.5 Alkylierungsprozesse

Die Alkylierungsprozesse bilden eine weitere Quelle für hochoktanigen Otto-Kraftstoff. Dabei wird meistens ein C₃- oder C₄-Olefin mit einem Paraffin zu größeren Paraffinen umgesetzt. Mineralsäuren wie H₂SO₄ und HF werden meistens als Katalysatoren verwendet. Die Reaktion findet in der Flüssigphase bei moderaten Temperaturen und Drücken statt. Die Verwendung der Alkylierungsprozesse ist von der Verfügbarkeit der Einsatzstoffe und von Umweltüberlegungen abhängig.

In Tabelle 22 werden die Kapazitäten der Alkylierungsprozesse in den Erdölraffinerien in Deutschland angegeben.

Tabelle 22: Kapazitäten der Alkylierungsprozesse in den Erdölraffinerien in Deutschland 1998

Raffinerie	Kapazität [kt]
MIDER Mitteldeutsche Erdölraffinerie GmbH (Katalysator: H ₂ SO ₄)	290 [128]
MiRO Mineralölraffinerie (Katalysator: HF)	450 [56]
PCK AG Schwedt (Katalysator: HF)	270 [56]
Summe	1 010

Die Katalysatoren für die Alkylierungsprozesse werden in Kap. 5.3.2.5 behandelt.

4.1.2.6 Isomerisierung

Bei der Isomerisierung werden n-Paraffine (C₅-C₇) in i-Paraffine, vor allem n-Pentan in i-Pentan, umgewandelt. Die Reaktion findet in der Gasphase am Festbett bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C und Drücken zwischen 10 und 50 bar statt. Das Produkt aus dem Isomerisierungsprozess wird oft in den Alkylierungsprozess eingegeben. Die Isomerisierung hat nach der Einführung des bleifreien Otto-Kraftstoffs an Bedeutung gewonnen, um die Oktanzahl zu erhöhen. Jedoch ist die Anwendung dieses Prozesses im Vergleich zu den oben genannten Prozessen begrenzt.

In Tabelle 23 werden die Kapazitäten der Isomerisierungsanlagen in den Erdölraffinerien in Deutschland angegeben.

Tabelle 23: Kapazitäten der Isomerisierungsanlagen in den Erdölraffinerien in Deutschland 1998

Raffinerie	Kapazität [kt]
Erdölwerk Holstein (DEA Mineralöl AG) (UOP-Prozess)	200 [127]
Holborn Europa Raffinerie GmbH (IFP-Prozess)	350 [127]
PCK Schwedt (UOP-Prozess)	560 [127]
Wilhelmshavener Raffineriegesellschaft mbH	700
Summe	1 810

Die Aromatenisomerisierung ist in dieser Tabelle nicht enthalten. Die Katalysatoren für die Isomerisierung werden in Kap. 5.3.2.6 behandelt.

4.1.2.7 Weitere Raffinerieprozesse

Andere Raffinerieprozesse spielen eine untergeordnete Rolle. Sie sollen hier nur kurz erläutert werden.

Die Polymerisation ist ein Verfahren zur Verbesserung der Oktanzahl beim Otto-Kraftstoff. Dabei werden gasförmige Olefine (Ethen, Propen, Buten) in flüssige Olefine (überwiegend Hexen) zur Herstellung von Polymerbenzin umgewandelt. Als Katalysatoren für die Polymerisation verwendet man Schwefelsäure oder feste Phosphorsäure. Da Olefine für chemische Prozesse benötigt werden, stehen nicht genug Einsatzstoffe für diesen Prozess zur Verfügung.

Die Oligomerierungsprozesse verwandeln C_3 - C_5 -Olefine in höhere Paraffine. In Deutschland werden diese Prozesse selten eingesetzt.

Ein weiterer Prozess, der inzwischen regelmäßig in Erdölraffinerien Verwendung findet, ist die Herstellung von Synthesegas ($CO+H_2$). Dieser Prozess ist nicht Teil der Konvertierungs- und Veredelungsprozesse, er wird jedoch als Wasserstofflieferant benötigt. Dabei werden sowohl Rückstände aus der Destillation als auch Raffineriegase eingesetzt. Dieser Prozess wird in Kap. 4.2 ausführlicher behandelt.

Zu den Raffinerieprozessen gehören auch die Prozesse zur Entschwefelung von Gas und der Claus-Prozess zur Umwandlung von H_2S und SO_2 in Schwefel. Beide Prozesse gehören zu den anorganisch-chemischen Prozessen und werden ebenfalls in Kap. 4.2 behandelt. Die Katalysatoren für die weiteren katalytischen Prozesse werden in Kap. 5.3.2.7 behandelt.

4.2 Prozesse der chemischen Industrie

Katalysatoren werden in der chemischen Industrie, im Gegensatz zum Raffineriewesen, für viele verschiedenartige Prozesse eingesetzt. Eine eindeutige Klassifikation der Prozesse ist daher schwierig. In der Praxis werden verschiedene Klassifikationschemata benutzt, um eine brauchbare Übersicht über die Prozesse geben zu können. Eine Möglichkeit der Einteilung der Prozesse ist die Verwendung der Reaktionsart als Klassifikationskriterium (siehe Kap. 5.2). Eine andere Möglichkeit ist die Einteilung nach Produktgruppen. Die Prozesse in der chemischen Industrie werden zunächst nach dem letztgenannten Kriterium grob eingeteilt werden in

- Prozesse der anorganischen Chemie und
- Prozesse der organischen Chemie.

Diese werden in den folgenden Unterkapiteln besprochen.

4.2.1 Katalytische Prozesse der anorganischen Chemie

Zur Gruppe der Prozesse der anorganischen Chemie gehören einige wenige katalytische Prozesse zur Herstellung von Grund- und Industriechemikalien, die jedoch in sehr großen Mengen hergestellt werden. Dazu gehören die Herstellung von Schwefelsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Rekuperationsschwefel (Schwefel aus H_2S), Wasserstoffperoxid und Synthesegas. Das letzte Produkt setzt sich aus H_2 und CO zusammen. Da jedoch der Wasserstoff in der Regel das Hauptprodukt ist, wird es dieser Gruppe von Produkten zugerechnet (weiteres hierzu siehe z.B. [107]).

Trotz der geringen Anzahl dieser Prozesse ist ihre Bedeutung für diese Untersuchung sehr groß. In Tabelle 24 werden die Produkte und die Produktionsmengen in Deutschland angegeben. Wenn die Produktionszahlen nicht verfügbar waren, wurden stattdessen die Kapazitäten herangezogen. Da es sich dabei um eine erste Orientierung handelt, ist eine genaue Differenzierung nicht notwendig.

Tabelle 24: Prozesse und Produktionsmengen der anorganisch-chemischen Produkte in Deutschland

Produkt/Prozess	Produktionsmenge in Deutschland [kt/a]
Ammoniak	2 406 (D,99)[122]
Rekuperationsschwefel (Claus-Prozess)	Aus Erdöl: 1 439 (D,99) [122] Aus Erdgas: 1 110 (D,97) [33]
Salpetersäure	100% HNO ₃ 2000 (D,92)
Schwefelsäure	2 630 (D,99) [122], auf SO ₂ einschl. Oleum 2 733 (D,98) [103]
Synthesegas	1 841 (D,99) ⁴
Wasserstoffperoxid	161 (D,99) [122]
Summe⁵	9 038

Die Katalysatoren für die anorganischen Prozesse werden in Kap. 5.3.3.1 behandelt.

4.2.2 Katalytische Prozesse der organischen Chemie

Die organischen Prozesse zur Herstellung von Grund- und Industriechemikalien sind zahlreich. Es empfiehlt sich daher, sie folgendermaßen in Gruppen zusammenzufassen:

1. Produkte der aliphatischen und aromatischen Petrochemie
2. Organische Chlorverbindungen
3. Organische Stickstoffverbindungen
4. Organische Sauerstoffverbindungen

Die Produkte der aliphatischen und aromatischen Petrochemie werden in größeren Mengen aus dem Steam-Cracking von Naphtha gewonnen. Die Aromaten aus diesem Prozess, Benzol, Toluol und die Xylole, fallen aber nicht im Verhältnis des Bedarfs an. Überwiegend werden o- und p-Xylol benötigt, die aus m-Xylol hergestellt werden. Teilweise werden die Petrochemikalien durch katalytische Prozesse, wie dies bei Cyclohexan der Fall ist, hergestellt. Weitere wichtige aromatische Grundstoffe, die teilweise katalytisch hergestellt werden, sind Cumol, Phenol, Styrol und Naphthalin. Die wichtigsten Vertreter dieser Produktgruppe werden mit den Produktionsmengen in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Produkte und Produktionsmengen der Petrochemie in Deutschland

Produkt/Prozess	Produktionsmenge [kt/a]
Cumol (98-82-8)	920 (D,99) [122]
Cyclohexan (110-82-7)	270 (D,93) [102]
Ethylbenzol (100-41-4)	1 001 (D,99) [122]
Phenol (108-95-2)	864 (D,99) [122]
Styrol (100-42-5)	1 097 (D,99) [122]
Summe	5 308

Die organischen Chlorverbindungen werden in geringeren Mengen hergestellt. Ein Ausnahme bildet das 1,2-Dichlorethan, aus dem durch thermische Zersetzung meistens Vinylchlorid hergestellt wird. Vinylchlorid erscheint daher nicht in den Statistiken über katalytische Prozesse.

⁴ Die Herstellung von Wasserstoff in Deutschland belief sich 1998 auf 2920 Mio. m³ [103].

⁵ Die Summe ist nur eine erste Orientierung, da in bestimmten Fällen die Kapazität an Stelle der Produktion angegeben wurde und die Zahlen aus verschiedenen Jahren stammen.

Die wichtigsten Vertreter dieser Produktgruppe werden mit den Produktionsmengen in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Produkte und Produktionsmengen der chlororganischen Verbindungen in Deutschland

Produkt/Prozess	Produktionsmenge [kt/a]
Chlorbenzole (108-90-7)	85 (D,93) [102]
Dichlorethan, 1,2- (107-06-2)	2 806 (D,99) [122]
Methylchlorid (Monochlormethan) (74-87-3)	193 (D,99) Methylchlorid und Ethylchlorid [122]
Tetrachlorethylen	74 (D,93) [102]
Trichlorethylen (79-01-6)	74 (D,93) [102]
Summe	3 232

Die organischen Stickstoffverbindungen sind wichtige Zwischenprodukte, hauptsächlich für die Herstellung von Kunststoffen. Die wichtigsten Vertreter dieser Produktgruppe werden mit ihren Produktionsmengen in Tabelle 27 angegeben.

Tabelle 27: Produkte und Produktionsmengen der organischen stickstoffhaltigen Verbindungen in Deutschland

Produkt/Prozess	Produktionsmenge [kt/a]
Acrylnitril (107-13-1)	355 (D,99) [122]
Adiponitril (111-69-3)	420 (WE,96) [102]
Anilin (62-53-3)	114 (D,93) [102]
Caprolactam (105-60-2)	845 (E,94), 180 (D,94) [102]
Cyanwasserstoff (74-90-8)	70 (D,88) als Hauptprodukt
DMI (4,4'-Diphenylmethandiisocyanat) (101-68-8)	149 (D,94) [102]
Ethanolamine (Mono-, Di- und Triethanolamin)	150 kt (D,95) [102] (alle Ethanolamine)
Hexamethyldiamin (124-09-4)	370 (WE,95) [102]
Melamin (Cyanursäureamid) (108-78-1)	194 (WE,94)
Methylamine (74-89-5)	160 (WE,96) [102]
Nitrobenzol (98-95-3)	735 (WE,93) [102]
TDI (Toluylendiisocyanat)	150 (D,93) [102]
Summe	Ca. 1 500 (in Deutschland)

Die organischen Sauerstoffverbindungen bilden die wichtigste Gruppe innerhalb der organischen Produkte. Die mengenmäßig wichtigsten Vertreter dieser Gruppe werden mit ihren Produktionsmengen in Tabelle 28 aufgelistet.

Tabelle 28: Produkte und Produktionsmengen der organischen Sauerstoffverbindungen in Deutschland

Produkt/Prozess	Produktionsmenge [kt/a]
Acetaldehyd (75-07-0)	268 (D,99) [122]
Acrylsäure (79-10-7)	390 (D,96) [102]
Adipinsäure (124-04-9)	389 (D,99) [122] mit Salzen und Ester
Ameisensäure (64-18-6)	100 (D,95) [102]

Tabelle: Fortsetzung

Bisphenol-A (80-05-7)	495 (D,99) mit Diphenylolpropan und Salzen [122]
Butandiol, 1,4- (110-63-4)	210 (D,97) [102]
Butanol, 2- (sec-Butanol) (78-92-2)	530 (D,94) [102] (alle Butanole)
Cyclohexanon/ol (108-94-1/108-93-0)	255 (D,99) [122]
Dimethylterephthalat (120-61-6)	600 (D,95) [102]
D-Sorbitol (50-70-4)	458 (WE,98)
Essigsäure (64-19-7)	334 (D,98) [103]
Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid) (108-24-7)	112 (D,90) [102]
Ethanol (64-17-5)	190 (D,94) [102]
Ethylacetat (141-78-6)	110 (D,97) [102]
Ethylenglykol (107-21-1)	200 (D,99) [122]
Ethylenoxid (75-21-8)	780 (D,99) [122]
Ethylhexanol, 2- (104-76-7)	537 (D,95) [102]
Formaldehyd (50-00-0)	979 (D,99) [122]
Gesättigte Fette	1 226 (D,99) [122]
Isobutanol (2-Methyl-1-Propanol) (78-83-1)	117 (D,99) [122]
Butyraldehyd	142 (D,99) [122] (n- und i-Butyraldehyd)
Isopren	340 (D,98) [103], [122]
Isopropanol (67-63-0)	170 (D,97) [105]
Methanol (67-56-1)	1 533 (D,99) [122]
Methylethylketon (78-93-3)	300 (WE,98)
Monochloressigsäure (79-11-8)	118 (D,94) [102]
MTBE (Methyl-tert.-Butylether) (1634-04-4)	450 (D,96) [102]
n-Butanol (1-Butanol) (71-36-3)	445 kt (D,99) [122]
Phthalsäureanhydrid (85-44-9)	205 kt (D,99) [122]
Propionsäure (79-09-4)	60 (D,93) [102]
Propylenoxid (75-56-9)	714 (D,99) [122]
TAME (Ter.-Amylmethylether)	620 (WE,94)
Terephthalsäure (100-21-0)	80 (D,96) [102]
Tert.-Butanol (TBA) (2-Methyl-2Propanol) (75-65-0)	475 (D,97) [105]
Vinylacetat (108-05-4)	306 (D,99) [122]
Summe	Ca. 13 000 (in Deutschland)

Die Produktionsmengen der Gruppen chemischer Produkte werden in Tabelle 29 zusammengefasst. Mengenmäßig dominieren bei den Prozessen der chemischen Industrie die organischen Sauerstoffverbindungen und die anorganischen Verbindungen mit mehr als 60%. Danach kommen die Petrochemikalien, die organischen Stickstoffverbindungen und die organischen Chlorverbindungen.

Tabelle 29: Produktionsmengen chemischer Produkte in Deutschland differenziert nach Produktgruppen

Produktgruppe	Produktionsmengen [kt/a]
Anorganisch-chemische Produkte	9 038
Produkte der Petrochemie	5 308
Organische Chlorverbindungen	3 232
Organische Stickstoffverbindungen	Ca. 1 500
Organische Sauerstoffverbindungen	Ca. 13 000
Summe	32 578

Neben den genannten Prozessen gibt es eine sehr große Anzahl von katalytischen Prozessen, in denen jedoch kleinere Mengen an Produkten hergestellt und damit kleinere Mengen an Katalysatoren eingesetzt werden. Sie werden in dieser Untersuchung nicht weiter berücksichtigt. Differenzierte Informationen nach Prozess und Unternehmen finde man verstreut in Fachzeitschriften, wie z.B. in [137], [138], [144].

4.3 Prozesse zur Herstellung von Polymeren

Die Polymere stellen aufgrund der großen hergestellten Mengen eine wichtige Gruppe der chemischen Produkte dar. 1995 wurden weltweit 115 Millionen Tonnen Polymere hergestellt, von denen 47% Polyolefine (hauptsächlich Polyethylen und Polypropylen) sind [11]. In Deutschland wurden 1998 Kunststoffe im Wert von 29 831 Mio. DM hergestellt [103]. Es wird erwartet, dass der Anteil der Polyolefine in den nächsten Jahren steigen wird. Dabei sind die Zuwachsraten für Polymere insgesamt größer als der Durchschnitt der chemischen Produkte.

Die Polymere werden nach verschiedenen Kriterien klassifiziert. Üblich ist ihre Klassifizierung in Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere. Für diese Untersuchung sind vor allem die Thermoplaste und die Elastomere von großer Bedeutung, die zum größten Teil mit Hilfe von katalytischen Prozessen hergestellt werden. Die Polymere können auch in Homo- und Copolymere unterteilt werden. Die Polymere der ersten Gruppe werden jeweils aus einem Monomer hergestellt. Dagegen werden die Vertreter der zweiten Gruppen jeweils aus zwei und mehr Monomeren gebildet.

Die wichtigsten Thermoplaste sind die Polyolefine, PVC, Polystyrol, lineare Polyester sowie die Polyamide. Zu den Polyolefinen gehören Polyethylen (HDPE, LDPE und LLDPE) und Polypropylen. Auch verschiedene Copolymere gehören zu dieser Gruppe. Die wichtigsten Vertreter der Elastomere sind die Homopolymere Polybutadien und Polyisopren sowie eine Anzahl von Copolymeren. In Tabelle 30 werden die wichtigsten Polymere mit den Produktionsmengen für Deutschland zusammengefasst.

Tabelle 30: Die wichtigsten Polymere mit ihren Produktionsmengen in Deutschland

Produkt/Prozess	Produktionsmenge [kt/a]
Polypropylen	1 249 (D,99) [122]
HDPE	961 (D,99) [122]
Polyester	785 (D,97) [123]
Polyamide	1 000 (D,99) [141]
Andere für die Untersuchung relevante Polymere	850
Summe	4 855

4.4 Umweltprozesse

Die Umweltprozesse werden überwiegend für Oxidation, Reduktion und Zersetzung eingesetzt. Sie können in folgende Anwendungen eingeteilt werden:

- Entstickung von Abgasen in Kraftwerken und anderen industriellen NO_x -Quellen (Entfernung von Stickoxiden),
- Entfernung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) und
- Entfernung von Schwefeldioxid eventuell in Verbindung mit Stickstoffoxiden aus Industrieabgasen.

Die Entstickung von Abgasen ist bei weitem der wichtigste katalytische Umweltprozess und wird allein in dieser Untersuchung behandelt. Stickoxide (NO_x) können sich in Kraftwerken, Glashütten, Zementwerken, Erdölraffinerien, Chemieanlagen und allen anderen Verbrennungsprozessen bilden. Bei den Chemieanlagen sind es hauptsächlich die Salpetersäure-Anlagen die größere Mengen NO_x ausbringen. In allen diesen Anlagen werden ähnliche Entstickungsprozesse angewandt.

Die Kraftwerke stellen die wichtigste industrielle Quelle für NO_x dar. Die anderen Quellen haben eine untergeordnete Bedeutung und werden nicht weiter untersucht. Mitte der 80er Jahre wurden in Deutschland die ersten Entstickungsanlagen in Großkraftwerken in Betrieb genommen. Die gesetzlichen Regelungen legten zu diesem Zeitpunkt obere Grenzen für die NO_x -Konzentration in Abgasen fest.

Dabei unterscheidet man zwei Prozessgruppen: die selektive nichtkatalytische Reduktion (abgekürzt: SNCR) und die selektive katalytische Reduktion (abgekürzt: SCR). In beiden Prozessgruppen wird Ammoniak bzw. Harnstoff den Abgasen zugesetzt, die dann mit den NO_x zu Stickstoff und Wasser reagieren. In größeren Anlagen wird regelmäßig Ammoniak verwendet, während eine Harnstoff-Lösung in kleineren Kraftwerken und Heizkraftwerken Verwendung findet.

Die SNCR-Prozesse sind nichtkatalytische Verfahren und wurden in Deutschland 1997 in 11 Anlagen mit einer Gesamtleistung von 3 300 MW(th) eingesetzt [156]. Meistens handelt es sich um Braunkohle-Kraftwerke, in denen NO_x weniger als bei Steinkohle-Kraftwerken gebildet werden. SNCR-Prozesse werden auch in Zementwerken und Glashütten oft verwendet. In den meisten Fällen ist der Wirkungsgrad bei den SNCR-Prozessen geringer als bei den SCR-Prozessen.

Die SCR-Prozesse sind heterogen-katalytische Prozesse im Festbett, die bei Temperaturen zwischen 320 und 450 °C ablaufen. Mit höherer Temperatur wird die Aktivität der Katalysatoren größer. Damit ist die verwendete Temperatur mitbestimmend für die Auswahl des Katalysators und seines Volumens. Jedoch hängt die Temperatur der Abgase von der Positionierung der SCR-Anlage ab (siehe unten).

Die SCR-Prozesse können für Kraftwerke mit verschiedenen Brennstoffen verwendet werden. Dazu gehören erstens Kraftwerke, die mit leichtem Heizöl oder Gas befeuert werden und deren Abgase staubarm sind (low dust mode), unabhängig davon ob Dampf- oder Gasturbinen eingesetzt werden, und zweitens Kraftwerke, die mit Kohle oder schwerem Heizöl befeuert werden und deren Abgase staubreich sind (high dust mode). Dabei stellt sich bei staubarmen Abgasen die Frage der Staubentfernung nicht, und die Entstickungsanlage wird direkt nach der Dampferzeugung bzw. der Gasturbine angebracht.

Bei staubreicher Befeuerung unterscheidet man dagegen zwei prinzipielle Bauweisen:

- Die Entstickungsanlage wird direkt hinter der Dampferzeugung angebracht, und sie ist größeren Mengen Staub ausgesetzt. Nach der Entstickungsanlage folgen die Entstau-

bungs- und Entschwefelungsanlagen. Die Staubbelastung beeinflusst die Standzeit der Katalysatoren negativ.

- Die Entstickungsanlage ist hinter der Staubentfernung angebracht. Durch die Anlage strömen staubreiche Abgase. Der Katalysator hat eine höhere Standzeit. Die Staubentfernung kann bei höheren Temperaturen erfolgen. In diesem Fall ist eine Aufheizung der Abgase nicht notwendig. Oder man entscheidet sich für eine niedrigere Entstaubungstemperatur – unter Beibehaltung des vorhandenen Elektro-Filters bei Retrofit-Maßnahmen - mit nachfolgendem Aufheizen der Abgase. Die SCR-Anlagen zwischen der Staubbabscheidung und der Entschwefelungsanlage werden ebenfalls als low dust Variante bezeichnet.

Hinsichtlich der Positionierung der Entschwefelungsanlage sind bei dieser Bauweise zwei Varianten gebräuchlich: Die Entstickungsanlage wird vor der Entschwefelungsanlage angebracht. Für diesen Fall braucht man schwefelunempfindliche Katalysatoren. Oder die Entstickungsanlage wird nach der Entschwefelung angebracht (SCR-Tail-End). In diesem Fall muss das Abgas wieder aufgeheizt werden, um auf die für die Aktivität des Katalysators notwendige Temperatur zu gelangen. Die letzte Variante wird für kohlebefeuerte Kraftwerke und Müllverbrennungsanlagen verwendet. Man versucht jedoch durch Verwendung von Spezialkatalysatoren bei niedrigen Temperaturen um 170 °C bei Müllverbrennungsanlagen und 260-280 °C bei steinkohlebefeierten Kraftwerken zu bleiben. Da jedoch die Aktivität mit sinkender Temperatur geringer wird, muss das Katalysatorvolumen vergrößert werden. Alle diese Varianten sind in Deutschland vertreten [156].

Ca. 90% der Entstickungsanlagen größerer Kraftwerke sind in Steinkohle-Kraftwerken installiert worden [156], da bei anderen Brennstoffen die gesetzlichen NO_x -Grenzen durch andere Maßnahmen erfüllt werden können. Bis 1994 erreichte die thermische Leistung in diesen Kraftwerken, die mit SCR-Anlagen ausgestattet wurden, fast 77 000 MW(th). Davon waren etwa 50% Anlagen für staubreiche Abgase. Jedoch werden überwiegend größere Anlagen nach diesem Prinzip betrieben, so dass Kraftwerke mit ca. 70% der thermischen Leistung hiermit ausgestattet sind. Die andere Hälfte arbeitet nach dem Prinzip des SCR-Tail-End.

Kraftwerke mit ca. 15 000 MW(th) thermischer Leistung werden nach anderen Methoden entstickt [156]. SCR-Prozesse werden außerdem für ca. 8 000 MW(th) thermischer Leistung in Kraftwerken eingesetzt, die mit leichtem Heizöl oder Gas befeuert werden und in denen Entstickungsanlagen für staubarme Abgase verwendet werden. Der relativ geringe Einsatz der SCR-Prozesse in diesem Kraftwerksegment ist auf die Verwendung anderer billigerer Maßnahmen wie SNCR und feuerungstechnische Maßnahmen zurückzuführen. Diese Angaben sind im Wesentlichen bis heute gültig.

Statistiken zu kleineren Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen liegen nur bruchstückhaft vor. So wird berichtet, dass bis 1996 in etwa 50 Müllverbrennungsanlagen SNCR- bzw. SCR-Technik eingesetzt werden [158]. Für kleinere Industriekraftwerke, Kraft-Wärme-Kopplung sowie diesel-angetriebene Generatoren sind zahlreiche SCR-Anwendungen bekannt geworden [159]. Ihr Anteil an der Gesamtabgasentstickung dürfte aber gering sein. Gasbefeuerte Kraftwerke sowie Gasturbinen-Kraftwerke verwenden hauptsächlich feuerungstechnische Maßnahmen zur NO_x -Minderung. Die gesamte thermische Leistung von Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken, die SCR-Prozesse einsetzen, kann grob auf 100 000 MW(th) geschätzt werden. Davon sind ca. 50 000 MW(th) mit staubreichen Abgasen und 50 000 MW(th) mit staubarmen Abgase. Diese Zahl wird als Grundlage für die Berechnung

der benötigten und verbrauchten Katalysatormengen herangezogen (siehe Kap. 5.3.5). In Tabelle 31 werden die Hauptentstickungsprozesse mit einigen Grunddaten dargestellt.

Tabelle 31: Aufteilung der thermischen Leistung auf die Entstickungsprozesse

Prozess	Thermische Leistung [MW(th)]
SCR, staubreiche Abgase	Ca. 50 000
SCR-Tail-End	Ca. 20 000
SCR, staubarme Abgase	Ca. 8 000
Rest	Ca. 22 000
Summe	100 000

5 Verwendete Katalysatoren und ihr Verbrauch

In diesem Kapitel werden die Katalysatoren zu den einzelnen Prozessen identifiziert und beschrieben. Ihr Verbrauch wird angegeben.

Der Stand der veröffentlichten Daten zum Einsatz und Verbrauch von Katalysatoren ist nicht einheitlich. Angaben zu Erdölverarbeitungsprozessen, zu Prozessen zur Herstellung von Basischemikalien und zu Umweltprozessen findet man teilweise verstreut in der Fachliteratur. Für diese Prozesse werden meistens kommerzielle Katalysatoren eingesetzt. Das Know-how zu den Katalysatoren ist damit nicht mehr im Besitz des Unternehmens, das den Prozess entwickelt hat. Angaben können in Form von Einsatzmengen, Verbrauchsmengen, Standzeiten der Katalysatoren usw. vorliegen. Die gemachten Angaben weichen jedoch wegen der herrschenden Rahmenbedingungen teilweise stark voneinander ab.

Schwieriger ist die Datenermittlung bei einigen Industriechemikalien. Vor allem gilt dies für den Katalysatorverbrauch. Solche Prozesse werden unternehmensintern entwickelt und in der Regel nicht lizenziert. Die genaue Katalysatorzusammensetzung sowie die Einsatz- und Verlustmengen werden oft vertraulich behandelt.

Für viele Prozesse findet man Informationen aus der Forschung und Entwicklung, z.B. aus Pilotanlagen, die aber nur bedingt auf großtechnische Prozesse übertragbar sind. Auch Informationen aus Patentschriften sind kaum für diese Untersuchung brauchbar (siehe Kap. 2.2).

Dagegen sind summarische Verbrauchszahlen oder Kosten von bestimmten Metallen für die Katalysatorherstellung länder- bzw. spartenweise bekannt. Daraus kann man aber keinen Bezug zu einzelnen Prozessen oder Prozessgruppen herstellen.

Die Katalysatoren werden nach den in Kap. 3 entwickelten Klassifikationskriterien charakterisiert. Danach werden die Katalysatoren durch eine allgemeine Bezeichnung, durch die Hauptkomponenten, durch ihre Zusammensetzung sowie durch genauere Spezifizierung der aktiven Komponenten und des Trägermaterials mit Angabe der Anteile identifiziert.

Außerdem wird die in Kap. 3.5 eingeführte Klassifikation der Einsatzgebiete verwendet, da viele veröffentlichte Daten nach diesem Schema klassifiziert werden. Diese Einteilung hat sich auch in der Katalysatorwirtschaft eingebürgert. Danach werden die Industriekatalysatoren in vier Segmente unterteilt:

1. Raffineriekatalysatoren,
2. Katalysatoren für die chemische Industrie,
3. Polymerisationskatalysatoren und
4. Katalysatoren für Umweltprozesse (ohne Automobilkatalysatoren).

In Kap. 5.1 wird der Katalysatormarkt in Abhängigkeit von den Einsatzgebieten und den Hauptkatalysatorarten betrachtet. Dadurch erhält man einen Überblick über die Katalysatormengen für die Einsatzgebiete, die Produktgruppen und die Katalysatorarten. Die Gesamtmengen der verbrauchten Katalysatoren und die Unterschiede zu den Mengen neuer Katalysatoren werden in Kap. 5.1.5 dargestellt. In Kap. 5.2 werden die Katalysatoren nach Art der Reaktion eingeteilt. Die Identifikation der Katalysatoren für die in Kap. 4 ausgewählten Prozesse und die Ermittlung der Katalysatormengen wird in Kap. 5.3 durchgeführt. Die Datenbasis dieses Kapitels sind veröffentlichte Informationen aus Fachbüchern und Fachzeitschriften sowie Informationen von den Anwendern von Katalysatoren und von den Herstellungs-, Regenerierungs-, Wiederaufbereitungs- und Entsorgungsunternehmen von Katalysatoren.

5.1 Der Katalysatormarkt

5.1.1 Marktüberblick

Der Katalysatormarkt ist heute international. Die großen Hersteller von Katalysatoren agieren auf der ganzen Welt. Statistiken zu den Katalysatoren sind besser im Weltmaßstab verfügbar. Daher werden in diesem Kapitel globale Zahlen zum Katalysatormarkt angegeben, die dann teilweise für Deutschland bzw. für Europa spezifiziert werden.

Während die Katalysatoren wesentlich zum Bruttosozialprodukt beitragen (ca. 17% in den USA), sind ihre Kosten und Mengen verhältnismäßig klein. In den Erdölverarbeitungsprozessen liegt ihr Wert bei 0,1% des Produktwerts und in der Petrochemie bei 0,22% [1, S. 371] (siehe auch [78]).

Der Wert aller Industrie- und Automobilkatalysatoren betrug 1997 weltweit 7,4 Milliarden US \$. Dabei ist in dieser Angabe der Wert der Edelmetalle für die Automobilkatalysatoren nicht enthalten. Berücksichtigt man den Wert der Edelmetalle in der Automobilindustrie, erhält man einen Wert von ca. 11,4 Milliarden US \$ (siehe Tabelle 32).

Tabelle 32: Weltweiter Katalysatorumsatz 1997 [9]

Katalysator	Umsatz [Milliarden US \$]	Umsatz [%]
Raffineriekatalysatoren	2,1	22
Katalysatoren für die chemische Industrie	2,0	21
Polymerisationskatalysatoren	1,6	17
Katalysatoren für Umweltprozesse und Automobilkatalysatoren	3,7	40
Summe	11,4	100

Heute liegt der Umsatz der Katalysatorwirtschaft bei ca. 12 Milliarden US \$. In diesen Angaben sind viele Katalysatoren nicht enthalten, die unternehmensintern entwickelt, hergestellt und eingesetzt werden. Sie gehören vor allem zu den Prozessen zur Herstellung von Feinchemikalien und Spezialitäten.

Legt man die Angaben in Tabelle 32 zu Grunde, sieht der Umsatz der Industriekatalysatoren - ohne die Automobilkatalysatoren - folgendermaßen aus: Raffineriekatalysatoren: 34%, Katalysatoren für die chemische Industrie: 33%, Polymerisationskatalysatoren: 26% und Umweltkatalysatoren: 7%.

In der letzten Kategorie aus Tabelle 32 (Katalysatoren für Umweltprozesse und Automobilkatalysatoren) überwiegen die Katalysatoren für den Automobilsektor bei weitem. Vom Wert her steuern sie langsam die 50%-Grenze an. Damit ist der Automobilsektor eindeutig dominierend und der größte Verbraucher von Katalysatoren der Platin-Metalle.

Eine Steigerungsrate von ca. 3% wurde in den letzten zehn Jahren für den gesamten Katalysatorbereich beobachtet. Dies wird auch in Zukunft mit einigen Fluktuationen erwartet. Die Raffineriekatalysatoren haben in den letzten Jahren eine überdurchschnittliche Wachstumsrate von 4% pro Jahr gehabt. Dies beruht auf der weltweit zunehmenden Motorisierung.

Mengenmäßig dominieren die Raffineriekatalysatoren, auch ohne die Mineralsäurekatalysatoren. An zweiter Stellen kommen die Katalysatoren der chemischen Industrie und an dritter Stelle die Umweltkatalysatoren. Die Polymerisationskatalysatoren liegen zwar wertmäßig nur knapp unter den Katalysatoren für die chemische Industrie, fallen aber mengenmäßig weniger ins Gewicht. Das Mengenwachstum ist wegen der verbesserten Aktivität der Katalysatoren kleiner als der Umsatz.

Ohne die Mineralsäurekatalysatoren werden weltweit pro Jahr ca. 1 000 000 t Katalysatoren eingesetzt. Die Raffineriekatalysatoren machen ca. 65% des Gesamtverbrauchs aus. Die chemische und die Polymerindustrie beanspruchen zusammen ca. 300 000 t.

Differenziert man die Katalysatoren nach der Katalysatorart, so dominieren mengenmäßig die Mineralsäurekatalysatoren. Sie sind in den oben angegebenen Statistiken nicht enthalten. Ihr Wert liegt aber bei weniger als 10%. Vor allem bei den Raffinerieprozessen und in der Petrochemie spielen sie eine sehr große Rolle.

Bei den Nichtmineralsäurekatalysatoren stehen die Zeolithe und die anderen Säure-Basen-Katalysatoren mengenmäßig mit über 55% an erster Stelle. Wertmäßig liegen sie unter 15%. Nach den Zeolithen kommen mengenmäßig die Nichtedelmetallkatalysatoren. Die Edelmetallkatalysatoren weisen die geringste Menge auf. Die Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren dominieren zusammen den Katalysatormarkt wertmäßig bei weitem. Diese Überlegungen gelten auch für deutsche Verhältnisse

Hinsichtlich des Katalysatoraufbaus dominieren die heterogenen Katalysatoren sowohl wertmäßig als auch mengenmäßig. Der Katalysatormarkt für die homogenen Katalyse wird auf ca. 15 % geschätzt. In der gleichen Größenordnung liegt der Anteil der durch homogene Katalysatoren hergestellten Chemieprodukte (siehe Tabelle 33 sowie [60]). Jedoch ist die eingesetzte Katalysatormenge wesentlich kleiner, da die Aktivität und Selektivität der homogenen Katalysatoren erheblich höher sind. Sie dürfte einen Anteil von einigen wenigen Prozenten haben.

Tabelle 33: Weltweite Produktmengen der homogenen Reaktionen [1,S.69]

Prozess	Produktmenge [kt/a]
Oxidation	14 000
Reaktionen mit CO	8 000
Hydrierung	1 400
Oligomerisation	800
Hydrocyanierung	400
Summe	24 600

Die Hauptverbrauchscentren in der Welt liegen in den USA, Westeuropa (EU und die Schweiz) und in Japan. Dort konzentrieren sich etwa 65% des Katalysatorverbrauchs. Die USA und Kanada konsumieren ca. 35% der Industriekatalysatoren der Welt. Sie werden von Westeuropa mit 21% und Japan mit 9% gefolgt [12]. Beispielsweise betrug in den USA im Jahre 1999 der Katalysatorverbrauch in der Erdölverarbeitung, der chemischen Industrie und der Kunststoffindustrie ca. 2,4 Milliarden US \$ [149]. Der Absatz in den ostasiatischen Ländern (außer Japan) spielt eine zunehmend wichtige Rolle. In Europa wird der Markt für Industriekatalysatoren im Jahr 2000 auf 4 Milliarden DM geschätzt [5], [63].

Jedoch ist die Struktur des Verbrauchs in den verschiedenen Wirtschaftsregionen unterschiedlich. Beispielsweise dominiert der Verbrauch der Raffineriekatalysatoren in den USA im Vergleich zu Westeuropa und Japan, wo der Verbrauch in der chemischen Industrie und der Polymerindustrie überwiegt. In Deutschland ähnelt die Verbrauchsstruktur der des restlichen Westeuropas und Japans. Es ist aber zu beobachten, dass in Westeuropa der Verbrauch der Raffineriekatalysatoren durch die zunehmende Motorisierung schnell wächst und eine Angleichung an die USA stattfindet.

Abgesehen von den Mineralsäurekatalysatoren gelten die in Tabelle 32 gemachten Angaben im Wesentlichen auch für Deutschland. Die Chemie- und Polymerisationskatalysatoren beanspruchen ca. 40% des Katalysatorwerts, die Umwelt- und Automobilkatalysatoren weitere 40% und die Raffineriekatalysatoren ca. 20%. Ohne die Automobilkatalysatoren sieht das Verhältnis folgendermaßen aus: Chemie- und Polymerisationskatalysatoren beanspruchen ca. 60%, die Raffineriekatalysatoren ca. 30% und die Umweltkatalysatoren weitere 10%.

In Deutschland wurden im Jahre 1999 1 209 250 t Katalysatoren und Reaktionsauslöser hergestellt [122]. Diese Angabe macht jedoch keine relevante Aussage über den Verbrauch der Katalysatoren. Erstens enthält sie auch die Reaktionsauslöser, die vor allem in der Kunststoffindustrie eingesetzt werden, und zweitens ist der Katalysatormarkt international. Zu den Mengen der angewandten Katalysatoren in Deutschland sind kaum Statistiken vorhanden. Grob kann man die Menge der eingesetzten Katalysatoren ohne Mineralsäuren auf ca. 39 000 t pro Jahr schätzen (siehe Kap. 8). Ihr Wert liegt bei ca. 350 Mio. US \$.

5.1.2 Markt der Edelmetallkatalysatoren

Wie in Kap. 3.2.1 dargestellt wird, spielen die Edelmetalle eine sehr wichtige Rolle in der Katalysatorwirtschaft. Man schätzt, dass wertmäßig 40% aller verkauften Katalysatoren (einschließlich Automobilkatalysatoren) Edelmetallkatalysatoren sind [18], [40]. Rund 45% des Weltnettobedarfs an Platin-Metallen werden für die Herstellung von Katalysatoren verwendet [40]. Allerdings machen dabei die Automobilkatalysatoren mit ca. 80% der Katalysatoren der Platin-Metalle einen Großteil davon aus [6], [7]. Die Menge der Edelmetallkatalysatoren ist jedoch wegen ihres hohen spezifischen Werts sehr gering (siehe Kap. 6.3.1).

In Tabelle 34 werden einige summarische Verbrauchsdaten von einigen Edelmetallkatalysatoren für die Industriekatalysatoren in der Welt bzw. in Europa 1999 angegeben.

Tabelle 34: Summarische Verbrauchszahlen einiger Industrie-Edelmetallkatalysatoren in der Welt bzw. in Europa 1999 [6]

Metall	Verbrauch [kg]
Platin-Metalle insgesamt	24 881
Ir	217
Pd	7 440 (Europa: 2 015)
Pt	13 330 (Europa: 2 945)
Rh	1 147
Ru	2 667
Ag	<154 000 [25,S.352], [40]

Der Anteil des Edelmetallverbrauchs für Katalysatoren am Gesamtverbrauch ist sehr unterschiedlich von einem Metall zu anderen. Der Anteil der Industriekatalysatoren der Platin-

Metalle an ihrem Gesamtverbrauch lag 1999 weltweit bei ca. 5% [6]. In Tabelle 35 werden einige weltweit geltende Werte hierzu angegeben.

Tabelle 35: Weltweite Anteile des Edelmetallverbrauchs für Katalysatoren [6]

Metall	Anteil des Verbrauchs für Industriekatalysatoren [%]
Ag	<1 [25,S.352], [40]
Ir	7
Pd	2,6 (außerdem 62% für Automobilkatalysatoren)
Pt	7,6 (außerdem über 29% für Automobilkatalysatoren)
Rh	7 (außerdem über 83% für Automobilkatalysatoren)
Ru	21

Auffallend in dieser Tabelle ist der hohe Anteil des Rhodiums mit 90%. Der Grund besteht darin, dass dieses Metall nur begrenzt andere Anwendungen aufweist. Die Hauptfundstellen von Rhodium sind die Cu- und Ni-Erzen [22]. Da es in den letzten Jahren immer mehr für die Entstickung von Abgasen im Automobilsektor verwendet wird, übersteigt der Verbrauch seinen natürlichen Anteil an den Cu- und Ni-Erzen. Versorgungsprobleme kann es geben, wenn nicht auf andere Katalysatoren ausgewichen wird. Diese Möglichkeit ist für zahlreiche Anwendungen bei den Edelmetallkatalysatoren gegeben, so dass bei Verknappung eines Edelmetalls auf andere ausgewichen wird.

Wie aus Tabelle 35 zu entnehmen ist, entfällt ein Großteil des Edelmetallverbrauchs für Katalysatoren auf die Automobilindustrie. Weltweit betrug der Verbrauch der Platin-Metalle für Automobilkatalysatoren im Jahre 1999 über 248 t und in Europa über 76 t [6]. Dabei wächst der Katalysatormarkt für die Automobilindustrie wesentlich schneller als der der Industriekatalysatoren.

5.1.3 Markt der Nichtedelmetallkatalysatoren

Die Nichtedelmetallkatalysatoren kommen wertmäßig an zweiter Stelle nach den Edelmetallkatalysatoren. Mengenmäßig stehen sie hinter den Mineralsäuren und den Zeolithen. Sehr viele Nichtedelmetalle finden Anwendung als Katalysatoren. Die wichtigsten sind identisch mit den in Kap. 3.2 aufgelisteten Metallen.

Der Verbrauch von Nichtedelmetallkatalysatoren wird heute weltweit auf ca. 400 000 t pro Jahr, einschließlich Trägermaterial, geschätzt. Nimmt man einen durchschnittlichen Metallanteil von 10% an, liegt der Metallverbrauch bei ca. 40 000 t. In Tabelle 36 sind einige summarische Verbrauchszahlen von Nichtedelmetallkatalysatoren angegeben.

Tabelle 36: Summarische Verbrauchszahlen von Nichtedelmetallkatalysatoren

Metall	Verbrauch [t]
Alle Nichtedelmetall-katalysatoren weltweit	Ca. 400 000
Alle Nichtedelmetall-katalysatoren in den USA	Ca. 130 000
Alle Nichtedelmetall-katalysatoren in Westeuropa	Ca. 70 000
Seltenerdmetalle	4 400 1988 bezogen auf das Oxid [55], entspricht 37% des Gesamtverbrauchs an den Seltenerdmetallen

Der Anteil des Metallverbrauchs für Katalysatoren ist sehr unterschiedlich von einem Metall zum anderen. In Tabelle 37 werden Anteile einiger Nichtedelmetalle für die Katalysatorherstellung in der Welt angegeben.

Tabelle 37: Anteil des Verbrauchs von Nichtedelmetallkatalysatoren

Metall	Verbrauchte Menge [t/a]	Anteil des Verbrauchs für Nichtedelmetallkatalysatoren [%]
Mo	10 000	8 [17]
W	n.b.	4 [17]
Co	1980	9 [17]
Zn	1 000 in WE für 1988	0,6 (1991) [104]

Der Preis für Nichtedelmetallkatalysatoren ist von einem Katalysator zum anderen unterschiedlich. Er liegt für eine Tonne Trägerkatalysator zwischen 5 000 und 15 000 US \$.

5.1.4 Markt der anderen Katalysatoren

Ca. 500 000 t Zeolith- und andere Säure-Basen-Katalysatoren werden pro Jahr weltweit eingesetzt (siehe auch [62], [161], [38]). Über 90% davon sind Zeolithe für das katalytische Cracken. Der Rest dient als Katalysatoren in anderen Prozessen. Der Wert der Zeolith- und anderen Säure-Basen-Katalysatoren liegt bei ca. 1 Milliarde US \$. Die jährliche Steigerungsrate wird zwischen 3 und 4% geschätzt.

In den USA werden ca. 50% aller Zeolith- und anderen Säure-Basen-Katalysatoren verbraucht (siehe auch [94], [161], [38]). Der Verbrauch liegt in Westeuropa bei ca. 85 000 t pro Jahr. Davon werden ca. 11 000 t in Deutschland eingesetzt.

In diesen Statistiken sind die Zeolith-Anwendungen außerhalb des Katalysatorsektors nicht enthalten. Zeolithe werden in größeren Mengen in Waschmitteln und als Adsorbentien eingesetzt. Ca. 60% der hergestellten Zeolithe werden in der Waschmittelindustrie verbraucht [1,S.262]. Der Verbrauch von Zeolith-Katalysatoren wird in Tabelle 38 angegeben.

Tabelle 38: Verbrauchszahlen und Steigerungsrate von Zeolith- und anderen Säure-Basen-Katalysatoren im Jahr 1999

Katalysator	Verbrauch
Verbrauch in der Welt	Ca. 500 000 t/a
Verbrauch in den USA	Ca. 250 000 t/a [94], [161]
Verbrauch in Westeuropa	Ca. 85 000 t/a
Verbrauch in Deutschland	Ca. 17 000 t/a
Steigerungsrate	3- 4% [94]

Einer schnelleren Verfahrens- und Katalysatorsubstitution der Mineralsäuren und Metallchloride durch Zeolithe steht der relativ hohe Anschaffungspreis der letzteren im Wege. Die notwendigen Reinigungsstufen bei der Anwendung der Säuren und Metallchloride machen aber die Anwendung der Zeolithe attraktiv. Außerdem kann man erwarten, dass die Kosten für die Zeolithe in Zukunft sinken werden, wenn die Entwicklungskosten der ersten und zweiten Generation der Zeolithe erwirtschaftet sind. Andere Säure-Basen-Katalysatoren werden in viel kleinerem Umfang als Zeolithe eingesetzt.

Die Mineralsäurekatalysatoren wurden oben kurz erläutert. Da sie nicht speziell als Katalysatoren hergestellt werden, gehören sie streng genommen nicht zur Katalysatorwirtschaft und werden nicht weiter untersucht.

5.1.5 Mengen verbrauchter Katalysatoren

Verbrauchte Katalysatoren sind in dieser Untersuchung Katalysatoren, die wegen irreversibler Deaktivierung aus dem Reaktor ausgebracht bzw. als Katalysatorverluste im Prozess aufgefangen und nicht mehr in den Prozess zurückgeführt werden. Die letztgenannten werden ausgeschleust und als verbrauchte Katalysatoren behandelt. Dabei spielt die Art der Ausbringung keine Rolle. Dies kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die durch Abrieb verursachten Verluste können bedeutend sein. Als Beispiel sei hier der Abrieb bei den Zeolith-Katalysatoren des katalytischen Krackens erwähnt, der ca. 10% der verbrauchten Katalysatoren betragen kann [161].

Statistiken über die Mengen verbrauchter Katalysatoren werden im Gegensatz zu neuen Katalysatoren relativ wenig veröffentlicht. Die wenigen veröffentlichten Daten bzw. die selbst akquirierten Daten sind summarische Angaben und selten nach Katalysatorart oder Prozess differenziert.

Die Angaben zu den pro Jahr eingesetzten Mengen eines bestimmten neuen Katalysators können von denen im selben Jahr verbrauchten Katalysator wegen der längeren Standzeiten abweichen. Es kommt hinzu, dass die Statistiken nicht auf einheitlichen Annahmen basieren, weil sie für verschiedene Zwecke erhoben werden.

Außerdem kann das Gewicht der verbrauchten Katalysatoren von dem der neuen Katalysatoren abweichen, da sie sich in der Zusammensetzung unterscheiden. Auf der einen Seite finden Verluste der Aktivkomponenten und des Trägermaterials statt. Diese verlassen den Prozess als Emissionen oder mit dem Produkt. Auf der anderen Seite werden die Katalysatoren durch Verunreinigungen aus dem Prozess angereichert. Diese beiden Einflüsse sind von einem Prozess zum anderen sehr unterschiedlich, so dass das Gewicht eines verbrauchten Katalysators größer oder kleiner als das des neuen Katalysators sein kann. Beispielsweise

beobachtet man beim katalytischen Cracken und beim Hydrotreating regelmäßig ein höheres Gewicht der verbrauchten Katalysatoren, das durch Schwermetalle, Kohlenwasserstoffe, Schwefel und Phosphor aus dem Erdöl verursacht wird. Bei Vollkatalysatoren aus reinem Metall überwiegen meistens die Verluste, wie z.B. bei den Pt- und Ag-Katalysatoren.

Trotz der genannten Abweichungen sollen zur Schätzung der Menge verbrauchter Katalysatoren die Mengen der neuen Katalysatoren zu Grunde gelegt werden. Man kann davon ausgehen, dass näherungsweise jedes Jahr die gleiche Menge an verbrauchten Katalysatoren anfällt, wie hergestellt wird. Dies impliziert die Annahme, dass die Gewichtsabnahme und –zunahme sich näherungsweise ausgleichen.

Legt man diese Annahmen zu Grunde, fallen pro Jahr weltweit etwa 1 000 000 t verbrauchter Katalysatoren an. Über die Hälfte davon sind Zeolithe. An zweiter Stelle stehen die Metallkatalysatoren. In diesen Angaben sind auch die Trägermaterialien berücksichtigt. Die mengenmäßig relevanten Mineralsäurekatalysatoren sind darin nicht enthalten. Legt man diese Annahmen für Deutschland zu Grunde, kommt man auf ca. 46 000 t verbrauchter Katalysatoren pro Jahr (siehe Kap. 8).

In Tabelle 39 werden zur Veranschaulichung einige Beispiele zu den Mengen verbrauchter Katalysatoren angegeben.

Tabelle 39: Beispiele zu den Mengen verbrauchter Katalysatoren pro Jahr

Prozess	Katalysator	Menge [t/a]
Alle Prozesse	Alle Katalysatoren, außer Mineralsäuren	41 000 bis 58 00 t in Japan [79]
Alle Prozesse	Metallkatalysatoren	60 000 t in der EU [110]
Hydrotreating	Alle Katalysatoren	Ca. 90 000 t weltweit [62] Davon 33 000 t in den USA [153]
Hydrotreating	Mo-W/ γ -Al ₂ O ₃	45 000 t weltweit (vorbehandelt) [52], [53]

Die verbrauchten Katalysatoren können auch ihre Eigenschaften während des Betriebes verändern. Dadurch wird die Wiederaufarbeitung erschwert. Hierzu gehören Phänomene des Sinterns, des Diffundierens in andere Komponenten bzw. in das Trägermaterial usw. Die Verunreinigungen können auch die Einstufung der Katalysatoren hinsichtlich des Gefahrenpotenzials wesentlich beeinflussen. Damit unterscheidet sich die Behandlung der verbrauchten Katalysatoren grundsätzlich von der Behandlung der neuen Katalysatoren.

Die nach Prozessen und Einsatzbereichen differenzierten Katalysatormengen werden in Kap. 5.3 behandelt.

5.2 Einteilung der Katalysatoren nach der Reaktionsart

Die Einteilung der Katalysatoren nach der Reaktionsart ist eine gebräuchliche Methode, um die Katalysatoren gruppieren zu können (siehe Kap. 3.5.3). Die prozentualen Anteile für 1993 sind weltweit in Tabelle 40 angegeben. Es ist anzunehmen, dass diese Angaben bis heute gültig sind. In anderen Quellen findet man abweichende Angaben. Dies zeigt, dass es sich nur um grobe Schätzungen handelt.

Tabelle 40: Weltweite Umsatzanteile der Einsatzgebiete der Katalysatoren in der chemischen Industrie 1993 (ohne Raffinerieprozesse) [12]

Einsatzgebiete	Umsatzanteil [%]
Polymerisation	39
Hydrierung	17
Dampfreformierung und Folgeprozesse	21
Organische Synthesen	8
Oxidation, Ammoxidation, Oxychlorierung	9
Dehydrierung	1
Aromaten-Herstellung	5
Summe	100

Die Polymerisationskatalysatoren werden in Kap. 5.3.4 besprochen. Katalytische Hydrierungsreaktionen werden überwiegend mit Metallkatalysatoren durchgeführt. Dafür werden beispielsweise Ni, Co, Pd und Pt eingesetzt. Dabei gilt folgende Reihenfolge der Aktivität: Pd > Ni > Co. Die Dehydrierungsreaktionen werden dagegen überwiegend mit Hilfe von Nicht-edelmetalloxid-Katalysatoren durchgeführt. Der Markt für die Hydrierungs- und Dehydrierungsprozesse wird durch die Nickel-Katalysatoren beherrscht, die ca. 50% ausmachen [23]. Diese werden überwiegend zur Hydrierung von ungesättigten Ölen und Fettsäuren verwendet. An zweiter Stelle kommen Platin- und Palladium-Katalysatoren, die überwiegend bei der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan eingesetzt werden. Weitere wichtige Prozesse dieser Gruppe sind die Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon, die Hydrierung von Isocyanat zu Dinitrotoluol und anderen Fettaminen.

Die wichtigsten Dehydrierungsprozesse sind die Herstellung von Styrol aus Ethylbenzol und von Butadien aus Butan. Das Wachstum der Katalysatoren für Hydrierungs- und Dehydrierungsprozesse ist mäßig. In Tabelle 41 werden die bedeutendsten katalytischen organischen Hydrierungs- und Reduktionsreaktionen mit ihren Katalysatoren dargestellt.

Tabelle 41: Die wichtigsten organischen Hydrierungs- und Reduktionsreaktionen [27, Vol. A5, S.332]

Reaktionsart	Katalysator
Selektive Hydrierung	
Hydrierung von Speiseölen	Raney-Ni Ni-NiO/Trägermaterial
Hydrierung von Ölen	Raney-Ni Ni-NiO/Trägermaterial
Diolefine zu Olefinen	Pd/Al ₂ O ₃
Ungesättigte Aldehyde zu gesättigten Aldehyden	Pt/Trägermaterial
Ungesättigte Aldehyde zu ungesättigten Alkoholen	Pt/Trägermaterial (Zn-Fe)
Ungesättigte Nitrile zu gesättigten Nitrilen	Pd/C
Hydrierung von Aromaten	
Benzol zu Cyclohexan	Ni/Trägermaterial Raney-Ni
Phenol zu Cyclohexanon	Pt/Trägermaterial
Phenol zu Cyclohexanol	Pd/Trägermaterial oder Ni

Tabelle: Fortsetzung

Hydrierung	
Nitrile zu Aminen	Raney-Cu
Oxime zu Hydroxylaminen	Pt oder Pd
Aldehyde zu Alkoholen	NiO/Trägermaterial Cu-Cr
Reduktion	
Nitro-Verbindungen zu Aminen	Pd/C Cu-Cr
Säuren zu Alkoholen	Raney-Co, Cu-Cr

In Tabelle 42 werden die wichtigsten katalytischen Dehydrierungsreaktionen dargestellt.

Tabelle 42: Die wichtigsten katalytischen Dehydrierungsreaktionen [27, Vol. A5, S. 332]

Reaktion	Katalysator
Buten zu Butadien	Ca(Sr)Ni-Phosphaete Oxidative Dehydrierung: ZnO, Cu-Cr
Ethylbenzol zu Styrol	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ (K ₂ O)
Butan zu Butadien	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
Hexan zu Benzol	Pt/Al ₂ O ₃
Cyclohexan zu Benzol	Pt/Al ₂ O ₃
Cyclohexanol zu Cyclohexanon	ZnO (Alkali)
Alkohole zu Aldehyden und Ketonen	Raney-Ni

Für die Prozesse der Oxidation, Ammonoxidation und Oxychlorierung verwendet man als Katalysatoren Metalle oder Metalloxide, deren katalytische Aktivität in einer Reihenfolge geordnet werden kann [50]:

Pd, Pt > Ag, Au ~ Mn, Co, Cu > Ni > Cr > Fe > V > Zn > Mg, Al, Ti

Dabei sind die ersten vier reine Metalle und die restlichen Metalloxide. Die reinen Metalle und die Metalloxide auf der linken Seite wirken in Richtung der Totaloxidation von organischen Verbindungen zu CO₂ und H₂O und sind für gezielte Synthesen wenig geeignet, während die Metalloxide auf der rechten Seite für partielle Oxidationen gut geeignet sind.

Die Oxidations-, Ammonoxidations- und Oxychlorierungsprozesse sind überwiegend heterogen-katalysierte Gasphasenprozesse. Ihre bekanntesten Vertreter sind die Prozesse zur Herstellung von Ethylenoxid, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phthalsäureanhydrid, Formaldehyd, Vinylchlorid und Acrylnitril. Dabei werden unterschiedliche Trägermaterialien eingesetzt. Die Schwefelsäure-Herstellung ist mengenmäßig der größte Vertreter dieser Gruppe. Fast alle Prozessvarianten der Welt verwenden V₂O₅ auf Trägermaterial für die Oxidation des Schwefeldioxids zu Schwefeltrioxid. In Tabelle 43 werden die wichtigsten anorganischen katalytischen Reaktionen dargestellt.

Tabelle 43: Die wichtigsten anorganischen Oxidationsprozesse

Reaktion	Katalysator
Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid	V ₂ O ₅
Ammoniak zu Stickoxid	Pt, Pt-Pd
Schwefelwasserstoff zu Schwefel	Al ₂ O ₃

Wertmäßig ist der Silber-Katalysator für die Herstellung von Ethylenoxid der wichtigste Oxidationskatalysator. Er wird auf einen Al_2O_3 -Träger aufgebracht.

An zweiter Stelle der Oxidationskatalysatoren steht der Katalysator für die Herstellung der Salpetersäure, der über 90% Platin mit Rhodium- und/oder Palladium-Zusätzen enthält und als Vollkatalysator in Form von Netzen hergestellt wird.

Weitere wichtige Prozesse dieser Gruppe sind Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol oder Naphthalin mit V_2O_5 -Katalysatoren, Herstellung von Formaldehyd aus Methanol mit Eisen- und Molybdänoxid-Katalysatoren, Herstellung von Acetaldehyd aus Ethen mit Palladium-Kupferchlorid-Katalysatoren und Herstellung von Vinylchlorid mit Kupferchlorid-Katalysatoren. Der Wert der Katalysatoren für die Oxidationsprozesse betrug in den USA im Jahre 1987 95 Mio. US \$. Der Verbrauch lag bei ca. 6 000 t.

In Tabelle 44 werden die wichtigsten katalytischen organischen Oxidationsreaktionen mit ihren Katalysatoren dargestellt.

Tabelle 44: Die wichtigsten organischen Oxidationsreaktionen [27, Vol. A5, S. 332]

Reaktionsart	Katalysator
Flüssigphasereaktionen	
Ethen zu Acetaldehyd	$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$
Propen zu Aceton	$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$
Buten zu 2-Butanon	$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$
Ethen + Essigsäure zu Vinylacetat	$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$
Propen + Essigsäure zu Allylacetat	$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$
Cyclohexan zu Cyclohexanon + Cyclohexanol	Co-Acetat
Butan zu Essigsäure	Co-Acetat
Acetaldehyd zu Essigsäureanhydrid	Co-Acetat
Cyclohexanon + Cyclohexanol zu Adipinsäure	Vanadium-Salz
Toluol zu Benzeosäure	Co-Acetat
Benzeosäure zu Phenol	Cu
p-Xylol zu Terephthalsäure	Co-Acetat
m-Xylol zu Isophthalsäure	Co-Acetat
Gasphasereaktionen	
Ethen zu Ethylenoxid	Ag/Trägermaterial
Alkohole zu Aldehyden oder Ketonen	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ Ag
Propen, Isobuten zu ungesättigten Aldehyden	Cu_2O , Bi-Molybdat
o-Xylol, Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$
Butan oder Buten zu Maleinsäureanhydrid	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5/\text{Trägermaterial}$
Benzol zu Maleinsäureanhydrid	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ (P_2O_5)/Trägermaterial

Die Ammonoxidation ist eine weitere bedeutende Reaktionsart. Die wichtigsten katalytischen organischen Ammonoxidationsreaktionen werden mit ihren Katalysatoren in Tabelle 45 dargestellt.

Tabelle 45: Die wichtigsten organischen Ammonoxidationsreaktionen [27, Vol. A5, S. 333]

Reaktionsart	Katalysator
Propen + Ammoniak zu Acrylnitril	Bi-Molybdat, U-Sb-Oxide
Isobuten + Ammoniak zu Methacrylnitril	Mehrkomponentenoxide
Toluol + Ammoniak zu Benzonitril	V_2O_5 - MoO_3/Al_2O_3
m-Xylol + Ammoniak zu Isophthalnitril	V_2O_5 - MoO_3/Al_2O_3
p-Xylol + Ammoniak zu Terephthalnitril	V_2O_5 - Sb_2O_5
o-Xylol + Ammoniak zu Phthalnitril	V_2O_5 - Sb_2O_5
Methan + Ammoniak zu Cyanwasserstoff	Pt-Rh-Drahtnetze

Die Oxychlorierungsreaktionen werden in Tabelle 46 dargestellt.

Tabelle 46: Die wichtigsten organischen Oxychlorierungsreaktionen [27, Vol. A5, S. 333]

Reaktionsart	Katalysator
Ethen + Chlorwasserstoff + Sauerstoff über 1,2-Dichlorethan zu Vinylchlorid	$CuCl_2/Al_2O_3$

Bei den Alkylierungsprozessen werden saure Katalysatoren in Form von Mineralsäuren, Friedel-Craft-Katalysatoren und Säure-Basen-Katalysatoren verwendet. Letztere gehören zu den nichtleitenden Oxiden. Zwei Alkylierungsprozesse sind dominierend: erstens die Herstellung von Ethylbenzol als Zwischenprodukt für die Herstellung von Styrol und zweitens die Herstellung von Cumol als Zwischenprodukt für die Herstellung von Phenol und Aceton. Bei diesen Prozessen werden überwiegend Aluminiumchlorid und Phosphorsäure eingesetzt. Beide Katalysatoren werden in größeren Mengen verwendet, weisen aber einen geringen Wert auf. Der Preis für beide Katalysatoren liegt unter 3 DM/kg. Es sind Bemühungen im Gange, diese Katalysatoren zu ersetzen. Auch die Alkylierungsprozesse in der Erdölverarbeitung sind von großer Bedeutung, bei denen H_2SO_4 und HF als Katalysatoren verwendet werden. Die Alkylierungsreaktionen werden in Tabelle 47 dargestellt.

Tabelle 47: Die wichtigsten Alkylierungsreaktionen

Reaktionsart	Katalysator
Ethylbenzol aus Ethen und Benzol	$AlCl_3$, H_3PO_4
Cumol	$AlCl_3$, H_3PO_4/SiO_2 , Zeolithe, HF
Alkylierung in der Erdölverarbeitung	H_2SO_4 , HF

Für Hydratisierungs-, Dehydratisierungs- und Kondensationsreaktionen werden ebenfalls saure Katalysatoren verwendet.

5.3 Einteilung der Katalysatoren nach der Produktgruppe

Für die Einteilungen der Katalysatoren in diesem Kapitel werden die gleichen Überlegungen wie in den früheren Kapiteln angestellt (siehe Kap. 3.5.2). Danach werden sie in Katalysatoren für Raffinerieprozesse (Kap. 5.3.2), chemische Prozesse (Kap. 5.3.3), Polymerisationsprozesse (Kap. 5.3.4) und Umweltprozesse (Kap. 5.3.5) eingeteilt. In Kap. 5.3.1 wird kurz auf die Methoden zur Ermittlung der Katalysatormengen eingegangen.

5.3.1 Methoden zur Ermittlung der Katalysatormenge

Die Ermittlung der Katalysatormengen für die Hauptprozesse stellt ein wichtiges Ziel in dieser Untersuchung dar. Ein Hauptproblem bildet dabei der Mangel an zugänglichen Informationen. Das zweite Problem besteht in dem breiten Spektrum des Verbrauchs für einen bestimmten Prozess. Folgende Gründe sind dafür maßgeblich:

- Auch beim gleichen Prozess können Aktivität, Selektivität und Standzeit der Katalysatoren von einem Katalysatorhersteller zum anderen bzw. von einem Anwender zu anderen wesentlich abweichen. Dies hängt mit der Zusammensetzung des Katalysators, von den verwendeten Promotoren und dem Herstellungsverfahren zusammen. Dadurch wird sowohl die Standzeit als auch die Raum-Zeit-Ausbeute (zur Definition siehe unten) beeinflusst.
- Auch bei genau gleichem Katalysator spielen die Betriebsbedingungen eine wichtige Rolle. Sie beeinflussen die Aktivität, die Selektivität und die Standzeit. Die wichtigsten Betriebsparameter sind die Temperatur, der Druck und die Verweilzeit. Beispielsweise hat die Crack-Schärfe beim Hydrocracking einen wesentlichen Einfluss auf die Standzeit der Katalysatoren.
- Die Zusammensetzung der Einsatzstoffe und ihre Aufbereitung beeinflussen ebenfalls die Aktivität, die Selektivität und die Standzeit. Die Beseitigung von Katalysatorgiften bzw. die Verwendung von weniger belasteten Rohstoffen führen zu längeren Standzeiten der Katalysatoren.
- Die Zeit bis zum Austausch des Katalysators wird durch den Betreiber der Anlage festgelegt und unterliegt seiner Unternehmensphilosophie. Die vom Katalysatorhersteller empfohlene Standzeit wird nur als Richtwert betrachtet.
- Eine geringere Auslastung der Anlage führt zu einer längeren Standzeit, da der Katalysator weniger beansprucht wird.
- Die Fluktuation der Preise für die Einsatzstoffe führt zur Auswahl unterschiedlicher Standzeiten. Steigen die Preise für die Einsatzstoffe, reduziert man die Standzeit, um mit hoher Aktivität und hoher Selektivität die Anlage zu fahren. Im Falle von niedrigen Preisen für die Einsatzstoffe verschiebt sich das wirtschaftliche Optimum zu längeren Standzeiten.
- Auch unter gleichen Bedingungen kann die Standzeit bei einem Prozess durch Zufallsstreuung variieren. Dies hängt damit zusammen, dass die Herstellung von Katalysatoren kein vollständig reproduzierbarer Prozess ist.

Durch die oben genannten Einflussfaktoren auf die Standzeit und die Raum-Zeit-Ausbeute ist eine breite Streuung beider Größen charakteristisch. Daher wird auch der spezifische Verbrauch in der Regel als Spanne angegeben. Der in diesem Kapitel errechnete Katalysatorverbrauch stellt einen Durchschnittswert dar und kann im einzelnen Fall wesentlich unter- bzw. überschritten werden.

Zur Berechnung des Katalysatorverbrauchs werden hauptsächlich zwei Methoden angewandt:

- Der spezifische Katalysatorverbrauch ist bekannt und wird als Grundlage für die Berechnung des Gesamtkatalysatorverbrauchs verwendet.
- Der spezifische Katalysatorverbrauch wird mit Hilfe von reaktionstechnischen Daten ermittelt. Diese Methode wird im Folgenden ausführlicher beschrieben.

Die eingesetzten Katalysatormengen können aus der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) und der Standzeit errechnet werden. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist eine meist empirisch ermittelte Größe und ist definiert als die erzeugte Produktmenge pro Zeiteinheit bezogen auf das Katalysatorvolumen bzw. die Katalysatormasse [101,S.593]:

$$RZA = \frac{\dot{m}_P}{V_{Katalysator}} \quad \text{oder} \quad RZA = \frac{\dot{m}_P}{m_{Katalysator}}$$

Für großtechnische Prozesse verwendet man als Einheiten: t/(h.m³) bzw. t/(h.kg). Die Raum-Zeit-Ausbeute ist damit von der Größe und der Bauart des Reaktors unabhängig. Der Produktdurchsatz wird aus der Kapazität der Chemieanlage ermittelt. Im Falle der Verwendung des Katalysatorvolumens wird die Katalysatormasse aus dem Katalysatorvolumen auf der Grundlage der Katalysatordichte ermittelt.

Für viele großtechnische Prozesse ist die Raum-Zeit-Ausbeute bekannt. Sie bezieht sich allerdings auf einen Katalysator mit genau definierter Aktivität und bekannten Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Verweilzeit und Zusammensetzung der Reaktanden). Diese Angabe kann man als Durchschnittswert verwenden.

5.3.2 Raffineriekatalysatoren

Eine relativ geringe Anzahl von Katalysatorarten wird in der Erdölverarbeitung eingesetzt. Sie sind in der Regel kommerzielle Katalysatoren, die in größeren Mengen hergestellt werden. Jedoch werden viele Varianten angeboten, die teilweise sehr wenig voneinander abweichen. 1987 hat man über 900 Katalysatorvarianten für die Raffinerieprozesse gezählt [32,S.131]. Heute dürfte die Zahl höher liegen, da man immer mehr an die Einsatzstoffe angepaßte Katalysatoren anbietet.

Der Katalysatormarkt für die katalytischen Raffinerieprozesse wird in Kap. 5.1 behandelt. Die Hälfte des Umsatzes der Nichtmineralsäurekatalysatoren wird mit Zeolithen für das katalytische Cracken gemacht. Den zweitgrößten Verbrauch an Katalysatoren haben die Hydrierungsprozesse mit einem Drittel des Umsatzes. Der Rest verteilt sich auf die anderen Prozesse, wie z.B. Hydrocracking, Isomerisierung und Reforming, wie in Tabelle 48 dargestellt ist (siehe auch [3] und [62]).

Tabelle 48: Weltweiter Umsatz der Raffineriekatalysatoren 1997 (ohne Mineralsäurekatalysatoren) [9]

Katalysator	Absatz [%]
Katalytisches Cracken	50
Hydrierungsprozesse (Hydrotreating und Hydrocracking)	33
Katalytisches Reforming, Polymerisation, Isomerisierung usw.	17

Ein Großteil der Raffineriekatalysatoren wird in den USA verbraucht. Daher soll als erste Orientierung der Verbrauch an Raffineriekatalysatoren in den USA in Tabelle 49 dargestellt werden (siehe hierzu auch [23]).

Tabelle 49: Katalysatorverbrauch in den Raffinerieprozessen in den USA 1993 [161]

Katalysator	Menge [10³ t]	Wert [Mio. US \$]
Alkylierung	2 084	198
Katalytisches Cracken (FCC)	218	373
Hydrotreating und Hydrocracking	29	293
Katalytisches Reforming	3	39
Andere Prozesse	5	16
Summe	2 339	919

Wie aus Tabelle 49 hervorgeht, machen in den USA die sogenannten Niedrig-Preis-Katalysatoren ("low price catalyst") (z.B. H_2SO_4 und HF) für die Alkylierungsprozesse die größte Menge mit etwa 90% aus. Sie haben jedoch lediglich einen Wert von ca. 20% der Raffineriekatalysatoren (siehe z.B. [23], [62], [161]). Weltweit dürfte dieser Anteil kleiner sein, da die Alkylierungsprozesse in den USA überdurchschnittlich vertreten sind. Katalysatoren für das katalytische Cracken kommen in den USA mengenmäßig an zweiter Stelle. Erst an dritter Stelle stehen die Katalysatoren für die Hydrierungsprozesse Hydrotreating und Hydrocracking. Die Kapazität für diese Prozesse liegt in den USA bei ca. 190 Mio. t pro Jahr. Andere Quellen geben abweichende Angaben an (siehe z.B. [150]).

Für die deutsche Erdölverarbeitung findet man relativ wenig Daten zum Einsatz von Katalysatoren. Außerdem sind die durch die Mineralölunternehmen gemachten Angaben selten nach Prozessen oder Katalysatorarten differenziert. Mineralsäuren und Edelmetallkatalysatoren tauchen in vielen Statistiken nicht auf. Die erste Gruppe wird intern aufbereitet bzw. entsorgt. Bei der zweiten Gruppe bestehen in der Regel langfristige Rücknahmevereinbarungen mit den Katalysatorherstellern. Die Angaben beziehen sich also auf andere Katalysatoren. Auch Angaben in Umwelterklärungen und Umweltberichten sind wenig differenziert (siehe beispielsweise [125], [133], [134]). Was den Umsatz anbetrifft, liegen die Raffineriekatalysatoren in Deutschland bei ca. 70 Mio. US \$ und machen etwa 20% des Gesamtumsatzes der Katalysatoren aus.

In den nächsten Unterkapiteln werden die Katalysatoren prozessbezogen behandelt.

5.3.2.1 Katalysatoren des katalytischen Krackens

Die Zeolithen haben beim katalytischen Kracken alle anderen Katalysatoren abgelöst. Dieser Prozess wird in der Flüssigphase durchgeführt, was auch das Austragen und Regenerieren der Katalysatoren erleichtert. Für das katalytische Kracken ist eine größere Anzahl von Katalysatorvarianten vorhanden, die sich hauptsächlich durch die Zusätze in den Zeolithen unterscheiden. Als Promotoren verwendet man Seltenerdmetalle und Al_2O_3 [57]. Sie werden zugegeben, um die negative Wirkung der Metalle aus dem Erdöl auf die Aktivität der Katalysatoren zu reduzieren. Zu nennen sind folgende Modifikationen: Zeolith REHY-Typ [8], Zeolith in Kieselgel und amorphem Aluminiumsilikat, USY Silica Solcat usw. (weiteres hierzu siehe [136])

Der spezifische Verbrauch der Zeolithen beim katalytischen Kracken ist vom Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalt sowie der Dichte des Erdöls abhängig. Er unterscheidet sich stark je nach Einsatzstoff und liegt durchschnittlich zwischen 0,20 und 0,65 kg pro Tonne Einsatzstoff bei leichteren Fraktionen [3], [8], [23], [78]. Bei schweren Fraktionen kann der Verbrauch auf 1,5 bis 3,3 kg pro Tonne Einsatzstoff steigen [3], [76]. Eine größere Erdölraffinerie mit einer Kapazität von 3 Mio. t pro Jahr wird für das katalytische Kracken im Durchschnitt 1 400 t Zeolithe jährlich verbrauchen [32]. Für eine Raffinerie mit unterschiedlichen Einsatzstoffen kann man einen Durchschnittsverbrauch von 0,50 kg/t Durchsatz annehmen. Dieser Wert wird für die Schätzung des Gesamtverbrauchs in Deutschland zu Grunde gelegt. Bei einem Durchsatz von 18,2 Mio. t beträgt der jährliche Gesamtverbrauch der Zeolithe 9 100 t.

Beim spezifischen Verbrauch der Zeolithe wirken zwei zeitabhängige Faktoren gegeneinander. Auf der einen Seite wird die Aktivität der Zeolithe kontinuierlich gesteigert, auf der anderen Seite muss man immer mehr auf Erdölarten geringerer Qualität und auf schwerere Komponenten aus der atmosphärischen Erdöldestillation zurückgreifen. Erdölarten mit hohem Gehalt an Schwefel, Stickstoff und Schwermetallen führen zur Verringerung der Standzeit der Zeolithe und damit zu einem höheren spezifischen Verbrauch. Für schwere Fraktionen wird in der Regel die Crack-Schärfe erhöht, indem höhere Temperaturen verwendet werden.

Auch müssen immer mehr für die jeweiligen Rohölarten maßgeschneiderte Zeolithe entwickelt werden. Die Trends bei der Entwicklung neuer Katalysatoren für das katalytische Kracken geht in Richtung ultrastabiler Zeolithe (Ultra Stable USY Zeolithes), die weniger Koks anlagern und eine bessere Aktivität und Selektivität aufweisen [124]. Insgesamt ist ein leichtes Abnehmen des spezifischen Verbrauchs durch die gesteigerte Aktivität zu beobachten. Der Gesamtverbrauch ist aber wegen der größeren verarbeiteten Erdölmengen steigend.

Die Zeolithe für das katalytische Kracken haben eine durchschnittliche Standzeit von wenigen Minuten bis zur reversiblen Deaktivierung und von mehreren Wochen bis zur irreversiblen Deaktivierung. Sie werden kontinuierlich oder semikontinuierlich in-situ regeneriert (siehe Kap. 7.1).

Nach der irreversiblen Deaktivierung werden die Zeolithe wegen ihres geringen Wertes und aus technischen Gründen nicht wieder aufbereitet und müssen entsorgt werden. (siehe Kap. 6.3.3). Die wichtigsten Daten zu den Katalysatoren für das katalytische Kracken werden in Tabelle 50 zusammengefasst.

Tabelle 50: Grunddaten zum katalytischen Kracken

Größe/Parameter	Wert
1. Art der Katalysatoren	Zeolithe
2. Absatz 1997	Weltweit ca. 500 000 t (siehe auch [62], [161])
3. Durchsatz in der Welt 1995	590 Mio. t (siehe auch [100])
4. Wachstum in Europa 1995 - 2000	3- 4% [62]
5. Dichte	Durchschnittlich 0,7 g/cm ³ [20]
6. Spezifische Katalysatormenge im Reaktor	0,136 kg/(t _{Durchsatz} ·/a) [176,S.109]
7. Spezifischer Katalysatorverbrauch bei schwerem Erdöl (heavy crude)	1,5 - 3,3 kg/t Rohöl [3], [76]
8. Spezifischer Katalysatorverbrauch bei leichtem Erdöl (light crude)	0,2 - 0,65 kg /t Einsatzstoff [3], [8], [23], [28], [78]
9. Durchschnittlicher spezifischer Verbrauch	0,50 kg/t (geschätzter Durchschnitt)
10. Durchsatz in Deutschland	18,2 Mio. t 1998 [31]
11. Geschätzter Katalysatorverbrauch in Deutschland ⁶	9 100 t/a (auf der Basis von 1998)
12. Standzeit	Bis zur reversiblen Deaktivierung: wenige Minuten Bis zur irreversiblen Deaktivierung: mehrere Wochen
13. Regenerierung des Katalysators	Kontinuierliche oder semikontinuierliche In-situ-Regenerierung
14. Wiederaufbereitung des Katalysators	nein

Zur Regenerierung von Zeolithen siehe Kap. 7.1.2.

5.3.2.2 Katalysatoren des katalytischen Reforming

In dem Prozess des katalytischen Reforming wird überwiegend Platin, eventuell mit Rhenium und Iridium, als Katalysator verwendet. Diese Katalysatoren haben die früher verwendeten Molybdän-Katalysatoren auf Kiesel Erde weitgehend verdrängt. Festbett- und Wirbelbettreaktoren sind in Gebrauch (siehe hierzu [151]). In Deutschland überwiegen die Wirbelbettreaktoren. Die verschiedenen angewandten Prozesse unterscheiden sich hauptsächlich durch die Regenerierung des Katalysators, seine Zusammensetzung und den Katalysereaktor (weiteres hierzu siehe [32], [69], [28,V5,S.84-132], [70]). Analog zum katalytischen Kracken kann das katalytische Reforming mit unterschiedlicher Schärfe, je nach Erdölsorte, gefahren werden, wodurch der spezifische Verbrauch an Katalysatoren beeinflusst wird. Generell kann man auch hier sagen, dass je schwerer das Erdöl ist und je mehr es unerwünschte Bestandteile wie Schwefel, Stickstoff und Schwermetalle enthält, desto höher ist der spezifische Verbrauch.

Die Standzeit der Reforming-Katalysatoren ist lang und liegt bis zur reversiblen Deaktivierung bei einem Durchschnitt von einem Jahr und bis zur irreversiblen Deaktivierung durch-

⁶ Es wird ein spezifischer Katalysatorverbrauch von 0,5 kg/t zu Grunde gelegt. Dieser Wert ist ein durchschnittlicher Wert aus verschiedenen Quellen unter Berücksichtigung der Entwicklung in den letzten Jahren.

schnittlich bei 7 Jahren [32]. Standzeiten bis zu 12 Jahren sind bekannt geworden. Die Reforming-Katalysatoren werden regelmäßig regeneriert und wieder aufbereitet. Die Regenerierung wurde in den sechziger Jahren eingeführt. Dabei handelt es sich hauptsächlich um die Verbrennung des Koks und um die Entfernung der Katalysatorgifte unter höheren Temperaturen von über 500 °C. Am Anfang waren die semiregenerativen In-situ-Verfahren vorherrschend (siehe Kap. 7.1). Später wurden neuere Prozesse mit Wirbelschichtreaktoren eingeführt, die eine kontinuierliche In-situ-Regenerierung ermöglichten. Wegen der Nachteile der In-situ-Verfahren ist man in den letzten Jahren immer mehr zu Ex-situ-Verfahren übergegangen, indem ein Teil des Katalysators kontinuierlich abgezogen und ex-situ regeneriert wird. Diese Nachteile drücken sich erstens durch die geringere Aktivität der regenerierten Katalysatoren und zweitens durch die Umweltbelastung der Verbrennungsgase im Regenerator aus. In Westeuropa werden heute fast nur noch Ex-situ-Verfahren angewandt.

Die Edelmetallkatalysatoren der Reforming-Prozesse werden nach mehrmaligem Regenerieren durchweg zur Rückgewinnung der Edelmetalle wieder aufbereitet. In der Regel bestehen Rücknahmegarantien durch den Katalysatorhersteller, der die Wiederaufbereitung im eigenen Werk durchführt (siehe 6.3.1). Weltweit werden in den Reforming-Reaktoren ca. 30 t Platin eingesetzt [40]. Der spezifische Verbrauch der genannten Edelmetalle ist sehr gering. Beispielsweise lag er 1995 beim Platin bei 3 t jährlich [40]. Bei diesem Wert ist zu berücksichtigen, dass immer ein Teil des Katalysators extern regeneriert bzw. wieder aufbereitet wird. Damit macht er keine genaue Aussage über den wirklichen Bedarf in den Erdölraffinerien. Im Jahre 1986 wurden weltweit ca. 5000 t Katalysatoren für diesen Prozess produziert [25,S.372]. Diese Zahlen beinhalten auch das Trägermaterial. Der Anteil der Edelmetalle liegt in der Regel unter 1%, manchmal bei 0,2%.

Legt man einen Katalysatorverbrauch von 0,017 Liter pro Tonne Durchsatz zu Grunde, wird bei einem Gesamtdurchsatz von 17 Mio. t ein Verbrauch von 295 m³ pro Jahr in Deutschland ermittelt. Dieser Verbrauch enthält die Aktivkomponente und das Trägermaterial. Die wichtigsten Daten zum katalytischen Reforming werden in Tabelle 51 zusammengestellt.

Tabelle 51: Grunddaten zum katalytischen Reforming

Größe/Parameter	Wert
1. Art des Katalysators	Pt mit Rh und Ir auf Al ₂ O ₃ oder Bimetall auf Al ₂ O ₃
2. Katalysatorproduktion (einschließlich Trägermaterial)	Weltweit ca. 5 000 t 1986 [25,S.372]
3. Weltweiter Platin-Verbrauch für den Katalysator	3 t 1995 [40]
4. Dichte	Durchschnittlich 0,7 g/cm ³ [20]
5. Durchschnittlicher spezifischer Verbrauch	0,017 l/t (geschätzter Durchschnitt) (vgl. auch [86], [87])
6. Durchsatz durch das katalytische Reforming in Deutschland	17 Mio. t 1998 [31]
7. Geschätzter Katalysatorverbrauch in Deutschland	295 m ³ /a = 206,5 t/a (auf der Basis von 1998)

Tabelle: Fortsetzung

8. Standzeit der Katalysatoren	Bis zur reversiblen Deaktivierung durchschnittlich ein Jahr Bis zur irreversiblen Deaktivierung durchschnittlich 7 Jahre (in einzelnen Fällen bis 12 Jahre)
9. Regenerierung des Katalysators	In Deutschland überwiegend ex-situ
10. Wiederaufbereitung des Katalysators	ja

Zur Regenerierung von Reforming-Katalysatoren siehe Kap. 7.1.2.

5.3.2.3 Katalysatoren der Hydrotreating-Prozesse

In Hydrotreating-Prozessen werden überwiegend Nichtedelmetalle auf Träger als Katalysatoren verwendet. Die wichtigsten Katalysatorsysteme sind Sulfide der Metalle Co-Mo, Ni-W und Ni-Mo. Dabei werden für die Entschwefelung überwiegend Co-Mo-Katalysatoren eingesetzt. Als Trägermaterial verwendet man meistens Al_2O_3 . Aktivkohle wurde vielfach vorgeschlagen, konnte sich aber nicht durchsetzen (siehe hierzu [168]).

1996 wurden weltweit ca. 90 000 t Hydrotreating-Katalysatoren verwendet (siehe auch [62]). Ihr Umsatzanteil an den Raffineriekatalysatoren liegt bei ca. einem Drittel. Verschiedene, teilweise sich widersprechende Angaben, wurden zum Verbrauch gemacht (siehe auch [52], [53], [62], [153], [155], [164], [99]). Das könnte daran liegen, dass der Katalysatorverbrauch einmal vor der Vorbehandlung und ein anderes mal nach der Vorbehandlung zu Grunde gelegt wird.

Die Hydrotreating-Prozesse spielen in Deutschland eine sehr wichtige Rolle, wie aus Tabelle 13 hervorgeht. Die meisten Produkte müssen irgendwelche Hydrierungsprozesse zur Entfernung des Schwefels durchlaufen. Der Durchsatz lag 1998 bei 73,2 Mio. t.

Die Hydrotreating-Katalysatoren werden in der Regel in-situ oder ex-situ regeneriert. Heute überwiegt die Ex-situ-Regenerierung. In Westeuropa ist es üblich, die Katalysatoren zwei- bis dreimal zu regenerieren, bevor sie ausgetauscht werden, in den USA nur einmal [92]. Sie werden regelmäßig wieder aufbereitet. Vorteilhaft sind dabei die größeren anfallenden Mengen einheitlicher Katalysatoren und die relativ hohe Preise des Nickels, des Kobalts und des Molybdäns (siehe Kap. 6.2.1).

Bei den Hydrotreating-Katalysatoren ist eine Gewichtszunahme durch den Gebrauch zu verzeichnen, die durch 5 bis 25% Koks sowie durch einige Prozente Schwefel und Schwermetalle verursacht wird (für eine genaue Analyse der Zusammensetzung siehe [98]).

Die Raum-Zeit-Ausbeute wird mit $1-8 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ angegeben [27, Vol.18, S.67]. Die Standzeit der Hydrotreating-Katalysatoren liegt bei 2 bis 8 Jahren für leichte und 0,5 bis 1 Jahr für schwere Erdölfraktionen [35, S.75]. Außerdem hängt die Standzeit von dem geforderten Schwefel-Gehalt im Produkt ab. Für die USA wurde für den Zeitraum 1986 bis 1990 ein durchschnittlicher Verbrauch von 0,032 kg/t Einsatzstoff ermittelt [86], [87]. Für 1991 gab man einen Wert von 0,067 kg/t Einsatzstoff [77] an. Nach dieser Angabe benötigt man für eine Kapazität von 7 500 t pro Tag 350 t Katalysator [77] (für weitere Angaben hierzu siehe [150]).

Für die heutigen Verhältnisse in Deutschland gilt ein Durchschnittswert von 0,03 kg/t Einsatzstoff. Bei einer Produktionsmenge von 73,2 Mio. t im Jahre 1998 erhält man einen Katalysatorverbrauch von 2 196 t/a.

Hydrofining- und Hydrotreating-Katalysatoren werden seit 1999 von der „Environmental Protection Agency“ in den USA als Gefahrstoffe „hazardous waste“ eingestuft. Vor diesem Datum wurden sie nur dann als Gefahrstoffe betrachtet, wenn sie bestimmte gefährliche Eigenschaften aufwiesen. Dadurch sind der Transport und die Lagerung dieser Stoffe von nun an geregelt. Beispielsweise können sie nicht ohne Vorbehandlung (Verbrennungs- und Stabilisierungsmaßnahmen) auf Deponien gebracht werden (siehe hier [92]). Außerdem dürfen sie nur von zugelassenen Unternehmen transportiert, gelagert, behandelt, regeneriert, wieder aufbereitet oder beseitigt werden. Dadurch steigen die Kosten für den Transport und das Deponieren. Die von dieser Regelung betroffenen Katalysatoren werden auf 33 000 t/a geschätzt [153]. Auch der Export der verbrauchten Katalysatoren wurde erheblich verschärft. Die wichtigsten Daten zum Hydrotreating werden in Tabelle 52 zusammengefasst.

Tabelle 52: Grunddaten zum Hydrotreating

Größe/Parameter	Wert
1. Art der Katalysatoren	CoS-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ , NiS-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ , NiS-WS ₂ /Al ₂ O ₃
2. Dichte	Durchschnittlich 0,8 g/cm ³ [20], [169]
3. Absatz (Wert)	Ca. 900 Mio. US \$ weltweit in 1995 [3]
4. Absatz (Menge)	Weltweit ca. 90 000 t (siehe auch [62], (154,S.1805))
5. Jährliches Wachstum	Weltweit 3-4% [62]
6. Raum-Zeit-Ausbeute (liquid hourly space velocity)	1-8 m ³ /(h.m ³) [27,Vol.18,S.67]
7. Standzeit für leichte Erdölfraktionen	2-8 Jahren [35,S.75].
8. Standzeit für schwere Erdölfraktionen	0,5-1 Jahr [35,S.75]
9. Beispiel für die spezifische Katalysatormenge im Reaktor (CoMo-Katalysator)	350 t für eine Kapazität von 7500 t/Tag [77],
10. Durchschnittlicher spezifischer Verbrauch für Hydrotreating	0,03 kg/t (geschätzter Durchschnitt)
11. Durchsatz in Deutschland	73,2 Mio. t/a für 1998 [31]
12. Geschätzter Katalysatorverbrauch in Deutschland	2 196 t/a
13. Regenerierung des Katalysators	ja
14. Menge der regenerierten Katalysatoren aus dem Hydrotreating	16 000 t/a [92]
15. Wiederaufbereitung des Katalysators	ja

5.3.2.4 Katalysatoren der Hydrocracking-Prozesse

Hydrocracking-Katalysatoren sind zwei-funktionale Katalysatoren bestehend aus einer Komponente für die Spaltung (Cracking) und einer anderen für die Hydrierung. Für die Spaltung verwendet man in der Regel eine feste Säure, wie z.B. amorphe Oxide (Silizium- und Aluminiumoxid), Zeolithe (meist modifizierte Y-Zeolithe) oder eine Mischung aus beiden. Eine Metallkomponente unterstützt die Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen. Dafür verwendet man ein Edelmetall wie Pd und Pt oder ein Nichtedelmetallsulfid der VI. (Mo, W) oder

der VIII. Gruppe (Co, Ni). Das Verhältnis der beiden Katalysatorkomponenten kann so eingestellt werden, dass eine optimale Aktivität und Selektivität erzielt werden [126].

Viele moderne Hydrocracking-Prozesse bestehen aus zwei Stufen. In der ersten Stufe werden an Co-Mo-Katalysatoren die Konzentrationen der Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen reduziert. In der zweiten Stufe findet an Ni-W-Katalysatoren das eigentliche Hydrocracking statt. Nach einer Destillation wird das schwere Sumpfpfprodukt in die Hydrocracking-Stufe zurückgeführt. Auch Metalle der Platin-Gruppe auf Aluminiumoxid sind heute gebräuchlich, so dass die Hydrocracking-Prozesse höhere Kosten durch den Katalysator verursachen. Die benötigten Edelmetallmengen und insgesamt die Katalysatormengen sind in diesem Fall viel kleiner.

Ähnliche Katalysatoren werden auch für die Dewaxing-Prozesse verwendet. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch die Promotoren (siehe z.B. [67]).

Verschiede Prozessmodifikationen und Katalysatoren werden kommerziell eingesetzt. Die wichtigsten sind das Verfahren des ABB Lummus Global [32], das Isocracking-Verfahren von Chevron [69], das IFP-Verfahren [69], das Kellogg-Verfahren [32], das Shell-Verfahren [69], das VEBA-Oil-Verfahren [69], das Unicracking-Verfahren von UOP [28, V5, S.84-132], das UOP-Verfahren mit edelmetalldotierten Zeolithen [116] und das H-Oil-Texaco-Verfahren [69].

Je nach Einsatzstoff und Katalysatorzusammensetzung liegt die Standzeit zwischen 1 und 10 Jahren [35, S.75]. Der Verbrauch wird mit 4 bis 16 US \$/t Einsatzstoff angegeben [69]. Die verbrauchte Katalysatormenge liegt durchschnittlich bei 0,066 kg/t Einsatzstoff [69], [86], [87]. Für die Raum-Zeit-Ausbeute werden Werte zwischen bei 5 und 75 t/(h.m³) angegeben [139, S.47]. Für Deutschland wird ein spezifischer Verbrauch der Nichtedelmetallkatalysatoren von 0,03 l/t angenommen. Hochgerechnet auf die Produktionsmenge erhält man bei einer Dichte von 0,8 g/cm³ einen Gesamtverbrauch von 340 t/a.

Die Katalysatoren für Hydrocracking und für selektive Hydrierung werden regelmäßig zweimal und öfter regeneriert [92]. Sie werden regelmäßig wieder aufbereitet. Dies gilt sowohl für die Edel- als auch für die Nichtedelmetallkatalysatoren.

Die wichtigsten Daten zu Hydrocracking werden in Tabelle 53 zusammengefasst.

Tabelle 53: Grunddaten zum Hydrocracking

Größe/Parameter	Wert
1. Art der Katalysatoren	Nichtedelmetall (Co-Mo oder Ni-W) bzw. Edelmetall (Pd, Pt) auf fester Säure Al ₂ O ₃ oder Zeolith
2. Dichte	Durchschnittlich 0,8 g/cm ³ [20]
3. Durchschnittlicher spezifischer Verbrauch für Hydrocracking	0,03 l/t für Nichtedelmetallkatalysatoren
4. Standzeit	1 - 10 Jahren [35, S.75], durchschnittlich 6 Jahre
5. Durchsatz durch das Hydrotreating in Deutschland	6,8 Mio. t/a für 1998 [31]
6. Geschätzter Katalysatorverbrauch in Deutschland	204 m ³ /a = 163 t/a
7. Regenerierung des Katalysators	ja

Tabelle: Fortsetzung

8. Wiederaufbereitung des Katalysators	ja
9. Katalysator für die Dewaxing-Prozesse	Ni-W oder Ni-Mo
10. Standzeit der Dewaxing-Prozesse mit Zeolith-Katalysator	1 Jahr bis zur Regenerierung und 4 Jahre bis zum Austausch [91]

5.3.2.5 Katalysatoren der Alkylierungsprozesse

Mineralsäuren wie H_2SO_4 und HF werden meistens als Katalysatoren für die Alkylierungsprozesse verwendet. Die eingesetzten Katalysatormengen sind sehr groß. Als Beispiel sei hier genannt, dass in den USA im Jahre 1993 ca. 2,084 Mio. Tonnen Mineralsäurekatalysatoren für diesen Prozess eingesetzt wurden, wovon der größte Teil Schwefelsäure ist. Im Vergleich zum Gesamtverbrauch der Schwefelsäure von 35 Mio. t/a liegt der Katalysatoranteil bei weniger als 5%. Trotz der großen Katalysatormenge ist ihr Wert gering. Man spricht hier von Niedrig-Preis-Katalysatoren (low-price-catalysts).

Vier Alkylierungsprozesse sind bekannt, zwei von ihnen verwenden H_2SO_4 und die anderen zwei HF als Katalysator. In den ersten beiden Prozessen wird eine Dispersion der Reaktanden und der Schwefelsäure gebildet. Die Verweilzeit ist kurz und liegt unter 30 Minuten. Danach wird die Dispersion ausgetragen, die Säure abgetrennt und wieder aufbereitet [45] (siehe auch Kap. 7.2.2). Die verbrauchte Säure ist durch Kohlenwasserstoffe, Schwermetalle sowie Schwefel- und Stickstoffverbindungen verunreinigt. Jedoch besteht hier kein prinzipieller Unterschied zu anderen verunreinigten Säuren in der chemischen Industrie. Daher sind die Aufbereitungsverfahren ähnlich. Die Mineralsäureregenerierung wird immer wichtiger. Daher gehören die Regenerierungsstufen immer mehr zu einem integrierten Bestandteil der Raffinerien, um Transportrisiken zu vermeiden.

Der Einsatz von HF in den USA liegt bei einem Produktionsanteil von 40% [43]. Weltweit liegt der Anteil dieser Prozesse in neuen Anlagen bei ca. 30% [45]. In Deutschland ist das Verhältnis ca. 2 zu 1 für HF. Die Alkylierungskapazität beträgt dabei 1 010 000 t pro Jahr. Der spezifische Verbrauch des HF ist mit 0,53 kg/t wesentlich kleiner als der Verbrauch der H_2SO_4 mit 50-70 kg/t. Damit stellt der Gesamtverbrauch des HF in der Alkylierung nur einen Bruchteil des Verbrauchs der H_2SO_4 .

Die Verwendung von HF als Katalysator wird wegen ökologischen und Sicherheitsbedenken kritisch betrachtet. HF ist stark toxisch, und es besteht die Gefahr des Austretens des HF durch einen möglichen Unfall. In den neueren Anlagen arbeitet man allerdings mit geringerem Katalysatorvolumen. Außerdem wurden verschiedene sicherheitstechnische Maßnahmen eingeführt, um das Risiko zu minimieren.

Die Standzeit des HF ist ebenfalls sehr kurz, jedoch länger als die der Schwefelsäure. Der verbrauchte HF wird analog zum Abfall-HF in anderen Prozessen der chemischen Industrie wieder aufbereitet. Damit liegt auch hier kein katalysatorspezifisches Problem vor.

Man versucht seit längerer Zeit, die HF durch andere Mineralsäurekatalysatoren zu ersetzen [82], andere Konversionsprozesse zu verwenden oder auf einen gesteigerten Einsatz von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen auszuweichen [43]. Neue Katalysatoren für diesen Prozess sind BF_3 auf Trägermaterial, modifizierte SbF_3 , Mineralsäuren auf Trägermaterial, Zeolithe (ZSM5-Typ) mit Phosphor usw. [124], [167]. Trotz dieser Entwicklungen ist der

Einsatz der Mineralsäuren bei der Alkylierung noch dominierend. Langfristig ist eine Substitution durch andere Katalysatoren zu erwarten.

Die wichtigsten Daten zu den Alkylierungsprozessen werden in Tabelle 54 zusammengefasst.

Tabelle 54: Grunddaten zu den Alkylierungsprozessen

Größe/Parameter	Wert
1. Hauptkatalysatoren	H ₂ SO ₄ und HF
2. Anteil HF-Anlagen bei Neuanlagen	Ca. 30% weltweit
3. Durchschnittlicher spezifischer Verbrauch an H ₂ SO ₄	50-70 kg/t Einsatzstoff USA 1986-1990 [69], [86], [87]
4. Durchschnittlicher spezifischer Verbrauch HF	0,53 kg/t Einsatzstoff USA 1986-1990 [86], [87]
5. Durchsatz der H ₂ SO ₄ -Alkylierungsprozesse in Deutschland	290 kt/a [128] t/a
6. Durchsatz der HF-Alkylierungsprozesse in Deutschland	720 kt/a [56]
7. Standzeit (Verweilzeit) bei H ₂ SO ₄	Unter 30 Minuten [45]
8. Geschätzter H ₂ SO ₄ -Katalysatorverbrauch in Deutschland	Ca. 14 500 t/a
9. Geschätzter HF-Katalysatorverbrauch in Deutschland	Ca. 380 t/a
10. Regenerierung des Katalysators	Ja, gereinigt
11. Wiederaufbereitung des Katalysators	Ja, wie andere Restsäuren in der chemischen Industrie

5.3.2.6 Katalysatoren der Isomerisierungsprozesse

Als Katalysator für die Isomerisierungsprozesse werden in der Regel Edelmetalle, z.B. Pt auf Al₂O₃, eingesetzt. Der Katalysatorverbrauch für deutsche Verhältnisse wird auf 0,04 kg/t geschätzt. Bei einem Durchsatz von 1 810 kt pro Jahr erhält man einen Gesamtverbrauch von 72,4 t/a.

Der Katalysator wird regelmäßig gereinigt und wieder aufbereitet. Die wichtigsten Daten für die Isomerisierung werden in Tabelle 55 zusammengefasst.

Tabelle 55: Grunddaten zu den Isomerisierungsprozessen

Größe/Parameter	Wert
1. Art der Katalysatoren	Pt/Al ₂ O ₃ (Metallgehalt = 0,3%)
2. Dichte	Durchschnittlich 0,65 g/cm ³ [20]
3. Durchschnittlicher spezifischer Verbrauch	0,04 kg/t (geschätzter Durchschnitt)
4. Durchsatz der Isomerisierung in Deutschland	1 810 kt/a
5. Geschätzter Katalysatorverbrauch in Deutschland	72,4 t/a
6. Regenerierung des Katalysators	Ja, gereinigt
7. Wiederaufbereitung des Katalysators	Ja

5.3.2.7 Katalysatoren anderer Erdölverarbeitungsprozesse

Der Vollständigkeit halber werden in diesem Kapitel auch die Katalysatoren der anderen Raffinerieprozesse beschrieben. Bei den Oligomerierungsprozessen wird meistens Phosphorsäure auf Kieselgur verwendet. Der Katalysator wird durch die Reaktion von heißer Phosphorsäure mit dem Kieselgur hergestellt. Das Produkt ist dann ein Gemisch aus Silikophosphaten, die chemisch instabil sind. Daher ist die Standzeit kurz und liegt zwischen 35 und 40 Tagen, manchmal sogar unter 20 Tagen [44]. Die verbrauchten Katalysatoren bilden eine feste Masse im Reaktor, deren Entfernung arbeitsintensiv ist. Wegen der guten Aktivität der Phosphorsäure ist dieser Katalysator noch immer in Gebrauch.

Als Katalysatoren für die Polymerisation verwendet man Schwefelsäure oder feste Phosphorsäure (weiteres zu den Raffineriekatalysatoren siehe z.B. [114], [115]).

Die Katalysatoren für die einzelnen Raffinerieprozesse werden zusammenfassend in Tabelle 56 dargestellt. Dabei werden das Produkt, der Prozess, der Katalysator und sein Verbrauch angegeben. In dieser Aufstellung sind die Alkylierungsprozesse nicht enthalten.

Tabelle 56: Katalysatorverbrauch der Raffinerieprozesse in Deutschland

Prozess	Durchsatzmenge [Mio. t]	Katalysator	Spezifischer Verbrauch/ Dichte	Gesamtverbrauch
Isomerisierung	1,81	Pt/Al ₂ O ₃	0,04 kg/t	72 t/a
Hydrocracking	6,8	Nichtedelmetalle auf Al ₂ O ₃	0,03 l/t 0,8 g/cm ³	204 m ³ /a = 163 t/a
Katalytisches Reforming	17	Pt auf Träger	0,017 l/t 0,7 g/cm ³	295 m ³ = 206,5 t/a
Katalytisches Cracken	18,2	Zeolithe	0,85 kg/t	9 100 t/a
Hydrotreating	73,2	Co-Mo- Katalysator	0,03 kg/t	2 196 t/a
Summe				11 737,5 t/a

5.3.3 Katalysatoren der chemischen Industrie

Analog zu Kap 4.2 werden die Prozesse der chemischen Industrie eingeteilt.

In Tabelle 57 werden die Verbrauchszahlen für die chemische Industrie in den USA im Jahr 1987 als erste Orientierung zusammengestellt.

Tabelle 57: Katalysatorverbrauch der chemischen Industrie in den USA 1987

Prozesse	Mengenverbrauch von Katalysatoren [t]	Wert des Verbrauchs von Katalysatoren [Mio. US \$]
Organische Synthesen	39 000	84
Oxidationsprozesse	6 000	95
Dampfreformierung	7,7	53
Hydrierung	4,5	34
Dehydrierung	2,3	10
Summe	45 014,5	276

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Katalysatoren der chemischen Industrie nach Einsatzgebieten untersucht.

5.3.3.1 Katalysatoren für die anorganisch-chemischen Prozesse

Die wichtigsten anorganisch-chemischen Prozesse wurden in Kap. 4.2.1 dargestellt. Die dazugehörigen Katalysatoren werden im folgenden angegeben.

Die Katalysatoren der Schwefelsäure (V_2O_5 auf Trägermaterial) sind über viele Jahre gleich geblieben. Sie wurden optimiert, um die Aktivität und die Standzeit zu verbessern.

Auch erfuhren die Katalysatoren für die Herstellung von Salpetersäure nur geringe Veränderungen in den letzten Jahrzehnten. Am Anfang verwendete man reines Pt, heute werden bis 20% Rh und Pd zugesetzt.

Bei der Ammoniak-Synthese, die sich seit 80 Jahren im Prinzip nicht verändert hat und überwiegend noch immer den gleichen Katalysator (Fe_2O_3) verwendet, konzentrieren sich die Bemühungen, nachdem die Wärmeintegration weitgehend gelungen ist, auf die Verbesserung der Katalysatoreigenschaften (siehe [2], [113]). Der Bedarf an diesen Katalysatoren steigt kaum, da die Aktivität ständig verbessert wird. Ein neuer Trend ist die Verwendung von Edelmetallkatalysatoren durch einige Katalysatoranbieter, die eine bessere Aktivität bei niedrigerem Druck aufweisen [147].

Die Dampfreformierung zur Herstellung von Synthesegas ($CO+H_2$ -Gemisch), das als Zwischenprodukt für die Ammoniak-, die Methanol-Synthese und andere Synthesen eingesetzt wird, ist ein wichtiger Prozess, bei dem in den verschiedenen Prozessstufen unterschiedliche Katalysatoren verwendet werden. Vorherrschend ist heute weltweit der Einsatz von Methan als Rohstoff. Jedoch werden im Raffineriewesen auch größere Mengen Destillationsrückstand sowie Rückstand aus den Umwandlungsprozessen als Einsatzstoff für die partielle Oxidation eingesetzt.

Nach der Dampfreformierung wird Methan mit Wasserdampf zu Synthesegas umgesetzt. Insgesamt können bis zu 7 katalytischen Prozessstufen in dem Verfahren unterschieden werden: Entschwefelung, Dampfreformierung im Primärreformer, Dampfreformierung im Sekundärreformer, CO-Niedertemperaturkonvertierung, CO-Hochtemperaturkonvertierung und Methanisierung der Kohlenoxide. Die Entschwefelung findet an Co-Mo/ZnO-Katalysatoren statt. Im Primär- und Sekundärreformer werden Ni-Katalysatoren verwendet. In der CO-Niedertemperaturkonvertierung werden Cu-Zn-Katalysatoren und in der CO-Hochtemperaturkonvertierung Fe-Cr-Katalysatoren eingesetzt. Die Methanisierung erfolgt an Ni-Katalysatoren. Der Kapitalbedarf für die Katalysatoren liegt bei 1 bis 2% der Gesamtinvestitionssumme für die Anlage [95].

Bei der partiellen Oxidation sind die Hauptprozessstufen nicht katalytisch, jedoch muss das Reaktionsgas die gleichen Reinigungsstufen durchlaufen wie das Synthesegas aus Erdgas, nämlich Entschwefelung, CO-Niedertemperaturkonvertierung, CO-Hochtemperaturkonvertierung und Methanisierung der Kohlenoxide. In Tabelle 58 werden einige wichtige anorganische Prozesse mit ihren Katalysatoren angegeben.

Tabelle 58: Katalysatoren einiger anorganischer Prozesse

Prozess	Katalysator
Ammoniak	Fe ₃ O ₄
Entschwefelung	Co-Mo/Al ₂ O ₃ oder ZnO/Al ₂ O ₃
Rekuperationsschwefel (Claus-Prozess)	Al ₂ O ₃
Salpetersäure (Ostwald-Verfahren)	Pt+Rh- oder Pt+Rh+Pd-Netze
Schwefelsäure (Kontaktverfahren)	V ₂ O ₅ auf Trägermaterial
Synthesegas (Partielle Oxidation), CO-Konvertierung	Co-Mo-Sulfid
Synthesegas (Primärreformer)	Ni/ Al ₂ O ₃
Synthesegas (Sekundärreformer)	Ni/ Al ₂ O ₃
Synthesegas, CO-HT-Konvertierung	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ /MgO
Synthesegas, CO-NT-Konvertierung	CuO-ZnO/Al ₂ O ₃
Synthesegas, Methanisierung	Ni/Al ₂ O ₃
Wasserstoffperoxid (Antrachinon-Verfahren)	Pd

Angaben zum Katalysatorverbrauch ausgewählter anorganischer Prozesse werden in Tabelle 59 gemacht.

Tabelle 59: Katalysatorverbrauch ausgewählter anorganischer Prozesse in Deutschland

Prozess	Durchsatzmenge [kt]	Katalysator	Spezifischer Verbrauch	Gesamtverbrauch [t/a]
Ammoniak	2 406 (D,99) [122]	Fe ₃ O ₄	1 kg Kat. / 20 t NH ₃	120,3
Entschwefelung von Erdgas	20 · 10 ⁹ m ³ [33] = 14,3 · 10 ⁶ t	Co-Mo/Al ₂ O ₃ ZnO/Al ₂ O ₃	0,009 l/t Durchsatz [80]	128
Rekuperationsschwefel (Claus-Prozess)	Aus Erdöl: 1 439 (D,99); Aus Erdgas 1110 (D,97)	Al ₂ O ₃	RZA = 0,247 t/(h.t) Standzeit = 5 J.	242,8
Salpetersäure	100% HNO ₃ 2000 (D,92)	Pt-Rh- oder Pt-Rh-Pd-Netze	RZA = 0,8 t/(h.kg) [139,S.45], Standzeit = 0,5 J.	0,588
Schwefelsäure	2630 (D,99) [122],	V ₂ O ₅ auf Trägermaterial	1 kg/14 t H ₂ SO ₄	187,8
Synthesegas (Primärreformer)	1841 (D,99) ⁷	Ni/ Al ₂ O ₃	0,01 l/t Durchsatz [80]	18,4
Synthesegas (Sekundärreformer)	1841 (D,99)	Ni/ Al ₂ O ₃	0,008 l/t Durchsatz [80]	13
Synthesegas, CO-HT-Konvertierung	1841 (D,99)	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ /MgO	0,019 l/t Durchsatz [80]	36,5
Synthesegas, CO-NT-Konvertierung	1841 (D,99)	CuO-ZnO/Al ₂ O ₃	0,038 l/t Durchsatz [80]	73,0
Synthesegas, Methanisierung	1841 (D,99)	Ni/Al ₂ O ₃	0,0038 l/t Durchsatz [80]	6,3
Summe				826,6

Der Katalysatorverbrauch für Synthesegas und Ammoniak liegt in Deutschland bei ca. 300 t pro Jahr (zum Vergleich siehe [17]).

⁷ Die Herstellung von Wasserstoff in Deutschland belief sich 1998 auf 2920 Mio. m³ [103].

5.3.3.2 Katalysatoren für die organisch-chemischen Prozesse

Eine Reihe von organischen Grund- und Industriechemikalien werden mit Hilfe der homogenen Katalyse hergestellt. Wie in Kap. 3.1.1 erläutert wurde, sind die Aktivität und die Selektivität der homogenen Übergangsmetallkatalysatoren sehr groß, so dass nur kleine Mengen der Aktivkomponenten benötigt werden. Die Mengen der reinen Metalle sind noch kleiner und im Vergleich zum Katalysatorverbrauch bei den heterogen-katalytischen Prozessen sehr klein. Insbesondere gilt dies für die Platin-Metalle. Die Mengen der Lösungen spielen für diese Untersuchung keine Rolle. Als Beispiel sei hier erwähnt, dass bei der Oxo-Synthese mit Hilfe von Rhodium-Katalysatoren die Rhodium-Konzentration im Reaktionsgemisch im Bereich von einigen 100 ppm liegt [25,S.392]. Dabei behält der Rhodium-Katalysator seine Aktivität über längere Zeit, wenn die Einsatzstoffe sorgfältig gereinigt werden. Eine Mindeststandzeit von 1 bis 2 Jahren ist üblich. Aus diesen Gründen soll auf eine weitere Untersuchung der homogen-katalytischen Prozesse verzichtet werden. Der Vollständigkeit halber werden sie mit ihren Katalysatoren in Tabelle 60 aufgelistet.

Tabelle 60: Homogen-katalytische Prozesse der organischen Grund- und Industriechemikalien

Prozess	Katalysator
Acetaldehyd	Cu(II)-Cl ₂ - + Pd(II)Cl ₂ -Lösung
Adipinsäure	Cu-Salze, V-Salze oder Co-CO-N-Liganden
Adiponitril	Ni-Komplexe
Butyraldehyd	HM(CO) ₄ (PPh ₃) ₃ (M = Co, Rh, Ru)
Cyclohexanon/ol	Co-Acetat oder Mn-Acetat
Dimethylterephthalat	Co- + Mn- Salze
Essigsäure aus Methanol	RhI ₂ (CO) ₂
Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid)	Triethylphosphat oder Cu-, + Co-Acetat
Ethylacetat	Aluminiummethylat
Phenol	Cu-, Mn- oder Co-Salz
Terephthalsäure	Co-Mn-Acetat

Auch die Mineralsäure- und die Basenkatalysatoren sollen nicht weiter untersucht werden. Während die Mineralsäurekatalysatoren analog zur Erdölverarbeitung regeneriert werden, werden die Basen abgetrennt und entsorgt. Sie werden in Tabelle 61 aufgelistet.

Tabelle 61: Prozesse der organischen Grund- und Industriechemikalien mit Mineralsäure- und Basenkatalysatoren

Prozess	Katalysator
Ameisensäure	NaOH oder Ca(OH) ₂
Bisphenol-A	HCl
Butanol, 2- (sec-Butanol)	H ₂ SO ₄
Butanol, Tert.- (TBA)	H ₂ SO ₄
Ethanol	H ₂ SO ₄
Ethylenglykol	H ₂ SO ₄
Propanol, i-	H ₃ PO ₄ /SiO ₂
Propylenoxid	Ca(OH) ₂
Terephthalsäure	Co- + Mn-Acetat

Zur Untersuchung der heterogen-katalytischen Prozesse wird die Einteilung der organischen Prozessen aus 4.2.2 hier übernommen. Die ausgewählten Produkte der Petrochemie werden mit ihren Katalysatoren in Tabelle 62 angegeben.

Tabelle 62: Katalysatoren einiger petrochemischer Prozesse

Prozess	Katalysator
Cumol	H ₃ PO ₄ /SiO ₂
Cyclohexan	Ni oder Pd
Ethylbenzol	Zeolith (H-ZSM-5), H ₃ PO ₄ /SiO ₂ oder AlCl ₃
Styrol	Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃

Der Verbrauch der Metallkatalysatoren in Deutschland wird exemplarisch ermittelt und in Tabelle 63 dargestellt.

Tabelle 63: Katalysatorverbrauch ausgewählter petrochemischer Prozesse in Deutschland

Prozess	Durchsatzmenge [kt]	Katalysator	Spezifischer Verbrauch	Gesamt Verbrauch [t/a]
Cyclohexan	270 (D,93) [102]	Ni Pd	Ni: 0,0108 kg/t	Ni: 2,9
Styrol	1097 (D,99) [122]	Fe ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃	RZA = 0,25 t/(h.m ³) [139,S.46], Standzeit = 2-3 Jahre Dichte 1,1 g/cm ³	226,6
Summe				229,5

Zum Vergleich der Katalysatormengen für die Styrol-Herstellung siehe [17], [75].

Dominierend unter den chlororganischen Verbindungen ist das 1,2-Dichlorethan, das hier als Beispiel in Tabelle 64 mit dem Katalysatorverbrauch in Deutschland dargestellt wird.

Tabelle 64: Katalysatorverbrauch des 1,2-Dichlorethan aus den chlororganischen Prozessen in Deutschland

Prozess	Durchsatzmenge [kt]	Katalysator	Spezifischer Verbrauch	Gesamtverbrauch
1,2-Dichlorethan	2 806 (D,99) [122]	CuCl ₂ /Al ₂ O ₃	100 mg/kg Reaktionsgemisch	280 t

Eine weitere Gruppe bilden die organischen Stickstoffverbindungen. In Tabelle 65 werden die wichtigsten Produkte mit ihren Katalysatoren angegeben.

Tabelle 65: Katalysatorverbrauch einiger stickstofforganischer Prozesse

Prozess	Katalysator
Acrylnitril	Uranylantimonat o. Bismut-Phosphatmolybdat
Caprolactam	Pd oder Pt
Cyanwasserstoff	Pt-Rh o. Pt
Hexamethyldiamin	Ni-Cr/, Ni-Fe/, o. Co-Cu/Al ₂ O ₃ Ni (Raney-Ni)
TDI (Toluylendiisocyanat)	Ni (Raney-Ni) oder Pd

Der Katalysatorverbrauch für die stickstofforganischen Prozesse in Deutschland wird an Hand von Acrylnitril in Tabelle 66 veranschaulicht.

Tabelle 66: Katalysatorverbrauch von Acrylnitril in Deutschland

Prozess	Durchsatzmenge [kt]	Katalysator	Spezifischer Verbrauch	Gesamtverbrauch
Acrylnitril	355 (D,99) [122],	Uranylantimonat o. Bismut-Phosphatmolybdat	RZA = 0,02 t/(h.m ³) [139,S.46] 5 Jahre [174], Dichte 1,0 g/cm ³	418 t/a

Die ausgewählten organischen Sauerstoffverbindungen werden in Tabelle 67 mit ihren Katalysatoren dargestellt.

Tabelle 67: Katalysatoren einiger sauerstofforganischen Prozesse

Prozess	Katalysator
Acrylsäure	Mo-Oxid/Träger
Butandiol, 1,4-	Cu-Acetylid/ Träger
Butanol, n- (1-Butanol) aus Aldehyd	Ni
Butanol, Tert.- (TBA)	Saurer Ionenaustauscher
D-Sorbitol	Ni (Raney-Ni)
Ethylenoxid	Ag/Al ₂ O ₃
Ethylhexanol, 2-	NiO/Träger oder CuO/Träger
Formaldehyd	Ag-Kristalle
Gesättigte Fette	Ni-Cu/Kieselgur
Methanol	Zn- + Cr- Oxide oder Cu-Zn/Al ₂ O ₃
Methylethylketon	ZnO oder CuO/ ZnO
MTBE (Methyl-tert.-Butylether)	sulfonierte Copolymere
Phthalsäureanhydrid	V ₂ O ₅ /TiO ₂ o. Al ₂ O ₃
Propanol, i-	fester Ionenaustauscher
Propylenoxid	Mo-Verbindungen
TAME (ter.-Amylmethylether)	saurer Ionenaustauscher
Vinylacetat	Pd/SiO ₂

Der Katalysatorverbrauch einiger Prozesse der sauerstoffhaltigen Verbindungen in Deutschland wird in Tabelle 68 angegeben.

Tabelle 68: Katalysatorverbrauch ausgewählter sauerstofforganischer Prozesse in Deutschland

Prozess	Durchsatzmenge [kt]	Katalysator	Spezifischer Verbrauch [kg /t]	Gesamtverbrauch [t/a]
Butanol, n- aus Butyraldehyd	445 (D,99) [122]	Ni	RZA = 0,1 t/(h.m ³) [139,S.48], Standzeit = 3 J. Dichte 1,1 g/cm ³	192
Ethylenoxid	780 (D,99) [122]	Ag/Al ₂ O ₃	RZA = 0,13-0,26 t/(h.m ³) [139,S.46], Standzeit = 1-5 J. [35,S.75] Dichte 1,1 g/cm ³	171,6

Tabelle: Fortsetzung

Formaldehyd	979 (D,99) [122]	Ag-Kristalle	RZA = 200 t/(h.m ³) [139,S.45], Standzeit = 0,3-1 J. [35,S.74] Dichte = 1,1 g/cm ³	0,6
Gesättigte Fette	1226 (D,99) [122]	Ni-Cu/Kieselgur [173]	0,3 kg Ni/ t Öl [174]	367,3
Methanol ⁸	1533/2 (D,99) [122]	Zn- + Cr- Oxide [140,S.80]	RZA = 0,5-2 t/(h.m ³) [139,S.45] Standzeit = 2-3 J. [75] Dichte: 1,2 g/cm ³	28,9
Methanol	1533/2 (D,99) [122]	Cu-Zn/Al ₂ O ₃ [140,S.80]	RZA = 1,25-1,5 t/(h.m ³) [131,S.339] Standzeit = 2-8 J. [35,S.74] Dichte 1,1 g/cm ³	14,4
Phthalsäure- anhydrid	205 kt (D,99) [122]	V ₂ O ₅ /TiO ₂ o. Al ₂ O ₃	RZA = 0,03-0,04 t/(h.m ³) [139,S.46], Standzeit = 2 J. Dichte 1,1 g/cm ³	378,4
Vinylacetat	306 (D,99) [122]	Pd/SiO ₂	RZA = 400-800 kg/(h.m ³) [154,S.2298], Standzeit = 4 J. Dichte 0,7 g/cm ³	10,5

5.3.4 Polymerisationskatalysatoren

Die bekanntesten Polymerisationskatalysatoren sind die Ziegler-Natta-Katalysatoren. Seit ihrer Einführung in den 50er Jahren wurden sie weiterentwickelt. Sie liegen heute in verschiedenen Variationen vor, die für verschiedene Zwecke eingesetzt werden. Auch werden andere Katalysatorsysteme verwendet, die zusammen mit den Ziegler-Natta-Katalysatoren zur Gruppe der Metallkomplekkatalysatoren gehören und als heterogene Katalysatoren gelten. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren werden hauptsächlich bei der Herstellung von Polyolefinen eingesetzt. Die wichtigsten mit Hilfe dieser Katalysatoren hergestellten Polymere sind HDPE, PP, LLDPE, 1,4-Polybutadien und 1,4-Polyisopren sowie verschiedene Copolymere.

Die Ziegler-Natta-Katalysatoren können als eine Kombination aus einer Übergangsmetallkomponente eines Elementes der Gruppe IV bis VII und einer organometallischen Verbindung eines Metalls der Gruppe I bis II des Periodensystems hergestellt werden. Die Übergangsmetallkomponente gilt als der Katalysator und die organometallische Komponente als der Cokatalysator. Der Katalysator besteht aus einem Halogenid oder Oxyhalogenid des Titans, des Vanadiums, des Chroms, des Molybdäns oder des Zirkoniums. In der Polymerindustrie haben sich vor allem Kombinationen aus Titan-tetrachlorid (TiCl₄) und Titantrichlorid (TiCl₃) mit Triethylaluminium (R₃Al, wobei R eine Ethylgruppe ist) durchgesetzt. Als Trägersubstanz wird dabei meistens Magnesiumdichlorid (MgCl₂) verwendet.

⁸ Der Einfachheit halber wird angenommen, dass jeder Prozess zur Herstellung von Methanol zu 50% in Deutschland vertreten ist.

Weitere Katalysatoren, die für die Herstellung von Polyethylen eingesetzt werden, sind die Phillips-Katalysatoren. Sie kommen in der Anwendung nach den Ziegler-Natta-Katalysatoren an zweiter Stelle und basieren auf Co(IV)-Oxid.

Bei früheren Katalysatorsystemen war die Aktivität relativ gering. Größere Mengen an Katalysatoren wurden eingesetzt und mussten anschließend durch komplizierte und teurere Verfahren vom Produkt abgetrennt werden. Die heutigen Katalysatoren weisen eine viel größere Aktivität auf und werden generell im Produkt belassen. Der spezifische Verbrauch der Ziegler-Natta-Katalysatoren liegt heute durchschnittlich bei ca. 0,750 kg Katalysator pro Tonne Polymer, wobei die aktive Komponente und das Trägermaterial in dieser Angabe enthalten sind (siehe auch [129,S.238]). Bei einzelnen Polypropylen-Katalysatoren liegt der spezifische Verbrauch nur noch bei einem Viertel davon [23]. Bezogen auf das Metall ist der Anteil noch geringer und kann ein kg pro 600 t Polymer betragen [66].

Bei vielen Polymerreaktionen werden für die Initialisierung der Reaktion Initiatoren benötigt, die keine Katalysatoren im strengen Sinne sind. Für LDPE verwendet man einen auf organischen Peroxiden basierenden Freiradikal-Initiator. Ähnliches gilt für weitere Massenkunststoffe wie PVC und Polystyrol, die auch organische Peroxide als Initiatoren verwenden. Der Verbrauch liegt im Durchschnitt bei einem kg zu einer Tonne Produkt. Unabhängig davon können auch Katalysatoren eingesetzt werden.

Für die Herstellung von Polyolefinen werden seit einigen Jahren neben den konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren auch Metallocenen eingesetzt. Diese sind homogene oder heterogene Katalysatoren, die aus zwei Kohlenwasserstoff-Ringsystemen bestehen, zwischen denen ein Übergangsmetallatom wie Eisen oder Zirkonium schwach gebunden ist. Sie werden von manchen Autoren als eine Weiterentwicklung der Ziegler-Natta-Katalysatoren betrachtet. Die für die Polymerisation benötigten Katalysatormengen sind dann äußerst gering. Dies gilt vor allem für solche mit Zirkonium. Ein Gramm Zirkonium vermag hundert Tonnen Ethen zu polymerisieren. Der Katalysator wird auch hier vom Produkt nicht abgetrennt (siehe hierzu z.B. [11]). Im Jahr 2000 wird der Anteil der mit Hilfe von Metallocenen hergestellten Polymere auf 12% geschätzt. Die Metallocenen können auch in Kombination mit den herkömmlichen Aluminium-Verbindungen als Cokatalysatoren, beispielsweise für die Polymerisation von Ethen, verwendet werden.

Das Haupthindernis im Wege einer raschen Verdrängung der konventionellen Polymerisationskatalysatoren durch die Metallocenen stellen hauptsächlich der Preis der Metallocenen, ihre schwierige Herstellung und ihre Anpassung für die Gasphasereaktionen dar. Daher sind die Ziegler-Natta-Katalysatoren noch immer dominierend. Es wird aber erwartet, dass sich die Produktionsmenge der mit Hilfe von Metallocenen hergestellten Polyolefine jedes Jahr verdoppelt [15].

Der Anschaffungspreis für die Polymerisationskatalysatoren ist viel höher als der Durchschnittspreis. Dafür ist aber der spezifische Verbrauch kleiner als in anderen Chemiesparten. Dieser wird noch weiter sinken, da die Aktivität schnell gesteigert werden kann. Besonders die Metallocenen-Katalysatoren tragen zu diesem Trend bei.

In Tabelle 69 werden einige der wichtigsten Polymerisationsprozesse mit ihrem Katalysatorverbrauch dargestellt.

Tabelle 69: Katalysatorverbrauch einiger Polymerisationsprozesse in Deutschland

Prozess	Durchsatzmenge [kt]	Katalysator	Spezifischer Verbrauch	Gesamtverbrauch [t/a]
Polypropylen	1 249 (D,99) [122]	Ziegler-Natta-Katalysatoren	Durchschnittlich 0,750 kg/t	936,75
HDPE	961 (D,99) [122]	Ziegler-Natta-Katalysatoren	Durchschnittlich 0,750 kg/t	720,75

Berücksichtigt man auch andere Polyolefine kommt man auf einen Katalysatorverbrauch von ca. 2000 t/a.

5.3.5 Umweltkatalysatoren

Zahlreiche Katalysatoren werden bei der Entstickung von Abgasen eingesetzt. Diese können nach verschiedenen Kriterien gegliedert werden. Nach der Aktivkomponente unterscheidet man:

1. Edelmetallkatalysatoren (z.B. Pt und Pd),
2. Nichtedelmetalloxidkatalysatoren (z.B. Oxide der V, W, Co, Mo, Al, Ti, Cu, Mn, Fe usw.)
3. Zeolithe und nichtleitende Oxide (z.B. Al_2O_3) und
4. Aktivkohle.

In Tabelle 70 werden einige der verwendeten Katalysatoren mit ihrer Zusammensetzung angegeben (siehe auch [72], [74], [118], [121]).

Tabelle 70: Die wichtigsten Entstickungskatalysatoren mit ihrer Zusammensetzung

Katalysatorgruppe	Katalysator	Zusammensetzung [Gew.-%]
Edelmetallkatalysatoren	Pt/ γ - Al_2O_3	0,05 – 0,5 Pt
Nichtedelmetalloxidkatalysatoren	$\text{CuO-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,7% Cu, 4,4% Mn
	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	1-5%
	WO_3/TiO_2	5-10%
	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$	5-10%
	$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	5-10%
Zeolithe und Oxide von nichtleitenden Metallen	Zeolith mit Pt oder Cu	Dotierung mit Cu oder Pt (im ppm-Bereich)
Aktivkohle	Aktivkohle	100%

Die in Tabelle 70 genannten Katalysatoren werden in Festbettreaktoren eingesetzt. In den ersten Jahren der Verwendung von Entstickungskatalysatoren wurde mit allen Katalysatoren experimentiert. Inzwischen haben sich die Nichtedelmetallkatalysatoren durchgesetzt und verdrängten vor allem in Großkraftwerken alle anderen Katalysatoren. Die Aktivkomponenten sind überwiegend Oxide der Metalle Vanadium, Wolfram und Molybdän, wobei das Vanadumpentoxid auf Titanoxid dominiert. Es zeichnet sich durch hohe Aktivität und geringe Empfindlichkeit gegenüber Staub und Verunreinigungen in den Abgasen aus. Auch Oxide anderer Metalle sind in kleinerem Ausmaß gebräuchlich. Bei höheren Temperaturen wird der Anteil des Vanadiumoxids erhöht und der Anteil des Wolframoxids verringert. Dies

gilt vor allem für größere Kraftwerke ab 300 MW(th). In anderen stationären Quellen von NO_x finden auch die anderen Katalysatoren Anwendung.

Die Edelmetallkatalysatoren haben eine höhere Aktivität. Jedoch sind sie empfindlich gegenüber Schwermetallen, Schwefel, Halogenverbindungen, Phosphor und Arsen sowie Staub. Daher konnten sie sich im Kraftwerkssektor nicht durchsetzen. Sie finden hauptsächlich Anwendung bei der Entstickung von Abgasen aus Salpetersäure-Anlagen.

Die Zeolithe, vor allem die H-ZSM-5-Zeolithe, werden relativ wenig eingesetzt. Sie werden mit Kupfer oder Platin dotiert. Die Betriebstemperaturen liegen zwischen 300 und 480 °C, die Raum-Zeit-Ausbeute bei 2 000 bis 4 000 $\text{m}^3/(\text{h m}^3)$ [120]. Es wird auch von Raum-Zeit-Ausbeuten von 100 000 $\text{m}^3/(\text{h m}^3)$ berichtet [165,S.137]. Dabei sind die höheren Raum-Zeit-Ausbeuten in der Entstickung von Abgasen aus Gasturbinen nutzbar.

Die Aktivkohle spielt heute als Katalysator eine untergeordnete Rolle. Sie eignet sich nur für fast schwefelfreie Abgase, da ansonsten $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ gebildet wird, bevor das NO_x mit dem Ammoniak reagieren kann. Auch bei entschwefelten Abgasen aus Steinkohlefeuerungen kann die Schwefelkonzentration noch zu hoch für die Verwendung von Aktivkohle sein.

Die Metalloxidkatalysatoren werden daher in großen Mengen hergestellt und als standardisierte Module angeboten. Das Katalysatorbett liegt dann in zwei oder vier Schichten vor, die mit den Modulen ausgefüllt sind. Wegen der erwarteten Verluste an Aktivität wird oft eine Reserveschicht vorgesehen [156].

Die Entstickungskatalysatoren können auch nach dem Katalysatoraufbau in Trägerkatalysatoren und Vollkatalysatoren unterteilt werden. Beide Arten werden als Wabenkörper, Platten oder als Schüttgut hergestellt. Während alle Edelmetallkatalysatoren Trägerkatalysatoren, meistens auf Al_2O_3 , sind, können die Metalloxidkatalysatoren sowohl Träger- als auch Vollkatalysatoren sein. Zeolithe, Aktivkohle und nichtleitende Oxide sind durchweg Vollkatalysatoren.

Die Entstickungskatalysatoren werden durch eine Anzahl von Ursachen deaktiviert. Dazu gehören:

- Vergiftung durch Katalysatorgifte wie z.B. Arsen und
- Porenverstopfung durch Staub und andere gasdiffusionshemmende Stoffe an der Oberflächenschicht.

In staubreichen Abgasen werden die Katalysatoren schnell durch Staubbeläge deaktiviert. Der Staub wird mit Hilfe von sogenannten Rußbläsern beseitigt. Diese betriebliche Maßnahme verlängert die Standzeit der Katalysatoren, kann aber eine schleichende Deaktivierung durch nicht vorbehandelte Abgase nicht verhindern. Große Aufmerksamkeit muss man der Deaktivierung von Katalysatoren bei der SCR-high-dust-Variante geben. Auch Spuren von Alkalien, Schwermetallen, Phosphor und Arsen können die Deaktivierungsprozesse beschleunigen.

Der Deaktivierung kann man durch eine Reihe von Regenerierungsverfahren entgegenwirken. Mit Regenerierungsmaßnahmen hat man erst Mitte der 90er Jahre im Rahmen der Kostenreduzierung angefangen. Zahlreiche Patente für die Regenerierung wurden angemeldet. Dabei werden sowohl Wasch- als auch mechanische Verfahren mit Hilfe von Bürsten eingesetzt. Nur vereinzelt wurde von erfolgreichen großtechnischen Umsetzungen berichtet

(siehe z.B. [157]). Es wird jedoch erwartet, dass sich die Regenerierung, um zumindest einen Teil der Aktivität zurückzuerlangen, durchsetzen wird.

Die Standzeit der Katalysatoren bei staubreichen Abgasen liegt heute ohne Regenerierung bei 7 bis 8 Jahren. Früher ist man von kürzeren Standzeiten ausgegangen. Durch die gewonnenen Erfahrungen in Betrieb der Entstickungsanlagen und durch die Optimierung der Katalysatoren konnte die Standzeit in den letzten 15 Jahren mehr als verdoppelt werden. Anfang der 90er Jahre ist man von einem Durchschnitt von 2 bis 5 Jahren ausgegangen. 1995 gab man Standzeiten von 4 bis 5 Jahren an [89] (zu weiteren Erfahrungen siehe auch [90]).

Bei staubarmen Abgasen ist die Standzeit viel höher. Man schätzt heute, dass die Standzeit dieser Katalysatoren so hoch wie die Lebensdauer der Entstickungsanlage oder des Kraftwerks sein kann.

Damit ist die Standzeit weniger von der Katalysatorart abhängig (siehe hierzu auch [41]). Vielmehr kann neben dem Einordnen der Entstickungsanlage der verwendete Brennstoff über die Standzeit entscheiden. Die Standzeit ist meistens dann geringer, wenn verschiedene Kohlearten verwendet werden und man nicht in der Lage ist, die Entstickungsanlage darauf einzustellen. Auch die Ermittlung des wirtschaftlich optimalen Zeitpunkts des Austausches der verbrauchten Katalysatoren ist ein wichtiger Faktor zur Optimierung der Standzeit und zur Reduzierung der Kosten (siehe z.B. [49]). Es wird dabei aus Kostengründen angestrebt, dass der Austausch mit dem Revisionstermin des Kraftwerkes zusammenfällt.

Es wird erwartet, dass die Standzeit der Katalysatoren durch eine Anzahl von Maßnahmen noch erhöht wird. Dazu gehören bessere Kenntnisse über die Deaktivierungsmechanismen, Einführung von Entstaubungs- und Regenerierungsmaßnahmen sowie die Verbesserung der Aktivität und Stabilität der Katalysatoren. Die verschiedenen Regenerationstechniken erhöhen die Katalysatoraktivität auf 85 bis 95 % der ursprünglichen Aktivität. Durch die Regenerierungstechniken ist zu erwarten, dass ein Austausch von Katalysatoren nur noch in seltenen Fällen erforderlich wird, z.B. bei Beschädigung des Katalysators. Durch die Regenerierung von ausgetauschten, beschädigten Katalysatoren könnte auch eine stoffliche Verwertung des Materials bei der Katalysatorherstellung möglich sein. Es kann angenommen werden, dass durch die genannten Maßnahmen die Menge der benötigten Entstickungskatalysatoren in Zukunft wesentlich reduziert werden kann.

Wie bei den meisten Katalysatoren haben die verbrauchten Katalysatoren durch stoffliche Einträge eine andere Zusammensetzung als die jeweiligen neuen Katalysatoren. Neben den Verunreinigungen in Form von Staub, Schwefel usw. könnte durch Metallverluste der Metallgehalt sinken, so dass man bei einer eventuellen Wiederaufbereitung gegebenenfalls von einem geringeren Metallgehalt ausgehen muss (zum Verbleib der Entstickungskatalysatoren siehe Kap. 6.2).

Zur Berechnung der installierten Katalysatormenge wird heute von der thermischen Leistung der Kraftwerke mit SCR-Technik ausgegangen. Dabei wird wegen der Standzeit zwischen Prozessen mit staubarmen und staubreichen Abgasen unterschieden. Wie in Kap. 4.4 dargestellt ist, liegt das Verhältnis zwischen beiden Prozessgruppen ganz grob bei ca. 50% zu 50%. Zu Grunde gelegt werden die dominierenden V-, W-, und Mo-Katalysatoren. Für die Berechnung des Katalysatorvolumens kann man von einem Mittelwert für die Raum-Zeit-Ausbeute ausgehen, der bei ca. $2\,850\text{ m}^3/\text{h}$ Abgasvolumenstrom pro m^3 Katalysator liegt. Das Katalysatorvolumen bezogen auf die elektrische Leistung wird durch Division des Abgasvolumenstroms durch die Raum-Zeit-Ausbeute ermittelt. Bei der Umrechnung der elektrischen Leistung auf thermische Leistung wird ein mittlerer Wirkungsgrad von 38% ange-

nommen. Die Standzeit für staubreiche Anlagen wird mit 7 Jahren und für staubarme Anlagen mit 20 Jahren angenommen (bei vollständiger Akzeptanz der Regenerierung werden 15 bzw. 30 Jahre erwartet). In Tabelle 71 ist die Berechnung der Katalysatormenge für die Entstickung von Industrieabgasen dargestellt.

Tabelle 71: Katalysatorverbrauch der wichtigsten Entstickungsprozesse in Deutschland

Parameter	Spezifischer Wert/Berechnungsformel	Wert
Raum-Zeit-Ausbeute	-	2 850 ((m ³ /h) Abgas / m ³ Katalysator) [120,S.54]
Abgasstrom	-	3 270 m ³ /(h MW(el)) [120,S. 54]
Katalysatorvolumen bezogen auf elektrische Leistung	Abgasstrom/Raum-Zeit-Ausbeute	1,5 m ³ Katalysator/MW(th)
Katalysatorvolumen bezogen auf thermische Leistung	Angenommen: 38% Wirkungsgrad	0,57 m ³ Katalysator /MW(th)
Katalysatorvolumen in Kraftwerken mit staubreichen Abgasen	Bei 50 000 MW(th)	28 500 m ³
Katalysatorvolumen in Kraftwerken mit staubarmen Abgasen	Bei 50 000 MW(th)	28 500 m ³
Jährlicher Verbrauch in Kraftwerken mit staubreichen Abgasen	Standzeit = 7 Jahre Dichte 1,1 g/cm ³	4 071 m ³ /a
Jährlicher Verbrauch in Kraftwerken mit staubarmen Abgasen	Standzeit = 20 Jahre Dichte 1,1 g/cm ³	1 425 m ³ /a
Jährlicher Gesamtverbrauch an Katalysatoren		5 496 m³/a = 6 045,6 t/a

Nimmt man an, dass ein m³ Katalysator ca. 20 000 DM kostet, liegt der Umsatz für die Entstickungskatalysatoren bei 87 Mio. DM jährlich und entspricht ca. 7% des Katalysatorumsatzes in Deutschland.

Für die Entstickung von Abgasen aus Salpetersäure-Anlagen werden sowohl Edelmetallkatalysatoren als auch Eisenoxid/Chromoxid und Vanadiumpentoxid auf Trägermaterial verwendet. Die Reduktion von NO_x von 10 000 auf 400 mg/m³ erfolgt mit einer Raum-Zeit-Ausbeute von 3 000 bis 10 000 m³/(h.m³) [165,S.167].

Die Entstickungskatalysatoren spielen inzwischen eine wichtige Rolle in der Katalysatorwirtschaft. Man schätzt, dass etwa 10% der Investitionen einer Abgasentstickungsanlage für die Katalysatoren aufgewendet werden [1,S.373]. Da die Entstickungsanlagen eine wesentlich höhere Lebensdauer haben können, sind die Abschreibungen und die Kapitalverzinsung der Katalysatoren um ein Vielfaches höher.

Die verbrauchten Katalysatoren werden unterschiedlich verwertet. Die Edelmetalle werden wie auch bei anderen Edelmetallkatalysatoren grundsätzlich zurückgewonnen. Die vorherrschenden Nichtedelmetallkatalysatoren werden kaum zurückgewonnen. Der Metallanteil ist relativ gering, und der Katalysator ist durch verschiedene Verunreinigungen belastet (siehe [120,S.75])). Jedoch wird von speziellen Verfahren zur Rückgewinnung der Metalle berichtet [156]. Oft finden Anwendungen zur Herabsetzung der Schmelztemperatur der Schlacke bei Schlackeflussöfen statt, da die Schmelztemperatur des Katalysators niedriger als die der Flugasche ist [156] (siehe auch Kap. 6.3.2).

Neben der Entstickung werden katalytische Prozesse zur Entfernung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Diese werden mit Luft vermischt und unterhalb der Zündtemperatur über einen Platin- oder Kupferchromat-Katalysator geführt, wobei Kohlendioxid und Wasser gebildet werden. Dieses Verfahren ist am meisten im Raffineriewesen und in der chemischen Industrie zur Reduzierung der Kohlenwasserstoff-Emissionen verbreitet. In der Fachliteratur wird über Standzeiten von 2 bis 3 Jahren für Pt/Al₂O₃ berichtet [88].

6 Verbleib der Katalysatoren

Zunächst werden in diesem Kapitel die prinzipiellen Möglichkeiten des Verbleibs von Katalysatoren dargestellt. Anschließend wird der Verbleib der Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung untersucht.

Prinzipiell können die Katalysatoren auf zwei Wege den Prozess verlassen:

- Erstens: Sowohl der verbrauchte als auch der nicht verbrauchte Teil der Katalysatoren kann im Produkt verbleiben oder aus dem Prozess entweichen und dadurch verloren gehen.
- Zweitens: Sie werden als verbrauchte Katalysatoren aus dem Prozess entfernt, regeneriert, wieder aufbereitet, wieder verwendet oder beseitigt.

Diese beiden Wege werden in den folgenden Unterkapiteln behandelt.

6.1 Verbleib der Katalysatoren im Produkt und ihr Entweichen aus dem Prozess

6.1.1 Verbleib im Produkt

Bei heterogener Katalyse kann ein fester Katalysator durch Abrieb oder andere mechanische Vorgänge in die Prozessmedien gelangen. Wenn er nicht abgetrennt wird, kann er eventuell mit dem Produkt ausgetragen werden. Diese Erscheinung ist sowohl bei Voll- als auch bei Trägerkatalysatoren bekannt. Die Abriebfestigkeit bei Vollkatalysatoren ist allerdings in der Regel geringer. Bei wertvollen Katalysatoren, bei Beeinträchtigung der Qualität des Produktes und bei besonderen Umweltbelastungen werden die Katalysatorteilchen von dem Produkt abgetrennt (siehe Kap. 6.1.3.1).

In bestimmten Fällen nimmt man den Verbleib des heterogenen Katalysators im Produkt in Kauf. Ein wichtiges Beispiel hierzu stellen die Ziegler-Natta-Katalysatoren bei der Herstellung von Polyolefinen dar. Die Aktivität der Katalysatoren ist inzwischen soweit gesteigert worden, dass die im Produkt verbleibenden Katalysatormengen sehr gering sind. Eine Beeinträchtigung der Produktqualität findet nicht statt. Früher musste man bei geringerer Katalysatoraktivität den Katalysator durch aufwendige Techniken abtrennen.

Bei homogener Katalyse wird der gelöste Katalysator in manchen Fällen nicht abgetrennt und verbleibt im Produkt. Die Gründe dafür sind folgende:

- Die Trennung von homogenen Katalysatoren ist wesentlich schwieriger als die von heterogenen Katalysatoren.
- Die Konzentration der homogenen Katalysatoren im Produkt ist so gering, dass bewusst ein Verbleib im Produkt in Kauf genommen wird. Voraussetzung dafür ist, dass keine bedeutenden Nachteile für die Qualität des Produktes entstehen und keine toxischen Auswirkungen erwartet werden. Ein Beispiel hierzu sind die Ziegler-Natta- und Metallocenen-Katalysatoren für die Herstellung von Polyolefinen.

Insgesamt ist der Anteil der im Produkt verbleibenden Katalysatoren sehr gering. Nur im Polymerisationsbereich kann er bedeutende Werte erreichen.

6.1.2 Austragen des Katalysators als Emissionen

Homogene und heterogene Katalysatoren können aus dem Prozess als Emissionen entweichen. Folgende Formen der Katalysatoremissionen sind möglich:

1. Entweichen mit Abgasen, Abwässern und festen Rückständen,
2. Entweichen während der Reinigung und der Instandhaltung der katalytischen Prozessstufen sowie beim Austauschen der Katalysatoren,
3. Entweichen während der Regenerierung der Katalysatoren aus der Regenerierungsstufe.

Die Formen der Katalysatoremissionen werden in den nächsten Unterkapiteln erläutert.

6.1.2.1 *Entweichen mit Abgasen, Abwässern und festen Rückständen*

Das Entweichen der Katalysatoren mit Abgasen, Abwässern und festen Rückständen ist eine gängige Form der Katalysatorverluste. Katalysatoren gelangen in die Abgase als Staub oder Dämpfe. Katalysatorstaub entsteht als Abrieb durch die Strömung der Reaktanden und kann mit den Abgasen ausgetragen werden. Vor allem ist dies der Fall bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten von gasförmigen Reaktanden. Auffangen des Katalysatorabriebs ist nur bei größeren Mengen bzw. bei wertvollen Katalysatoren üblich (siehe hierzu Kap. 6.1.3).

Katalysatordämpfe können bei hohen Reaktionstemperaturen entstehen. Dies gilt sowohl für die Aktivkomponente als auch für die Promotoren und das Trägermaterial und tritt nicht nur bei flüchtigen Verbindungen auf, wie z.B. P_2O_5 in H_3PO_4 auf Silikagel oder $HgCl_2$ auf Aktivkohle, sondern auch durch Umsetzung von Metallen zu flüchtigen Oxiden, Chloriden oder Carbonylen. Als Beispiel sei hier die Herstellung von Salpetersäure nach dem Oswald-Verfahren zu nennen. In diesem Prozess reagiert der Katalysator (Pt/Rh) mit der Gasphase, und es entsteht das flüchtige PtO_2 .

In die Abwässer gelangen Katalysatoren durch Auswaschen, Auflösen oder als Dispersion. Als Beispiel sind hier die Ni-Katalysatoren für die Hydrierung von ungesättigten Fetten zu nennen. Ni-Konzentrationen im ppm-Bereich werden immer wieder gemessen. Bei größeren Produktionsanlagen können jedoch die Gesamtmengen bedeutend sein. Sie werden teilweise durch spezielle Verfahren aus den Abwässern entfernt (siehe z.B. [4]). Hier gelten die gleichen Kriterien für die Abtrennung wie bei Verlusten in der Gasphase. Für die Abtrennung können ebenfalls Filter, Hydrozyklone oder chemische Verfahren eingesetzt werden.

Analog können Katalysatorverluste in den festen Reststoffen ausgetragen werden, wie z.B. in den festen Destillationsrückständen. Sind in diesem Falle die Katalysatoren wertvoll, werden sie zurückgewonnen. Ansonsten hängt die Abtrennung der Katalysatoren von der Weiterverwendung der festen Rückstände ab.

Die genannten Verluste führen bei bestimmten Katalysatoren dazu, dass sich ihre Zusammensetzung über die Lebensdauer wesentlich verändert. Als Beispiel sei hier der V-Gehalt des Schwefelsäure-Katalysators genannt, der als verbrauchter Katalysator nur noch die Hälfte des Metallgehalts aufweist.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Katalysatorverluste in Abgasen, Abwässern und in festen Rückständen je nach Katalysator stark variieren. Die Mengen der Katalysatorverluste können bei bestimmten Prozessen bedeutend sein. Statistiken hierzu sind kaum vorhan-

den. Man versucht, die Verluste nur dann zu verringern, wenn der Katalysator wertvoll ist oder wenn die Umweltbelastung dadurch groß ist (siehe Kap. 6.1.3).

6.1.2.2 Entweichen während der Reinigung und der Instandsetzung sowie beim Austausch der Katalysatoren

Die Reaktoren werden nach dem Austragen der verbrauchten Katalysatoren gereinigt und für das Auffüllen mit neuen Katalysatoren vorbereitet. Eventuell sind Instandsetzungsarbeiten notwendig. Sowohl während der Reinigungs- als auch während der Instandsetzungsarbeiten können aus den Reaktoren verbrauchte Katalysatoren entweichen.

In einigen Fällen bilden die Katalysatoren durch den Betrieb eine feste verklebte Masse an den Wänden oder Einbauten des Reaktors. Dies ist der Fall, wenn die Katalysatoren durch hohe Temperaturen oder chemische Reaktionen ihre Zusammensetzung verändern oder wenn Prozessverunreinigungen auf den Katalysatoren in größeren Mengen haften bleiben, wie dies bei Erdölverarbeitungsprozessen oft zu beobachten ist. Man versucht dann die Katalysatoren durch mechanische, thermische oder chemische Verfahren zu lösen und zu entsorgen. Während der Reinigungsarbeiten können die Katalysatoren teilweise als Staub, Dampf oder in die Abwässer entweichen. Der Rest wird wie verbrauchte Katalysatoren gehandhabt bzw. entsorgt.

Katalysatoren können auch während des Austauschvorganges entweichen. Zum Ausbringen der verbrauchten Katalysatoren werden verschiedene Methoden angewandt, je nach Zusammensetzung der Katalysatoren und der darauf haftenden Verunreinigungen aus dem Prozess. Eine effektive Methode ist das Austragen unter Vakuum bzw. unter Stickstoffatmosphäre. Sie ist vor allem für explosive und brennbare verbrauchte Katalysatoren der Erdölverarbeitung notwendig. Für weniger belastete oder gefährliche Katalysatoren werden sie unter Normalatmosphäre ausgetragen, wobei Maßnahmen zur Vermeidung von Staub und der Gefährdung von Mitarbeitern getroffen werden. Dazu gehören Absaugvorrichtungen für die Abluft und Verkapselung der Katalysatoren gegen Staubbildung. Die genannten Maßnahmen gewährleisten, dass keine bzw. minimale Verluste entstehen und die Chemieanlage nicht kontaminiert oder verschmutzt wird. Sind solche Verfahren nicht verfügbar, könnte der Katalysator als Staub in die Umwelt gelangen.

Der zweite Schritt ist eine sachgemäße Verpackung für den Transport, um Verluste zu vermeiden. Ist der verbrauchte Katalysator als Gefahrgut eingestuft, müssen bei der Verpackung und beim Transport die Regelungen für den Transport von Gefahrgut beachtet werden, die auch eine Klassifikation des Transportguts beinhalten (siehe Kap. 6.5). Inzwischen gibt es zahlreiche auf den Austausch und Transport von Katalysatoren spezialisierte Unternehmen.

6.1.2.3 Entweichen während der Regenerierung von Katalysatoren

Die Regenerierung von Katalysatoren kann in-situ, in einer angeschlossenen Regenerierungsstufe oder ex-situ durchgeführt werden (siehe Kap. 7.1). Die In-situ-Regenerierung findet im Reaktor statt. Bei der Ex-situ-Regenerierung werden die Katalysatoren in externen Anlagen regeneriert.

Die Regenerierung von Katalysatoren erfolgt mit Hilfe unterschiedlicher Methoden der thermischen, physikalischen oder chemischen Behandlung (siehe Kap. 7.1). Bedeutende Mengen von Katalysatorverlusten können dabei als Dampf, Lösung oder Abrieb entstehen und gelangen als gasförmige Emissionen, in Abwässern oder in festen Abfällen in die Umwelt, wenn nicht adäquate Methoden eingesetzt werden.

Bei In-situ-Regenerierung im Reaktor selbst besteht ein größeres Risiko für die Entstehung von Verlusten, da normalerweise keine aufwendigen Einrichtungen zur Kontrolle der Regenerierung und zur Steuerung der Regenerierungsparameter bzw. zum Auffangen von entstehenden Katalysatorverlusten und Prozessverunreinigungen vorhanden sind.

Katalysatorverluste kann man effektiver bei einer gesonderten Regenerierungsstufe in der Anlage und bei Ex-situ-Regenerierung vermeiden, da beide Verfahren mit Einrichtungen für diesen Zweck ausgestattet werden können.

6.1.3 Abtrennung der Katalysatoren im Prozess

Um die oben erwähnten Katalysatorverluste in einem Prozess zu vermeiden bzw. zu reduzieren, werden verschiedene Verfahren angewandt. Sie bezwecken, den Katalysator aus Prozessmedien, Produkten, Reststoffen, Abwässern, Abgasen usw. abzutrennen, in den Prozess zurückzuführen oder aus dem Prozess auszutragen. Sie werden in den folgenden Unterkapiteln behandelt.

6.1.3.1 *Abtrennung der Katalysatoren bei heterogener Katalyse*

Bei der heterogenen Katalyse sind zum Abtrennen der Katalysatorteilchen aus den Prozessmedien physikalische Trennverfahren üblich. Zu erwähnen sind Filtrieren, Zentrifugieren und Zylonieren usw. Diese werden hinter den katalytischen Prozessstufen eingeschaltet.

Das Einschalten von Trennverfahren ist aber nur bei größeren Katalysatorverlusten und wertvollen Katalysatoren wirtschaftlich. Sie werden auch dann praktiziert, wenn ökologische Gründe im Vordergrund stehen, wie die Belastung von Abwässern oder Abluft durch Schwermetalle.

Die Abtrennung von Edelmetallen ist sehr weit fortgeschritten. Als Beispiele seien hier die engmaschigen Netze zum Auffangen der Pt-Rh-Verluste bei der Ammoniak-Oxidation und der Ag-Verluste bei der Formaldehyd-Synthese genannt. In beiden Fällen handelt es sich um Vollkatalysatoren. Auch bei Trägerkatalysatoren ist es üblich, die Verluste an Edelmetallkatalysatoren aufzufangen bzw. aus dem Produkt zu trennen.

Um die Katalysatorverluste zu vermeiden, werden immer mehr verfeinerte Technologien eingesetzt. Als Beispiel sei hier die Verwendung eines verbesserten Zyklonsystems zur Abtrennung von Katalysatorteilchen aus den Prozessmedien einer Acrylnitril-Anlage genannt [46]. Dadurch können 90 bis 180 kg Katalysator pro Tag mit einem Wert von 13,5 US \$/kg aufgefangen werden.

6.1.3.2 *Abtrennung der Katalysatoren bei homogener Katalyse*

Eine Abtrennung der Katalysatoren ist bei der homogenen Katalyse immer dann notwendig, wenn man nicht beschließt, den Katalysator im Produkt bzw. in den Reststoffen zu belassen.

Man hat insbesondere bei der Herstellung von Grund- und Industriechemikalien früh den wirtschaftlichen Einfluss der Rückgewinnung der homogenen Katalysatoren erkannt und entsprechende Verfahren entwickelt.

Anders als bei der heterogenen Katalyse ist die ausschließliche Anwendung physikalischer Verfahren nicht möglich, da die Katalysatoren in gelöster Form in der Reaktionsphase vor-

liegen. Daher werden chemische oder eine Kombination von physikalischen und chemischen Verfahren angewandt. Sie werden sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich angewandt. Im Folgenden werden sie kurz erläutert:

- In der Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik findet die chemische Reaktion in einem System zweier nicht mischbarer Flüssigphasen statt. In der unpolaren organischen Phase befinden sich meist die Ausgangs- und Endsubstanzen. In der polaren, oft wässrigen Phase befindet sich der Katalysator. Durch intensives Mischen beider Phasen kann die Reaktion ablaufen. Danach lassen sich beide Phasen wieder leicht trennen, und die polare Katalysatorphase kann bei der nächsten Umsetzung erneut eingesetzt werden. Dieses Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich ablaufen [85]. Es wird beispielsweise beim SHOP-Prozess, in dem Ethen zu α -Olefine oligomerisiert werden, und bei der Hydroformulierung von Propen mit einem wasserlöslichen Rhodium-Komplex nach dem Rhone-Poulenc/Ruhrchemie-Verfahren eingesetzt.
- Die Katalysatoren werden zunächst in eine wässrige Lösung überführt. Anschließend werden sie vom Produkt-Katalysator-Gemisch abdestilliert.
- Die Katalysatoren werden vom Produkt-Katalysator-Gemisch abgestrippt. Ein Beispiel für dieses Verfahren ist das Abstreifen des Rh-Katalysators des Niederdruck-Oxo-Prozesses, wobei die Rh-Verluste im Produkt kleiner als 1 ppm betragen.
- Die Katalysatoren werden durch eine Flüssig-Flüssig-Extraktion vom Produkt-Katalysator-Gemisch abgetrennt.
- Die Katalysatoren werden chemisch gefällt und als Salze aus dem Gemisch abgetrennt.
- Ein Ionenaustauscher wird verwendet, um die Katalysatoren aus der Flüssigphase zurückzugewinnen.
- Die Katalysatoren werden mit Hilfe von aktivierter Holzkohle und anderen Adsorbentien abgetrennt.

Bei den meisten genannten Verfahren sind die Trennkosten erheblich, und sie belasten die Produktionskosten nicht unwesentlich..

Teilweise ist die Konzentration des Katalysators so gering, dass man den Katalysator nicht zurückgewinnt und aus wirtschaftlichen Gründen im Produkt belässt. Dies ist vor allem bei Feinchemikalien der Fall. Auch bei der Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von Metallocen-Katalysatoren wird der Katalysator im Produkt belassen. Seine Konzentration ist sehr gering und liegt im ppm-Bereich.

6.2 Verbleib verbrauchter Katalysatoren

In diesem Kapitel wird der Verbleib verbrauchter Katalysatoren untersucht. Als verbraucht gelten Katalysatoren, wenn sie irreversibel deaktiv sind. Katalysatoren, die temporär deaktiv sind, und regeneriert werden können, fallen nicht unter diese Kategorie (siehe Kap. 7.1). Für den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren bestehen prinzipiell folgende Möglichkeiten:

- Wiederaufbereitung,
- Verwertung für andere Verwendungen und

- Beseitigung.

Die Abgrenzung der drei genannten Möglichkeiten voneinander ist schwer und wird jeweils in den einzelnen Unterkapiteln behandelt. Nicht enthalten in dieser Aufzählung sind die Methoden zur Vermeidung von Katalysatorverlusten (siehe Kap. 6.1.3 und Kap. 7.1).

6.2.1 Wiederaufbereitung von Katalysatoren

Die Wiederaufbereitung von Katalysatoren ist so alt wie ihr Einsatz in der chemischen Industrie. In der Anfangsphase stand die Rückgewinnung von teuren Edelmetallen im Vordergrund. Später hat man die Rückgewinnung auch auf andere Komponenten ausgedehnt.

Mit der Wiederaufbereitung von verbrauchten Katalysatoren ist hier die Aufbereitung mit dem Ziel der Rückführung in den Prozess oder das werkstoffliche Recycling im Sinne einer anderen Wiederverwendung gemeint. Eine Abgrenzung der beiden genannten Ziele ist nicht möglich. Wenn verbrauchte Metallkatalysatoren aufgearbeitet werden, kann das zurückgewonnene Metall theoretisch sowohl zur Herstellung des gleichen Katalysators, eines anderen Katalysators oder für eine ganz andere werkstoffliche Verwendung vorgesehen werden. Wenn die Wiederaufbereitung durch die Katalysatorhersteller (Chemieunternehmen oder spezialisierte Katalysatorunternehmen) bewerkstelligt wird, liegt es nahe, dass der Werkstoff wieder für die Herstellung von Katalysatoren eingesetzt wird. Volkswirtschaftlich und ökologisch betrachtet sind beide Verwendungen gleichwertig, wenn das werkstofflich recycelte Metall für eine andere Verwendung vorgesehen ist, für die normalerweise gleichwertiges Metall wie das Katalysatormetall eingesetzt wird. Wenn in dieser Untersuchung von Wiederaufbereitung gesprochen wird, ist ein vollwertiges werkstoffliches Recycling gemeint.

Ein bedeutender Grenzfall ist die Verwendung von verbrauchten Katalysatoren in der Stahlindustrie zur Herstellung von Edelstählen. Vor allem werden verbrauchte Ni-, Cr-, Mo- und V-Katalysatoren für diesen Zweck eingesetzt [48]. Dabei werden Molybdänoxid und Vanadiumpentoxid zunächst aus den verbrauchten Katalysatoren zurückgewonnen und anschließend zur Herstellung von Legierungen eingesetzt. Ferrovanadium wird ebenfalls in der Stahlindustrie eingesetzt. Auch wird über die Verwendung von verbrauchten Ni-Katalysatoren für diesen Zweck berichtet [143]. Da durch solche Verwendungen gleichwertige Werkstoffe ersetzt werden können, sollen sie zur Wiederaufbereitung zugerechnet werden.

Von Wiederaufbereitung ist auch dann die Rede, wenn einzelne Komponenten eines Katalysators zurückgewonnen werden. In der Praxis ist es selten, dass alle Komponenten eines Katalysators wieder aufbereitet werden. Meistens werden eine oder mehrere wichtige Komponenten werkstofflich recycelt, während der Rest entsorgt wird.

Der Umfang der Wiederaufbereitung von verbrauchten Katalysatoren ist von einem Katalysator zum anderen sehr unterschiedlich. Er unterliegt überwiegend wirtschaftlichen Überlegungen. Im Folgenden wird ein Überblick über die Wiederaufbereitung der einzelnen Katalysatorarten gegeben:

- Edelmetallkatalysatoren werden fast vollständig wieder aufbereitet, in den Prozess zurückgeführt oder anderweitig verwendet (siehe Kap. 6.3.1).
- Die Nichtedelmetalle werden teilweise aus verbrauchten Katalysatoren wiedergewonnen (siehe Kap. 6.3.2).

- Zeolithe und andere Säure-Basen-Katalysatoren werden in der Regel nicht wieder aufbereitet (siehe Kap. 6.3.3).
- Mineralsäurekatalysatoren werden in der Regel ähnlich wie andere Abfallsäuren wieder aufbereitet (siehe Kap. 6.3.4).

6.2.2 Verwertung für andere Verwendungen

Die Grenze zwischen Wiederaufbereitung und Verwertung in anderen Verwendungen ist teilweise nicht genau definiert. Dies ist vor allem der Fall, wenn die zurückgewonnen Metalle nicht für werkstoffliche Zwecke eingesetzt werden.

In dieser Untersuchung werden alle Verwendungen, die nicht direkt zum werkstofflichen Recycling gehören, zur Verwertung in anderen Verwendungen zugerechnet. Im Folgenden werden einige Beispiele zu den Verwendungen verbrauchter Katalysatoren angegeben:

- Verbrauchte Katalysatoren können in anderen katalytischen Prozessen eingesetzt werden bzw. in Prozessstufen desselben Prozesses mit geringeren Anforderungen an die Katalysatoren. Beispielsweise werden verbrauchte Katalysatoren aus dem Hydrotreating für schwere Fraktionen in einem ähnlichen Prozess für leichtere Fraktionen verwendet, in dem niedrigere Temperaturen herrschen [58], [92]. Ähnliches gilt für verbrauchte Zeolith-Katalysatoren aus dem katalytischen Cracken, die teilweise für geringe Anforderungen bzw. für die Anfahrphase eingesetzt werden.
- Eine weitere Möglichkeit ist, die verbrauchten Katalysatoren in einer weiteren Schicht des Reaktors unterzubringen, um den Umsatz bei nachlassender Aktivität der anderen Schichten zu gewährleisten. Auch können die Katalysatoren der Hydrierung von ungesättigten Fetten für ähnliche Prozesse mit geringeren Anforderungen eingesetzt werden [162]. Bei manchen Festbettkatalysatoren ist die Deaktivierung von einer Schicht zur anderen unterschiedlich, so dass eine nochmalige Verwendung der weniger deaktivierten Schichten in anderen Reaktoren empfohlen wird [162]. Solche Anwendungen stellen heute die Ausnahme dar. Mit steigenden Kosten der Entsorgung könnten diese Lösungen attraktiver werden.
- In den USA und einigen europäischen Ländern werden verbrauchte Metallkatalysatoren nach einer Aufarbeitung Düngemitteln zugemischt, um sie als mineralische Nährstoffe für die Landwirtschaft zu verwenden [48], [52]. Vor allem gilt dies für Kupfer, Eisen, Magnesium, Mangan und Zink. Mehrere tausend Tonnen verbrauchter Katalysatoren werden auf diese Art verwertet. Eine Voraussetzung für eine solche Verwertung ist die Beseitigung der Verunreinigungen aus den Prozessen. Die Zusammensetzung muss außerdem genau überprüft werden, um dem Bedarf an Mineralien für den Boden zu entsprechen. Wegen der letztgenannten Punkte ist die Akzeptanz für diese Verwertungsmöglichkeit begrenzt. Es wird erwartet, dass ihr Einsatz abnehmen wird. In Deutschland ist eine solche Verwertung nicht bekannt.
- Verbrauchte Zeolithe aus dem katalytischen Cracken mit geringem Schwermetallgehalt werden in Zementöfen verbrannt (siehe Kap. 6.3.3).
- Es werden Metallsalze für die chemische Industrie aus verbrauchten Katalysatoren hergestellt. Beispiele hierzu sind Kupfersulfate, Kaliummetavanadat und verschiedene Zn-Verbindungen. Auch das Aluminiumoxid-Trägermaterial wird nach der

hydrometallurgischen Wiederaufbereitung des Katalysators als Aluminiumverbindungen wiederverwendet. Solche Verwendungen werden oft unternehmensintern durchgeführt.

Die Abgrenzung der Verwertung für andere Verwendungen von der Beseitigung ist ebenfalls nicht eindeutig festgelegt. Beispiele hierzu sind das Unterbringen von verbrauchten Katalysatoren im Bergversatz und die Verbrennung von verbrauchten Zeolithen in Zementwerken. Dies liegt teilweise an den unklaren bzw. sich regelmäßig verändernden Festlegungen in den gesetzlichen Regelungen. In dieser Untersuchung wird nur das permanente oder vorläufige Deponieren als Beseitigung betrachtet.

Die Unterbringung im Bergversatz wird in den heutigen gesetzlichen Regelungen als Verwertung für andere Verwendungen betrachtet und für diese Untersuchung so übernommen. Jedoch sieht der neue Entwurf der "Verordnung Bergversatz" eine andere Einstufung vor. Es sollen danach in Zukunft nur "nicht besonders überwachungsbedürftige" Abfälle dort untergebracht werden. Von einer solchen Regelung werden fast alle verbrauchten Katalysatoren betroffen sein. Inwieweit vorbehandelte verbrauchte Katalysatoren davon ausgenommen werden, wird sich noch zeigen.

Das Verbrennen in Zementwerken wird ebenfalls als eine Verwertung für eine andere Verwendung betrachtet, da die verbrauchten Zeolithe als Sekundärstoff angesehen werden, die die Zusammensetzung des Klinkers verbessern.

6.2.3 Beseitigung von Katalysatoren

Die Beseitigung von Katalysatoren war, abgesehen von den Edelmetallkatalysatoren, lange Zeit die vorherrschende Methode. Trotz der großen Fortschritte bei der Wiederaufbereitung und der Verwertung von Katalysatoren werden noch immer größere Mengen von Katalysatoren beseitigt. Die Hauptgründe dafür liegen in den hohen Kosten der Wiederaufbereitung, die den Wert des zurückgewonnenen Materials teilweise bei weitem übersteigen (siehe Kap. 6.3). Damit ist die Beseitigung bei geringwertigen Komponenten die vorherrschende Methode.

In der Regel wird der verbrauchte Katalysator vor der Beseitigung vorbehandelt. Toxische Komponenten werden chemisch umgewandelt, gelöst oder bei höheren Temperaturen in Sonderabfallverbrennungsanlagen verbrannt. Anschließend können sie wie folgt beseitigt werden:

- Deponien auf Sonderabfalldeponien und
- Untertagedeponien.

Zusätzlich steht das Deponieren im Bergversatz zur Auswahl (siehe Kap. 6.2.2).

Die Entscheidung für eine bestimmte Deponieart hängt von der Zusammensetzung der verbrauchten Katalysatoren, vor allem von der Konzentration der auswaschbaren Gefahrstoffe ab.

Die Gefahren, die mit der Aufbringung verbrauchter Katalysatoren auf Deponien verbunden sind, können aus dem Katalysatormaterial oder aus den Prozessverunreinigungen resultieren. Als Verunreinigungen sind organische Verbindungen und Schwermetalle zu nennen. Da die verbrauchten Katalysatoren vorbehandelt werden, kann ein Großteil der Prozessverunreinigungen entfernt werden. Lediglich Teile der Schwermetalle verbleiben nach der Vorbehandlung in den verbrauchten Katalysatoren. Beispielsweise sind Katalysatoren aus dem Hydrotreating von schweren Erdölfraktionen mit Eisen, Nickel, Vanadium usw. aus dem Rohöl ver-

unreinigt. Wenn ihre Konzentrationen hoch sind, müssen sie beim Beseitigungskonzept mit berücksichtigt werden. Damit geht es bei der Betrachtung von Gefahrstoffen hauptsächlich um die Schwermetalle. Diese können Bestandteil des Katalysators sein oder aus dem Prozess stammen. Grenzwerte für Schwermetalle in Deponien sind gesetzlich festgelegt bzw. empfohlen worden, um Grundwasser und Boden vor einer Kontamination zu schützen (siehe z.B. [131], [161]).

Viele verbrauchte Katalysatoren werden in Untertagedeponien beseitigt (für ein Beispiel siehe [130]). Dabei werden sie nach Stoffklassen getrennt und in verschiedenen Räumen zusammengefasst.

Die Beseitigungswege können unterschiedlich sein. Entweder übergeben die Anwender von Katalysatoren die verbrauchten Katalysatoren an spezialisierte Entsorgungsunternehmen, mit dem Auftrag sie zu beseitigen. Oder sie beseitigen die verbrauchten Katalysatoren in eigener Regie und teilweise in eigenen Deponien.

6.3 Verbleib der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung

6.3.1 Verbleib der Edelmetallkatalysatoren

Die Metallpreise bilden die Hauptmotivation für die Wiederaufbereitung der Metallkatalysatoren. Dabei zeichnen sich Edelmetalle durch hohe Preise bedingt durch die schwierige Gewinnung und die begrenzten Reserven aus. Zur Veranschaulichung werden die Edelmetallpreise und die jährliche Förderung in Tabelle 72 dargestellt.

Tabelle 72: Fördermengen und Preise von Edelmetallen

Metall	Jährliche Förderung [Mio. t]	Preise (September 2000, www.Metalprice.com)
Au	2 298,0 t (1997) [34]	19 DM/g
Pt	90 t	18,7 US \$/g
Pd	90 t [22]	23 US \$/g
Rh	7 t. [22]	13 DM/g
Ru	n.b.	1,4 DM/g
Ir	n.b.	2,8 DM/g
Os	1 t. [22]	n.b.
Ag	5 000 t/a [22]	155 US \$/kg

Wie aus Tabelle 72 zu entnehmen ist, weisen die Platin-Metalle die geringsten Fördermengen auf. Aber gerade die Edelmetalle dieser Gruppe werden am meisten als Katalysatoren verwendet. Gold wird kaum und Silber nur in wenigen Prozessen eingesetzt (siehe Kap. 5). Die angegebenen Preise sollen als Richtwerte betrachtet werden. Sie unterliegen großen Schwankungen. So haben sich die Preise aller Edelmetalle seit Mitte der achtziger Jahre mehr als verdoppelt.

Edelmetallkatalysatoren werden immer wieder aufbereitet. Auch werden die Edelmetalle aus anderen industriellen Anwendungen, wie z.B. aus der Elektrotechnik, recycelt. Das gleiche gilt für die Schmuckedelmetalle (siehe hierzu [142]). Der Wert der Edelmetalle in den Katalysatoren entspricht in der Regel dem Fünf- bis Zehnfachen der Kosten der Wiederaufbereitung [153]. Die Wiederaufbereitung von Edelmetallen ist inzwischen soweit ausgefeilt, dass

in manchen Prozessen minimale Verluste entstehen. Als Beispiel sei hier das katalytische Reforming in der Mineralölverarbeitung genannt, bei dem nur 1% des im Katalysator gebundenen Platins jährlich aus der Primärproduktion ergänzt werden muss [18]. Es wird von Wiedergewinnungsraten bei der Wiederaufbereitung von 97 bis 99 bei Pd und 98 bis 99 bei Pt berichtet [153].

Üblicherweise wird bereits bei der Entwicklung eines neuen Katalysators aus Edelmetallen ein Metallrückgewinnungsverfahren mit konzipiert und eventuell in den Hauptprozess integriert. In den meisten Fällen bestehen langfristige Verträge zwischen Chemieunternehmen und den Herstellern von Edelmetallkatalysatoren, die die Rücknahme der verbrauchten Katalysatoren regeln. Dabei sind die Herstellungsunternehmen von Edelmetallkatalysatoren oft gleichzeitig die Wiederaufbereitungsunternehmen.

Auf Grund der hohen Preise der Edelmetalle kann auch die Aufarbeitung von armen, edelmetallhaltigen Rückläufen wirtschaftlich durchgeführt werden. Beispielsweise werden Edelmetallkatalysatoren mit einem Gehalt von weniger als 0,1% zurückgewonnen. Dies gilt vor allem für Industriekatalysatoren. In diesem Segment ist die Anzahl der Verbraucher gering und die Mengen pro Verbraucher relativ groß, so dass der Aufwand für das Sammeln vertretbar ist. Komplizierter sieht es bei Automobilkatalysatoren, bei denen der Aufwand für das Sammeln der verbrauchten Katalysatoren wesentlich größer ist.

Da Nichtedelmetallkatalysatoren fast immer wieder aufbereitet werden, ist der Metallgehalt kein wichtiger Faktor für eine Entscheidung. Jedoch ist er ein Indikator für den Wert des Katalysators. Der Metallgehalt hängt von der chemischen Form des Katalysators als Metall oder Metallverbindung und dem Katalysatoraufbau ab. In Tabelle 73 werden die Metallgehalte für einige Edelmetalle in Abhängigkeit von der chemischen Form angegeben.

Tabelle 73: Metallgehalte einiger Edelmetallkatalysatoren in Abhängigkeit von der chemischen Form [24]

Katalysatormetall	Anwendungsform	Metallgehalt [Masse-%]
Pt	Oxid	80 - 82
	Platinmohr	99,9
Pd	Oxid	77
	Palladiummohr	99,9
Rh	Oxid (Rh_2O_3)	81
Ru	Oxid (RuO_2)	60
Ir	Oxid	85

Bei Vollkatalysatoren kann der Metallgehalt bis 100% reichen, wenn eine reine Metallform vorliegt. Entsprechend weniger ist der Metallgehalt bei Metallverbindungen. Dagegen variiert der Metallgehalt bei den Trägerkatalysatoren sehr stark, liegt aber bei Edelmetallkatalysatoren fast immer unter 10%. Dabei wird das Edelmetall auf die Gesamtmasse des Katalysators bestehend aus Aktivkomponenten, Trägermaterial und Promotoren bezogen. In Tabelle 74 ist der Metallgehalt einiger Platin-Metallkatalysatoren angegeben.

Tabelle 74: Metallgehalt einiger Platin-Metall-Katalysatoren [24]

Edelmetall	Trägermaterial	Form	Gehalt [Gew.-%]
Pd	Aktivkohle	Granulat 2,5 - 4 mm Pulver 0,05 mm	0,5-10,0
Pd	Al ₂ O ₃	Teilchen 3-5 mm Pulver 0,05 mm	0,1-10,0
Pd	CaCO ₃	Pulver	5,0-10,0
Pd	BaSO ₄	Pulver	5,0
Rh	Aktivkohle	Pulver 0,05	0,5-10,0
Rh	Al ₂ O ₃	Teilchen 3-6 mm, Pulver 0,05 mm	0,5-5,0
Ir	CaCO ₃	Pulver	5,0

Bei der Wiederaufbereitung von Edelmetallkatalysatoren werden zuerst die Verunreinigungen entfernt. Anschließend wird das Metall zurückgewonnen (hierzu siehe Kap. 7.2.1). Das Trägermaterial wird nach verschiedener Art verwertet oder beseitigt:

- Aktivkohle wird in der Regel durch Verbrennung entfernt.
- Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Zeolithe und ähnliche Trägermaterialien finden aus pyrometallurgischen Prozessen verschiedene Verwendungen. In diesen Fällen sammelt sich das Trägermaterial in der Schlacke. Sie kann für die Herstellung von feuerfesten Werkzeugen und abrasiven Materialien verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung als Zuschlagstoff in Metallhütten. Außerdem werden sie auf Grund ihrer Eigenschaften im Straßen- und Dammbau eingesetzt (siehe z.B. [125,S.11]).
- Wird die Wiederaufbereitung in einem hydrometallurgischen Verfahren durchgeführt, so wird das Aluminiumoxid gelöst. Man erhält dann eventuell Aluminiumsulfat oder Aluminiumtrihydrat, die in der chemischen Industrie Anwendung finden (siehe Kap. 7.2).
- Das Trägermaterial behält im hydrometallurgischen Verfahren seine Zusammensetzung bei und wird als solches im Straßenbau verwendet oder deponiert.

Eine Entscheidung für die Verwertung oder die Beseitigung des Trägermaterials hängt von seiner Zusammensetzung, dem Metallgewinnungsverfahren und dem Bedarf auf dem Markt für solche Zuschlagsstoffe ab. Durch die Vorbehandlung und den Prozess zur Trennung des Metalls ist die Verwertung des Trägermaterials weniger problematisch als bei anderen verbrauchten Katalysatoren. Außerdem ist die anfallende Menge des Trägermaterials aus der Wiederaufbereitung der Edelmetalle nicht sehr groß. Nimmt man an, dass in Deutschland pro Jahr ca. 1 000 t verbrauchte Edelmetallkatalysatoren anfallen, und der Anteil der Edelmetallkatalysatoren im Durchschnitt bei 0,5% liegt, so beträgt die Masse des verbrauchten Trägermaterials nach der Verarbeitung knapp 1 000 t/a (siehe Kap. 8.2.1).

6.3.2 Verbleib von Nichtedelmetallkatalysatoren

Anders als bei den Edelmetallkatalysatoren, die regelmäßig wieder aufbereitet werden, werden die Nichtedelmetallkatalysatoren nur teilweise zurückgewonnen. Die Hauptgründe dafür

sind die hohen Kosten der Wiederaufbereitung, die den Wert des zurückgewonnen Materials teilweise bei weitem übersteigen. Diese Kosten können höher als bei der Metallrückgewinnung aus anderen Quellen, wie Schrott, aber auch höher als die Gewinnung aus Metallerzen, liegen. Die Ursachen für die hohen Wiederaufbereitungskosten sind:

- komplizierte Wiederaufbereitungstechniken, die in der Regel über mehrere Verfahrensstufen verlaufen (siehe Kap. 7.2),
- relativ kleine Metallmengen in den verbrauchten Katalysatoren,
- meistens keine vollständige Rückgewinnung der Metalle und
- heterogene Zusammensetzung, die einen hohen Trennaufwand erfordert.

Aus diesen Gründen werden oft nur relativ teure Nichtedelmetalle zurückgewonnen, wie z.B. Cu, Ni, Co und Mo, vorausgesetzt, dass die anderen Rahmenbedingungen günstig sind. Die nicht wieder aufbereiteten Nichtmetallkatalysatoren werden verwertet oder beseitigt. Zur Veranschaulichung werden in Tabelle 75 einige Möglichkeiten für die Wiederverwendung ausgewählter Nichtedelmetallkatalysatoren angegeben.

Tabelle 75: Wiederverwendung von Nichtedelmetallkatalysatoren [48]

Metallkatalysator	Wiederverwendung
Ni	Herstellung von Edelstahl Ni-Verbindungen für die chemische Industrie
Cu	Cu-Verbindungen für die chemische Industrie Zusatz für Düngemittel
Zn	Zn-Verbindungen für die chemische Industrie Zusatz für Düngemittel
Fe-Cr	Herstellung von Edelstahl
Ni-Mo	Herstellung von Edelstahl
Co-Mo	Herstellung von Edelstahl
V	Herstellung von V-Schuppen Herstellung von Edelstahl

Im Falle der Wiederaufbereitung von Nichtedelmetallkatalysatoren wird das Trägermaterial analog zu der Wiederaufbereitung von Edelmetallkatalysatoren entsorgt (siehe Kap. 6.3.1). Die Metalle der Trägermaterialien werden nicht zurückgewonnen. Dies gilt vor allem für Al, Si, Ca, Ba, und Ti. Der Hauptunterschied liegt darin, dass das zurückbleibende Trägermaterial einen höheren Gehalt an Nichtedelmetallen aufweisen kann als bei den Edelmetallkatalysatoren. Eine vollständige Rückgewinnung würde die Kosten wesentlich erhöhen, und man nimmt bewußt kleine Mengen der Metalle im verbleibenden Trägermaterial in Kauf. Der Restmetallgehalt darf auf der anderen Seite nicht so hoch sein, dass das Trägermaterial nicht ohne eine weitere Vorbehandlung deponiert oder verwertet werden kann.

Das Recycling von Nichtedelmetallen ist generell uneinheitlich und hängt einerseits vom Metall und andererseits von der Metallverwendung ab. Zahlreiche Nichtedelmetalle werden in bedeutenden Mengen recycelt. In Tabelle 76 sind einige Werte zu Recycling-Menge und -Rate von ausgewählten Nichtedelmetallen angegeben. Sie vermitteln einen Eindruck von dem Recycling dieser Metallgruppe.

Tabelle 76: Recycling-Menge und –Rate einiger Nichtedelmetalle

Metall	Recycling-Rate
Al	Westeuropa 30% [111] USA 28% [111] Japan 36% [111]
Cu	Deutschland 35-50%. [39] Westeuropa 50% [111] USA 60% [111] Japan 47% [111]
Fe	Deutschland zwischen 35-50% [39]
Ni	Deutschland zwischen 35-50%. [39]
Pb	Deutschland über 50%. [39] Westeuropa 55% [111] USA 59% [111] Japan 38% [111]
Sn	Deutschland über 50%. [39]
Zn	Deutschland 35-50%. [39] Westeuropa 29% [111] USA 27% [111] Japan 20% [111]

Diese Angaben gelten jedoch nicht unbedingt auch für die Katalysatoren, da das Recycling von Metallkatalysatoren wesentlich schwieriger ist als das von vielen anderen Metallanwendungen wie in Apparaten, Maschinen usw.

Außerdem kann das wiedergewonnene Metall abhängig von dem angewandten Verfahren für die Wiederaufbereitung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Dadurch können unterschiedliche Erlöse für das wiedergewonnene Metall erzielt werden. Für eine Kalkulation der Wirtschaftlichkeit der Wiederaufbereitung müssen also die tatsächlichen Erlöse für das Metall verwendet werden.

In der Praxis wird die Entscheidung für oder gegen die Wiederaufbereitung eines Nichtedelmetallkatalysators von folgenden Kriterien abhängig gemacht:

1. Preis der Metalle,
2. Metallgehalt im verbrauchten Katalysator,
3. Heterogenität des Katalysators,
4. Eigenschaften des Metalls,
5. Verunreinigungen im verbrauchten Katalysator und
6. Menge des verbrauchten Katalysators.

Diese Faktoren werden in den folgenden Unterkapiteln behandelt.

6.3.2.1 Einfluss des Metallpreises auf die Wiederaufbereitung

Die Nichtedelmetalle sind meistens in größeren Mengen in der Erdkruste vorhanden. Ihre Gewinnung ist in der Regel einfacher als die der Edelmetalle. Dies spiegelt sich in ihren Preisen wider. In Tabelle 77 werden die Reserven, die Förderung und die Preise ausgewählter Nichtedelmetalle angegeben.

Tabelle 77: Reserven, Förderung und Preise von ausgewählten Nichtedelmetallen

Metall	Reserven [Mio. t]	Jährliche Förderung der Metallerze in der Welt [Mio. t]	Preise⁹ [US \$]
Al	7 000	126,453 (1997) [37]	1 620
Co	6 000 [22]	22 000 (1980)	25 500 14 200 (1997)
Cr	n.b.	11 (1996) [37]	1 600 (60-65% Cr, geringer Kohlenstoff- gehalt)
Cu	321 (1991) [65,S.17]	11,421 (Metallinhalt) [37]	1 970
Fe	>100 000 [22]	1 044 100 (1997) [37]	100
Mo	6 [22]	0,117 (1989)	16 080 (1997)
Ni	11 [22]	1,024 (Metallinhalt) (1997) [37]	8 670
Pb	200	2,795 (Metallinhalt) (1997) [37]	480
Seltenerd- metalle	n.b.	0,0118 (auf Oxid bezogen) [55]	Unterschiedlich bis 2 000
Sn	n.b.	0,211 (1997) [34]	5 540
Ti	n.b.	n.b.	3 000
V	16,6 (1990) [22]	0,032 [22]	11 420
W	n.b.	n.b.	6 440
Zn	1 800 [65,S.17]	7,085 (Metallinhalt) (1997) [37]	1 240

Die Preise der Metalle der seltenen Erden und ihrer Verbindungen sind sehr unterschiedlich und hängen von der Reinheit ab. Sehr reine Metalle dieser Gruppe können einen Preis von 2000 US \$/kg erreichen.

Ein Hauptproblem des Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren stellen die fluktuierenden Preise in den letzten Jahren dar. Durch die fallenden Preise von vielen Nichtedelmetallen in den letzten 15 Jahren wurde die Beseitigung der verbrauchten Katalysatoren begünstigt. Vom Standpunkt der Entsorger führen niedrige Nichtedelmetallpreise dazu, keine weiteren effektiveren Wiederaufbereitungsverfahren zu entwickeln. Auch ist eine langfristige Planung sowohl für die Anwender als auch für die Wiederaufbereitungsunternehmen durch die Fluktuation der Preise der Nichtedelmetalle nicht möglich.

6.3.2.2 Einfluss des Metallgehalts auf die Wiederaufbereitung

Neben dem Preis bildet der Metallgehalt in den Katalysatoren das wichtigste Kriterium für eine Entscheidung zugunsten der Wiederaufbereitung von verbrauchten Katalysatoren. Dabei hängt der Metallgehalt von der Zusammensetzung des Katalysators, der chemischen Verbindung des Metalls und dem Aufbau des Katalysators ab.

Katalysatoren aus reinem Metall bzw. aus Metalllegierungen haben einen höheren Metallgehalt und sind für eine Rückgewinnung besser geeignet als Oxide und Metallsalze. Dies gilt beispielsweise für Raney-Ni und Raney-Cr. Die Form der Metallverbindung, z.B. als Oxid oder Sulfid, spielt dabei auch eine Rolle.

⁹ Quelle: www.metalprice.com, September 2000

Der Katalysatoraufbau beeinflusst ebenfalls den Schwierigkeitsgrad der Wiedergewinnung des Metalls. Generell kann man sagen, dass Vollkatalysatoren wegen des höheren Metallgehalts wesentlich öfter als Trägerkatalysatoren wieder aufbereitet werden. Dies gilt vor allem für die Katalysatoren der reinen Metalle. Aber auch Metalloxide oder -sulfide in Vollkatalysatoren mit Metallgehalten von über 50% werden meistens wieder aufbereitet. Als Beispiel sei hier der Co-Mo-Sulfid-Katalysator für die Entschwefelung von Synthesegas genannt.

Für die Untersuchung der Wirtschaftlichkeit der Wiederaufbereitung von Trägerkatalysatoren auf Nichtedelmetallbasis werden oft untere Metallgehaltswerte zu Grunde gelegt. Oberhalb dieser Werte ist eine Wiederaufbereitung höchst wahrscheinlich wirtschaftlich. Beispiele hierzu, die für die Metallpreise der letzten Jahre gelten, sind:

- Cu > 19%
- Ni > 6%
- Co > 1%
- W > 13%
- Fe > 30%
- Mo > 3%
- V > 5%
- Zn > 3% (vgl. auch [153]).

Sehr geringe Metallgehalte führen zum Ausschluss einer Wiederaufbereitung. Hierzu können Grenzwerte zu Grunde gelegt werden, wie z.B.:

- Cu < 0,3%
- Ni < 0,3%
- Co < 0,1 %
- W < 0,3%
- V < 0,3%
- Fe < 20%
- Mo < 0,3
- Zn < 0,3 (vgl. auch [153]).

Diese Werte geben eine sehr breite Spanne an, da eine Entscheidung für die Wiederaufbereitung von vielen anderen Faktoren abhängig ist. Zur Veranschaulichung sei hier die Wiederaufbereitung von Vanadium beschrieben. Vanadium wird in vielen Synthesen als Katalysator eingesetzt. Wegen der großen Metallverluste bei der Schwefelsäure-Herstellung liegt der Metallgehalt beim verbrauchten Katalysator nur noch bei 2 bis 3% im Vergleich zu 4 bis 9% beim neuen Katalysator. Der Katalysator erhält außerdem durch den Betrieb ungünstige Eigenschaften für die Wiederaufbereitung (siehe Kap. 6.3.2.5). Aus diesen Gründen wird er in der Regel nicht wieder aufbereitet. Dafür werden aber V-Katalysatoren aus anderen Synthesen wieder aufbereitet, wie z.B. aus der Hydrierung von Schwerölen oder der Herstellung von Phthalsäureanhydrid, die als verbrauchte Katalysatoren einen wesentlich höheren Metallgehalt aufweisen [51].

Als Beispiele für mögliche Metallgehalte in den Nichtedelmetallkatalysatoren werden die verbrauchten Katalysatoren aus der Erdölverarbeitung angegeben [153]:

- Ni: typische Werte 4-8%, maximal bis 55%,
- Mo: typische Werte 6-16%, maximal bis 20%,
- W: typische Werte 10-20%, maximal bis 20%,
- Co: typische Werte 0%, maximal bis 4%,

- Cu: typische Werte 0%, maximal bis 40%,
- Sn: typische Werte 0%, maximal bis 4%.

Die Al- und Si-Oxide können dabei als Trägermaterial oder Aktivkomponente folgende Zusammensetzung aufweisen:

- Al_2O_3 : typische Werte 50%, maximal bis 100%,
- SiO_2 : typische Werte 25%, maximal bis 70%.

6.3.2.3 Einfluss der Heterogenität des Katalysators auf die Wiederaufbereitung

Mit der Heterogenität des Katalysators werden zwei Aspekte erfasst: die Katalysatorart (Träger- oder Vollkatalysator) und die Anzahl der Metallkomponenten im Katalysator.

Vollkatalysatoren haben nicht nur einen höheren Metallgehalt, sondern sind auch besser für die Wiederaufbereitung geeignet, da bei Trägerkatalysatoren die Metalle in das Trägermaterial diffundieren und dadurch eine Abtrennung erschweren. Es kommt bei den Trägerkatalysatoren noch hinzu, dass das Trägermaterial durch den ganzen Prozess der Metallwiedergewinnung durchgeschleust werden muss, so dass der Energiebedarf sowie die Kosten für die Abtrennung der Metalle steigen.

Die Art des Trägermaterials beeinflusst ebenfalls den Aufwand für die Wiedergewinnung des Nichtedelmetalls. Aktivkohle kann verbrannt werden. Aluminium-, Silizium- und Titanoxid erfordern dagegen besondere Techniken (siehe Kap. 7.2.1).

Die Heterogenität der Katalysatoren ist auch von der Anzahl der Komponenten in den Katalysatoren abhängig:

- Katalysatoren aus Metalllegierungen enthalten zwei und mehr Aktivkomponenten.
- Bi-, Tri- und Mehrmetallkatalysatoren auf Trägermaterial bestehen ebenfalls aus mehreren Aktivkomponenten.
- Metallpromotoren werden oft in größeren Mengen eingesetzt.
- Metalle aus dem Prozess können am Katalysator haften bleiben.

Im Fall von mehreren Metallkomponenten im Katalysator muss eine hydrometallurgische Wiederaufbereitung über mehrere Stufen erfolgen, die höhere Kosten als bei nur einer Metallkomponente verursacht.

6.3.2.4 Einfluss der Eigenschaften des Metalls auf die Wiederaufbereitung

Die Katalysatormetalle sind für die vorhandenen Wiederaufbereitungsverfahren unterschiedlich geeignet. Dies hängt mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zusammen. Ein wichtiger Parameter stellt die Schmelztemperatur dar. Metalle mit niedrigen Schmelztemperaturen sind im Allgemeinen einfacher zurückzugewinnen als solche mit hohen Schmelztemperaturen. Als Beispiel sei hier die Wiederaufbereitung von Zn-Katalysatoren genannt. Bekanntlich hat Zn eine relativ niedrige Schmelztemperatur. Dadurch konnten effektive Verfahren entwickelt werden, die auch bei geringeren Zn-Gehalten eingesetzt werden können, obwohl Zn mit einem Preis von knapp über 1 000 US \$/t zu den billigeren Metallen gehört.

Bei mehr als einer Metallkomponente kann sich eventuell eine Komponente negativ auf die Trennung der anderen Komponenten auswirken. Zu nennen sei hier die negative Wirkung des Cr bei Cu-Cr-Katalysatoren. Bei hohem Cr-Gehalt muss der Cu-Gehalt niedrig sein, und um-

gekehrt, um eine effektive Trennung zu gewährleisten. In beiden Fällen muss der P-Gehalt niedrig sein. Durch solche Metallkombinationen kann die untere Grenze des Metallgehalts für eine wirtschaftliche Wiederaufbereitung steigen.

6.3.2.5 Einfluss der Verunreinigung in verbrauchten Katalysatoren auf die Wiederaufbereitung

Verbrauchte Katalysatoren können verschiedene Verunreinigungen enthalten, die die Wiederaufbereitung erschweren. Sie müssen dann durch eine Vorbehandlung beseitigt werden. Zu diesen Verunreinigungen gehören Feuchtigkeit und Koks an den Katalysatoren. Andere Verunreinigungen erfordern spezielle Behandlungsmethoden, wie P, As und S. Weitere Verunreinigungen lassen sich aber auch durch eine Vorbehandlung nicht entfernen und erfordern spezielle Wiederaufbereitungsverfahren, wie z.B. die schwer zu trennenden Metalle Sn, Pb und Cu.

Durch die Verunreinigungen können die Wiederaufbereitungskosten erheblich steigen, so dass die untere Grenze des Metallgehalts für eine wirtschaftliche Wiederaufbereitung nach oben verschoben wird.

6.3.2.6 Einfluss der anfallenden Menge des verbrauchten Katalysators auf die Wiederaufbereitung

Je größer die anfallende Katalysatormenge ein und derselbe Art ist, desto wirtschaftlicher ist es, den Katalysator wieder aufzubereiten. Dies ist vor allem bei periodisch anfallenden Katalysatoren der Fall. Dadurch können spezielle Anlagen zur Verfügung gestellt werden. Das beste Beispiel dafür bieten die Katalysatoren des Hydrotreating, die überwiegend wieder aufbereitet werden. Sie fallen in größeren Mengen an und sind oft einheitlich in ihrer Zusammensetzung.

Sind die anfallenden Mengen eines bestimmten Katalysator gering, so gilt dies als ein Nachteil. Der verbrauchte Katalysator kann eventuell nicht mit anderen verbrauchten Katalysatoren oder mit anderen für das Recycling vorgesehen Werkstoffen vermischt werden. In diesem Fall muss die Katalysatormenge mindestens der Menge einer Charge entsprechen, oder sie muss deponiert werden, bis genügend ähnliche Werkstoffe für die Wiederaufbereitung angesammelt werden. Als Beispiel seien hier die Eisenkatalysatoren genannt. Wiederaufbereitungsunternehmen verlangen bei Eisenkatalysatoren wegen des geringen Werts des verbrauchten Katalysators und der vorbereitenden Maßnahmen in der Regel eine Mindestabnahmemenge, die meistens bei 20 t liegt.

Auch der Entwicklungsstand des Recycling des jeweiligen Metalls hat einen Einfluss auf die Wiederaufbereitung eines Katalysators. Bei größerer Recycling-Menge und -Rate eines bestimmten Metalls stehen ausgereifte Techniken zur Verfügung. Außerdem kann man den Nichtedelmetallkatalysator konventionellen Recycling-Prozessen zuführen, wenn dies die Zusammensetzung zulässt. Zu erwähnen sind hier Kupfer und Nickel, die eine entwickelte Recycling-Wirtschaft aufweisen.

6.3.2.7 Stand der Wiederaufbereitung von Nichtedelmetallkatalysatoren

Der Stand der Wiederaufbereitung wird heute durch mehrere Faktoren bestimmt, die sich teilweise gegenseitig beeinflussen:

1. Metallpreise: Die sinkenden Preise der Nichtedelmetalle in den letzten Jahren geben der Wiederaufbereitung keinen neuen Auftrieb.
2. Umweltaspekte: Die Verknappung der Deponieplätze und die steigenden Deponiekosten in den letzten Jahren machen die Wiederaufbereitung attraktiver. Hinzu kommt die Verschärfung der Umweltgesetze, die eine Verwertung der Katalysatoren bei wirtschaftlicher Zumutbarkeit verlangen.
3. Effektivere Technologien: Gute Fortschritte wurden in der Wiederaufbereitungstechnik gemacht. Zusammen mit einer Reihe von inzwischen verbesserten und optimierten Technologien stehen neuere Verfahren zur Verfügung, die in der Lage sind, auch Metalle mit geringeren Gehalten und heterogener Zusammensetzung wiederzugewinnen.
4. Katalysatorwiederaufbereitungs-Wirtschaft: Eine gut entwickelte und effektiv arbeitende Katalysatorwiederaufbereitungs-Wirtschaft bietet eine Reihe von Diensten an, die von dem Transport des Katalysators bis zur Aufbereitung und Entsorgung der Reststoffe reicht.

Die genannten Faktoren führen dazu, dass der Stand der Wiederaufbereitung von Nichtedelmetallen von einem Katalysator zum anderen sehr unterschiedlich ist. Er ist aber auch von einem Unternehmen zum anderen verschieden. Da in vielen Fällen die Wiederaufbereitung die Kosten nicht deckt, hängt es davon ab, ob der Anlagenbetreiber die zusätzlichen Kosten auf sich nehmen will. Der Zeitpunkt der Betrachtung spielt dabei eine wichtige Rolle, da die Metallpreise fluktuieren.

Es sollen im Folgenden einige Beispiele im Zusammenhang mit den Prozessen genannt werden, um einen Eindruck vom Stand der Wiederaufbereitung zu vermitteln:

- Die Vanadumpentoxid-Katalysatoren aus der Schwefelsäure-Herstellung werden in der Regel nicht wieder aufbereitet, da der Vanadium-Gehalt in dem verbrauchten Katalysator mit 2 bis 3 Gew.-% - gegenüber 4 bis 9 Gew.-%- beim neuen Katalysator relativ gering ist. Außerdem ist er durch saure Bestandteile und eventuell Arsen verunreinigt ist (siehe auch [51]). Jedoch wird aus der Wiederaufbereitungswirtschaft darüber berichtet, dass diese Katalysatoren unter Umständen wieder aufbereitet werden. Der verbrauchte Katalysator wird vor der Aufbringung auf Deponien in einen Zement- oder Glasmantel abgekapselt, um ein Auslaugen der Schwermetalle zu vermeiden.
- Verbrauchte Vanadumpentoxid-Katalysatoren aus der Maleinsäureanhydrid- und Phthalsäureanhydrid-Herstellung werden regelmäßig wieder aufbereitet. Sie weisen einen höheren Metallgehalt auf [51].
- Wolfram-Katalysatoren werden nur teilweise wieder aufbereitet. In den meisten Fällen ist der Metallgehalt nicht ausreichend, um die Kosten zu decken.
- Die Eisenoxid-Katalysatoren aus der Ammoniak-Synthese werden in der Regel im Hochofen wieder aufbereitet, da der Metallgehalt hoch ist (siehe z.B. [36]). Ähnliches gilt für andere Eisen-Katalysatoren mit Metallgehalten über 30%, wie Eisenoxid-Katalysatoren.
- Eisenhydroxid-Katalysatoren für die Entschwefelung von Erdgas werden in der Regel im Hochofen wieder aufbereitet.

- Eisenoxid-Katalysatoren zur Herstellung von Styrol werden wegen des hohen Metallgehalts in der Regel im Hochofen wieder aufbereitet.
- Die Nichtedelmetallkatalysatoren der SCR-Prozesse (überwiegend V-, W- und Mo-Katalysatoren) werden bis heute wegen der größeren Verunreinigungen in den verbrauchten Katalysatoren und den relativ geringen Mengen an Metallen kaum wieder aufbereitet.
- Die Katalysatoren des Hydrotreating und Hydrocracking in der Erdölverarbeitung (aktive Komponenten: Mo, Co, Ni und W) werden in der Regel wieder aufbereitet. Sie fallen in größeren Mengen in einheitlicher Zusammensetzung an. Außerdem sind die Metallgehalte relativ hoch. In vielen Fällen werden sie von den Katalysatorherstellern zurückgenommen.
- Ni-Katalysatoren aus der Hydrierung von Speiseölen werden wieder aufbereitet. Sie enthalten in der Regel mehr als 10% Metallgehalt (siehe z.B. [175]).
- Ni-Katalysatoren für die Umwandlung von Aldehyden in Alkohole werden wieder aufbereitet.
- Raney-Ni-Katalysatoren werden grundsätzlich wieder aufbereitet. Folgende Prozesse sind davon betroffen: Herstellung von Hexamethyldiamin aus 1,6-Hexandiol, Herstellung von D-Sorbit aus Glucose, Herstellung von Cyclohexan aus Benzol, Herstellung von 1,4-Butandiol aus Formaldehyd und Acetylen sowie Herstellung von Toluylendiisocyanat aus Toluol.
- Die Ni-Katalysatoren für die Herstellung von Synthesegas (Primärreformer, Sekundärreformer, Methanisierungsstufe) werden in der Regel wieder aufbereitet.
- Die Ni-Katalysatoren zur Herstellung von Anilin aus Nitrobenzol werden wieder aufbereitet.
- Kupferchlorid-Katalysatoren aus der Oxychlorierung und der Herstellung von Tetrachlorethylen werden wegen der größeren Verunreinigungen, vor allem an Chlorverbindungen, oft nicht wieder aufbereitet. Kupferchlorid-Lösungen werden nur teilweise in Kupfersulfat und Salzsäure umgesetzt.
- Cu-Zn-Katalysatoren für die Methanol-Synthese werden wieder aufbereitet, da sie einen höheren Metallgehalt aufweisen.
- Cu-Zn-Katalysatoren für die CO-Niedertemperaturkonvertierung werden oft wieder aufbereitet (siehe z.B. [36]).
- Zn-Katalysatoren zur Herstellung von Caprolactam aus Cyclohexan, zur Herstellung von Methanol, zur Entschwefelung von Erdgas und zur Herstellung von Methylethylketon aus sec.-Butanol werden wieder aufbereitet, da Zn mit geringerem Aufwand zurückgewonnen werden kann.

Aus dieser Darstellung kann man folgende Schlussfolgerungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Katalysatoren ziehen:

- Co-Katalysatoren werden in der Regel wieder aufbereitet.
- Cu-Katalysatoren werden überwiegend wieder aufbereitet.

- Cu-Cr-Katalysatoren werden in vielen Fällen wegen der schwierigen Trennung nicht wieder aufbereitet.
- Fe-Katalysatoren werden bei hohen Metallgehalten (über 30%) wieder aufbereitet.
- Mo-Katalysatoren werden nur teilweise wieder aufbereitet.
- Ni-Katalysatoren werden überwiegend wieder aufbereitet.
- V-Katalysatoren werden nur teilweise wieder aufbereitet.
- Von den Seltenerdmetallen wird nur Lanthan zurückgewonnen.
- W-Katalysatoren werden nur teilweise wieder aufbereitet.
- Zn-Katalysatoren werden in der Regel wieder aufbereitet.

Aus der Wiederaufbereitungswirtschaft wird berichtet, dass mehrere tausend Tonnen von Nichtedelmetallkatalysatoren pro Jahr in deutschen und österreichischen Unternehmen aufbereitet werden.

Ansätze für die Rücknahme der verbrauchten Katalysatoren zum Zwecke der Wiederaufbereitung sind auch bei bestimmten Nichtedelmetallkatalysatoren zu beobachten (siehe [162]).

Die "European Catalysts Manufacturers Association" beschreibt in einem Leitfaden die Möglichkeiten des Verbleibs von verbrauchten Katalysatoren [119]. Die Hinweise gelten vor allem für Nichtedelmetallkatalysatoren.

6.3.3 Verbleib von Zeolithen und Säure-Basen-Katalysatoren

Verbrauchte Zeolithe aus dem katalytischen Cracken werden in-situ regeneriert, bis sie irreversibel deaktiv sind. Eine Wiederaufbereitung ist nicht gebräuchlich, da in vielen Fällen die Poren verstopft sind. Außerdem ist ihr Wert im Vergleich zu den Metallkatalysatoren gering. Eine Wiederaufbereitung von Zeolith-Katalysatoren wird nur praktiziert, wenn sie in größeren Mengen mit Edelmetallen dotiert sind. In diesem Falle werden sie analog zur Aufbereitung von Edelmetallkatalysatoren behandelt.

Ein Teil der verbrauchten Zeolithe wird in eigenen Anlagen für andere Einsatzstoffe bzw. unter moderaten Betriebsbedingungen eingesetzt. Ein weiterer Teil wird für ähnliche Zwecke an Fremdverbraucher verkauft.

Zu den Zeolith-Katalysatoren werden in vielen Fällen Metalle im ppm-Bereich (bis 10 000 ppm) zugesetzt. Die Metallverunreinigungen durch den Prozess können jedoch beim katalytischen Cracken höher liegen. Beispiele für die Mengen einiger Metalle aus dem Erdöl in den verbrauchten Zeolithen des katalytischen Crackens werden in Tabelle 78 dargestellt (siehe auch [76]).

Tabelle 78: Metallverunreinigungen aus dem Rohöl in den verbrauchten Zeolith-Katalysatoren [161]

Metall	Menge [Gew.-%]
Ni	0,021 – 1,400
V	0,031 – 0,700
Cr	0,0005 – 0,0678
Ti	0,0171 – 1,250

Zeolithe, die mit Schwermetallen stark belastet sind, eignen sich nicht für die oben genannten Anwendungen. Die obere Grenze hierfür liegt bei 2200 ppm. Die CEFIC hat diesen Anteil für 1990 mit 5% geschätzt [38].

In Deutschland werden die Zeolith-Katalysatoren aus dem katalytischen Kracken in vielen Fällen durch den Katalysatorhersteller zurückgenommen und entsorgt.

Man hat in den letzten Jahren nach Verwertungsmöglichkeiten für die verbrauchten Zeolithe gesucht, um das Deponieren von relativ großen Mengen zu vermeiden. In den 80er und 90er Jahren wurden wesentliche Teile der Zeolith-Katalysatoren aus deutschen Erdölraffinerien im Straßen- und Dammbau verwendet. Heute wird der größte Teil der verbrauchten Zeolithe in Zementwerken verbrannt. Die in deutschen Zementwerken verbrannte Menge wird auf 3 000 t/a geschätzt. Der Rest wird in anderen EU-Ländern analog verwertet. Die hohen Temperaturen sorgen dafür, dass die Verunreinigungen verbrannt werden. Die Schwermetalle in den Zeolithen werden im Klinker eingebunden. In der Zementindustrie ist der Einsatz von Zeolithen möglich, da Aluminiumsilikate im Klinker gebraucht werden. Allerdings müssen die Anforderungen an die Zusammensetzung des Klinkers erfüllt werden. 1-2% Zeolithe und ähnliche Zusatzstoffe können zugegeben werden (vgl. auch [64], [38]). In einer internen Studie der wichtigsten Zeolith-Hersteller in Europa wurden die Umweltaspekte der Verbrennung von Zeolithen in Zementwerken untersucht. Die Studie zeigt, dass die in den Zeolithen vorhandenen Schwermetalle im Klinker eingebunden und aus dem Zement nicht ausgewaschen werden.

Die Verwendung von Zeolithen in der Zementindustrie wird auch in den USA [161] und Japan praktiziert [79]. In den USA werden jährlich ca. 60 000 t auf diese Weise verwertet. Dies entspricht ca. einem Viertel des Gesamtverbrauchs. Die Kosten liegen bei 200 US \$ pro Tonne [153]. Der Gehalt von Ni und Mo darf 0,3% nicht übersteigen. Sie werden teilweise mit Al_2O_3 -Trägermaterial vermischt.

Weitere Möglichkeiten der Verwertung von verbrauchten Zeolithen werden diskutiert bzw. realisiert:

- Zeolithe werden auch als Zusatzstoffe für den Straßenbau verwendet. Untersuchungen hierzu wurden Ende der 80er Jahre durchgeführt [38].
- Es wurde vorgeschlagen, dass Zeolith-Katalysatoren nach einer Reinigung als Adsorbens verwendet werden.
- Die Verwertung von verbrauchten Zeolith-Katalysatoren in der Herstellung von Ziegeln wurde vorgeschlagen und auf seine Eignung in Deutschland untersucht [38]. Konkrete Anwendungen sind nicht bekannt geworden.
- Bestrebungen sind im Gange, die aus dem Erdöl stammenden Schwermetalle aus den Zeolithen zu entfernen, um bei der Suche nach weiteren Verwertungsmöglichkeiten frei zu sein [161].

6.3.4 Verbleib der Mineralsäurekatalysatoren

Wie in Kap. 5.1.1 erwähnt, stellen die Mineralsäurekatalysatoren mengenmäßig den größten Anteil der Katalysatoren dar und werden hauptsächlich in Raffinerieprozessen eingesetzt. Die wichtigsten Säurekatalysatoren sind: H_2SO_4 , H_2PO_4 und HF.

Die verbrauchten Mineralsäuren sind stark verunreinigt. Jedoch ist dies kein typisches Katalysatorproblem, da in der chemischen Industrie größere Mengen Abfallsäuren mit verschiedenem Grad der Verunreinigung anfallen. Auch können die Abfallsäuren aus der chemischen Industrie, analog zu den Mineralsäurekatalysatoren, Schwermetalle enthalten. Die verbrauchten Mineralsäurekatalysatoren werden daher genauso wie die Abfallsäure aufgearbeitet (siehe Kap. 7.2.2).

Rückstände aus der Regenerierung, die Schwermetalle enthalten können, werden deponiert. Eine Rückgewinnung der Schwermetalle ist wegen ihres geringen Anteils und der heterogenen Zusammensetzung nicht wirtschaftlich und wird nicht praktiziert.

In größeren Erdölraffinerien geht der Trend dahin, die Schwefelsäure vor Ort zu regenerieren bzw. aufzuarbeiten. Dadurch vermeidet man den Transport der Mineralsäure und kann damit das Risikopotenzial reduzieren. Bei HF ist die Menge viel kleiner jedoch sind die Sicherheitsmaßnahmen für den Transport wesentlich aufwendiger.

Früher war es üblich, die verbrauchten Mineralsäuren zu neutralisieren und zu beseitigen. Dies ist heute auf Grund der Änderung Umweltgesetze und der steigenden Deponiekosten kaum noch möglich. Auch andere Lösungen wie die Verwendung von Schwefelsäure bei der Herstellung von Düngemitteln, die früher in den USA praktiziert wurde, werden heute aus gesundheitlichen Gründen nicht mehr verwirklicht.

Ein spezielles Problem der Verwendung von HF in Alkylierungsprozessen ist die Entfernung von Fluoriden aus dem Produkt. Dies wird meistens mit Aktiv-Aluminiumoxid gemacht. Dabei bildet sich ein Gemisch aus AlF_3 und Al_2O_3 . Da beide keine toxischen Feststoffe sind, werden sie deponiert. In den USA wird von ihrer Verwendung in der Aluminium-Herstellung berichtet (siehe [61]).

6.4 Konkurrenzsituation zwischen Wiederaufbereitung, Verwertung und Beseitigung

Entscheidend für die Konkurrenzsituation zwischen den verschiedenen Möglichkeiten des Verbleibs von Katalysatoren sind die wirtschaftlichen Kriterien. Die gesetzlichen Regelungen stellen dabei die Rahmenbedingungen dar.

Zunächst konkurriert die Regenerierung mit dem Austausch des Katalysators, wenn der Katalysator reversibel deaktiv ist. Allerdings ist hier noch zu berücksichtigen, dass regenerierte Katalysatoren nicht immer die gleiche Aktivität aufweisen wie neue. In den meisten Fällen erlangt der regenerierte Katalysator 50 bis 90% der Aktivität des neuen Katalysators. Die Regenerierungskosten können in der Erdölverarbeitung je nach Katalysator zwischen 1 225 und 3 600 US \$ pro Tonne liegen [153]. Ähnliche Zahlen gelten auch für die chemische Industrie. Ein neuer Nichtedelmetallkatalysator ist wesentlich teurer und kann zwischen 5 000 und 15 000 US \$ pro Tonne kosten. Eine solche Entscheidung hängt damit von der Regenerierbarkeit des Katalysators, der Aktivität nach der Regenerierung und den Regenerierungskosten ab.

Die Wiederaufbereitung von Edelmetallkatalysatoren ist konkurrenzlos, obwohl die Wiederaufbereitung 2 900 bis 6 000 US \$ pro Tonne kosten kann.

Die Wiederaufbereitung von Nichtedelmetallkatalysatoren kann für westeuropäische Verhältnisse zwischen 500 und 1000 US \$ liegen [162]. Nimmt man die obere Grenze und ein Metallgehalt von 20% an, wäre eine Wiederaufbereitung bei einem Metallpreis von 5 000 US \$ pro Tonne attraktiv.

Die Beseitigung ist wesentlich billiger. Die Deponiekosten liegen heute in Deutschland je nach Art der Deponie zwischen 200 und 600 DM. Die Kosten für die Beseitigung von Verunreinigungen bzw. zur Vorbereitung für die Deponie, wie z.B. Neutralisation, Abkapselung usw., sind darin nicht enthalten. Diese Kosten können zwei- bis dreimal höher als die Deponiekosten sein. Damit können die Beseitigungskosten für verbrauchte Katalysatoren zwischen 600 und 2 000 DM liegen.

Die Deponiekosten und die Anforderungen an den deponierten Abfall sind von einem Land zum anderen sehr unterschiedlich. Cliffort gibt für Deponiekosten in den USA 1996 50 bis 350 US \$ pro Tonne und für die Verbrennung von Zeolithen in Zementwerken 100 bis 200 US \$ pro Tonne an. Die heutigen Preise für die USA dürften nach der Änderung der gesetzlichen Regelungen für den Umgang mit verbrauchten Katalysatoren höher liegen. Außerdem berücksichtigen sie nicht das Risiko der Haftung bei zukünftigen Umweltschäden, die der Abfallerzeuger trägt (siehe Kap. 6.5). In Europa liegen die Deponiekosten höher als in den USA.

Es ist daher zu erwarten, dass die Kostenschere zwischen Wiederaufbereitung bzw. Wiederverwendung auf der einen Seite und der Beseitigung auf der anderen Seite kleiner wird.

In anderen Wirtschaftsregionen ist die Entwicklung ähnlich. Omori und Kuroda [79] berichteten über den Stand des Recycling in Japan im Jahre 1992. Danach wurden 40% der anfallenden Katalysatoren recycelt. Von den Edelmetallen sind es 80%, von den Seltenerdmetallen 50% und von den restlichen 30%.

Die Integration von Umweltzielen in das Gesamtzielsystem eines Unternehmens könnte dazu führen, dass mehr Metallkatalysatoren wieder aufbereitet werden. Diese könnten in Teilziele gebrochen werden, die sich beispielsweise auf einzelne Katalysatoren beziehen. Bei einer Gegenüberstellung von Wiederaufbereitung und Beseitigung, beinhaltet die Beseitigung dann nicht nur die Deponiekosten, sondern auch den Verlust des Katalysatormaterials aus dem Wirtschaftskreislauf und die Risiken der Umweltbelastung. Die Alternative „Wiederaufbereitung“ beinhaltet die Kosten und die damit verbundenen Umweltbelastungen, wie Abfälle, Abwässer, Emissionen, Energieverbrauch usw.

6.5 Stand der gesetzlichen Rahmenbedingungen hinsichtlich des Verbleibs von Katalysatoren

Die gesetzlichen Regelungen in Deutschland (vor allem das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz) verlangen die Verringerung der Umweltauswirkungen und stellen eine Handlungshierarchie für den Umgang mit Abfällen und Reststoffen auf: Vermeidung, Verwertung und Beseitigung. Dies gilt auch für die Handhabung von Katalysatoren. Zusätzlich verlangt die Richtlinie 96/61/EG vom 24. September 1996 zur integrierten Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung eine ganzheitliche Betrachtungsweise, um das Verlagern von Umweltbelastungen von einem Medium ins andere zu vermeiden. Diese Richtlinie bildet ebenfalls eine Grundlage für die Kreislaufführung von Katalysatoren.

Die Verwertungspflicht besteht, wenn die Verwertung technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar ist. Die Verwertung muss also durchgeführt werden, wenn die Verwertungskosten in „zumutbarer Weise“ die der Beseitigung überschreiten.

Nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz liegt die Verantwortung für die Verwertung und die Beseitigung der gebrauchten Katalysatoren bei dem Chemieunternehmen. Es ist für die Einhaltung der Handlungshierarchie verantwortlich und kann seine Verantwortung nicht an ein Entsorgungsunternehmen abgeben. Daher muss sich das Chemieunternehmen für die Verwertung oder Beseitigung entscheiden. „Der Abfallerzeuger hat den Nachweis über die Zulässigkeit der vorgesehenen Entsorgung besonders überwachungsbedürftiger Abfälle durch einen Entsorgungsnachweis zu führen“ (Verordnung über Verwertungs- und Beseitigungsnachweise, Nachweisverordnung – NachwV, vom 10. September 1996). Entscheidet er sich für die Beseitigung, müssen die Überwachungsbehörden nachweisen, dass die Verwertung umweltfreundlicher ist.

Nach der TA Abfall vom 12. März 1991 werden Katalysatoren der Gruppe „Abfälle aus Umwandlungs- und Syntheseprozessen“ zugeordnet und mit der Nummer 595 versehen. Sie werden außerdem im Katalog der besonders überwachungsbedürftigen Abfälle mit der Nummer 59507 aufgeführt. Nach §41 des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes vom Oktober 1996 sind besonders überwachungsbedürftige Abfälle diejenigen Abfälle, „die nach Art, Beschaffenheit oder Menge in besonderem Maße gesundheits-, luft- oder wassergefährdend, explosibel oder brennbar sind oder Erreger übertragbarer Krankheiten enthalten oder hervorbringen können“. Sie unterliegen zusätzlichen Anforderungen. Dabei unterscheidet das Gesetz zwischen besonders überwachungsbedürftigen Abfällen zur Verwertung und besonders überwachungsbedürftigen Abfällen zur Beseitigung. Besonders überwachungsbedürftige Abfälle werden in der „Verordnung zur Bestimmung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen“ vom 10. September 1996 mit Hilfe eines sechsstelligen Abfallschlüssels gekennzeichnet.

In der „Verordnung zur Einführung des Europäischen Abfallkatalogs EAK-Verordnung - AKV vom 13. September 1996“ wurde der Europäische Abfallkatalog zur alleinigen Grundlage für die Kennzeichnung von Abfällen nach einer Übergangsfrist bis zum 31.12.1998 erklärt. Diese werden in der „Anlage: Verzeichnis der überwachungsbedürftigen Abfälle zur Verwertung“ zur „Bestimmungsverordnung überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung - BestüVAbfV vom 10. September 1996“ aufgeführt. Danach werden folgende Arten von Katalysatoren als „überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung“ genannt:

- verbrauchte Katalysatoren der Ölraffination, Erdgasreinigung und Kohlepyrolyse,
- Abfälle aus der Herstellung, Anwendung und Regeneration von Katalysatoren,
- verbrauchte Katalysatoren aus Prozessen zur Herstellung von organischen Grundchemikalien, von Kunststoffen, synthetischen Gummi- und Kunstfasern, von organischen Farbstoffen und Pigmenten, von organischen Pestiziden, von Pharmazeutika, von Fetten, Schmiermitteln, Seifen, Waschmitteln, Desinfektionsmitteln und Körperpflegemitteln und von Feinchemikalien sowie
- verbrauchte Katalysatoren, z. B. aus der NO_x-Wäsche.

Die Abgrenzung zwischen Verwertung und Beseitigung ist in vielen Fällen nicht einfach (siehe hier z.B. [146]). Im Falle der verbrauchten Katalysatoren gilt dies z.B. für die Unterbringung von verbrauchten Katalysatoren im Bergversatz und die Verbrennung von Zeolithen in Zementwerken (siehe auch Kap. 6.2.3).

Die Vermeidung des Verlagerns von Umweltbelastungen von einem Medium in ein anderes nach Richtlinie 96/61/EG verlangt, dass jeder einzelne Fall überprüft werden muss. Mit den Wiederaufbereitungsverfahren entstehen fast immer wieder Emissionen, belastete Abwässer und Rückstände. Sie können teilweise mit konventionellen Verfahren vermieden oder verringert werden. Ein bilanzieller Vergleich der alternativen Verfahren ist gegebenenfalls notwendig.

Im Inland gelten die verschiedenen Richtlinien und Verordnungen zum Transport von Gefahr- gut. Für den Transport von Abfällen aus der EU und innerhalb der EU gilt die EG-Verord- nung 259/93 und ihre Änderungen. Sie gilt auch für verbrauchte Katalysatoren und legt den grenzüberschreitenden Transport fest. Danach werden Genehmigungen von allen betroffenen Ländern für den Transport und die Aufbringung auf Deponien benötigt. Lehnt das importie- rende Land die Annahme der Abfälle ab, muss das exportierende Land sie zurücknehmen. Außerdem sind Transporte von Abfällen in und aus Ländern, die das Baseler Abkommen vom 22.3.1989 zur Regelung des Abfallexports nicht unterzeichnet haben, untersagt.

Für den Transport von verbrauchten Katalysatoren über Landesgrenzen hinweg ist auch der Beschluss des OECD-Rates Nr. C(92)39 vom 30.3.1992 von Bedeutung. Danach werden die Abfälle, die grenzüberschreitend transportiert werden sollen, in drei Kategorien unterteilt: grün, gelb und rot. Die grüne Liste enthält Abfälle, die normalen Kontrollen unterliegen. Die gelbe Liste enthält Abfälle die Gefahrstoffe enthalten oder Eigenschaften von Gefahrstoffen aufweisen. Eine Anmeldung des Transports ist notwendig. Der Transport kann nur dann erfol- gen, wenn innerhalb von 30 Tagen kein Widerspruch seitens der zuständigen Behörden vor- liegt. Die rote Liste enthält Abfälle, die die gleichen Eigenschaften wie die der gelben Liste aufweisen. Eine Anmeldung des Transportes ist auch hier notwendig. Zusätzlich müssen jedoch schriftliche Einwilligungen von allen betroffenen Behörden vorliegen.

Zur grünen Liste gehören die verbrauchten Katalysatoren aus dem katalytischen Kracken (GC 050), die Edelmetallkatalysatoren mit Metallen der Platin-Gruppe sowie Au und Ag, die Nichtedelmetallkatalysatoren der Übergangsmetalle, wie z.B. Ni, Cu, Co, und schließlich die Seltenerdmetalle, vor allem La (GC 060). [162] (vgl. auch [54]).

Innerhalb der EU sind verschiedene gesetzliche Regelungen für die Entsorgung von Abfällen vorhanden. Dies führt zu verschiedenen Kosten der Beseitigung auch von verbrauchten Kata- lysatoren und zum Export in die "billigeren" Ländern, d.h. in die Länder mit weniger scharfen gesetzlichen Regelungen.

7 Verfahren der Regenerierung und Wiederaufbereitung von Katalysatoren

7.1 Verfahren der Regenerierung von Katalysatoren

Regenerierung eines Katalysators heißt die Wiedererlangung seiner Aktivität durch physikalische oder chemische Behandlung. Der Begriff Regenerierung wird im Sinne der Reaktivierung verwendet. Dies ist nur für reversibel deaktivierte Katalysatoren möglich. Dabei ist die Regenerierung nur für eine begrenzte Anzahl von Katalysatoren möglich. Nach einer Anzahl von Zyklen wird der Katalysator irreversibel deaktiviert und kann nicht mehr in seiner alten Form regeneriert werden. (siehe Kap. 6).

Das Regenerieren von Katalysatoren führt nicht immer zu der ursprünglichen Aktivität. Man nimmt dies in Kauf, um die Kosten zu reduzieren. Als Richtwert für das Raffineriewesen gilt, dass Katalysatoren mehr als 75% ihrer Aktivität zurückerlangen sollen [92].

Die für viele metallische Katalysatoren notwendige Reduktion bzw. Sulfidierung fällt nicht unter diesen Begriff, da sie unerlässlich sind, um einen Teil der Katalysatoren vor dem Einsatz zu aktivieren.

Die homogenen Katalysatoren werden in vielen Fällen von den Produkten abgetrennt und regeneriert, wenn die Aktivität des abgetrennten Katalysators nicht mehr ausreichend ist. Für die Regenerierung verwendet man oft chemische oder kombinierte chemisch-physikalische Verfahren. Beispiele hierzu sind die Regenerierung der Rh-Katalysatoren in der Oxo-Synthese.

Auch hat sich die Regenerierung von heterogenen Katalysatoren, vor allem in Prozessen der Erdölverarbeitung, durchgesetzt. Hauptsächlich werden Koks, Kohlenwasserstoffe und Schwefel von den Katalysatoren entfernt. In erster Linie handelt es sich um Ni-Mo-, Co-Mo-Katalysatoren sowie Pt-, und Pd-Katalysatoren. Katalysatoren, bei denen die Poren mit Metallen verstopft sind, können nicht regeneriert werden. Auch eine höhere Belastung der Katalysatoren durch Katalysatorgifte wäre ein Grund von einer Regenerierung abzusehen. Bei Katalysatoren der Erdölverarbeitung liegen die Grenzen bei 2% für Arsen-, Blei-, Vanadium- oder Silizium-Verbindungen [164]. Zur Regenerierung gehören auch die Bestrebungen, die Disper-sion des Metalls auf dem Trägermaterial durch spezielle Verfahren wieder herzustellen (siehe hierzu z.B. [160]).

Eine Anzahl von Verfahren wurden für die Regenerierung entwickelt, die folgendermaßen eingeteilt werden können:

1. In-situ-Regenerierung,
2. kontinuierliche Regenerierung in einer dem Prozess angeschlossenen Regenerierungsstufe und
3. Ex-situ-Regenerierung.

Diese Verfahren werden in den nächsten Unterkapiteln behandelt.

7.1.1 In-situ-Regenerierung

Die In-situ-Regenerierung umfasst alle kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren, bei denen der Katalysator in der katalytischen Prozessstufe selbst regeneriert wird. Sie eignen sich gut für Festbettreaktoren. Man unterscheidet dabei drei Verfahrensvarianten:

1. Kontinuierliche Regenerierung: Mit den Einsatzstoffen werden kontinuierlich die für die Regenerierung notwendigen Stoffe eingeführt. Ein Beispiel hierzu ist die Regenerierung des Pt/Al₂O₃-Katalysator im katalytischen Reforming durch Verbrennung des Kokes und Oxychlorierung nach dem CCR-Verfahren von UOP [109], [59]. Wasserdampf und chlorierte Kohlenwasserstoffe werden kontinuierlich in kleinen Mengen zugegeben, um den Katalysatorträger, das Aluminiumoxid, parziell zu chlorieren. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit des Katalysators gesteigert. Ein zweites Beispiel ist die Zugabe von kleineren Mengen Sauerstoff zu dem Einsatzstrom beim katalytischen Cracken, um während des Betriebes den Koks zu verbrennen [47].
2. Semiregenerative Verfahren: Die Anlage wird außer Betrieb genommen und der Katalysator in-situ regeneriert. Ein Beispiel hierzu ist die Verbrennung von Koks und die Wiederherstellung der Dispersion der metallischen Phase durch Zugabe von Sauerstoff bei hohen Temperaturen. Dieses Verfahren wird ebenfalls beim katalytischen Reforming von UOP eingesetzt, von dem weltweit 600 Anlagen lizenziert wurden [109]. Der Zyklus für die Regenerierung beträgt beispielsweise beim katalytischen Reforming ein Jahr. Nach sieben Zyklen wird der Katalysator ausgetauscht [78]. Dieses Verfahren wird auch in anderen Prozessen eingesetzt, z.B. für die Regenerierung eines aciden Katalysators zur Herstellung von n-Buten aus i-Buten [83].
3. Zyklische Verfahren: Bei diesen Verfahren müssen mindestens zwei Festbettreaktoren parallel geschaltet sein. Ein Reaktor kann in situ regeneriert werden, während die anderen in Betrieb bleiben. Das Verfahren wird oft zur Verbrennung von Koks auf Edelmetall- und Oxidkatalysatoren durch Zugabe von Sauerstoff bei höheren Temperaturen verwendet.

Die In-situ-Regenerierung wird oft für das katalytische Reforming im Festbett eingesetzt, da der Katalysator kaum durch Schwefel verunreinigt ist, so dass keine Emissionen durch die Regenerierung entstehen. In Deutschland werden Festbett-Reforming-Prozesse kaum noch eingesetzt.

7.1.2 Kontinuierliche Regenerierung im Prozess

Die kontinuierliche Regenerierung im Prozess erfordert einen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Austausch des Katalysators. Dieses Verfahren ist für Wirbelschicht-, Suspensions-, Blasensäurereaktoren usw. geeignet, aber nicht für Festbettreaktoren.

Nach diesem Verfahren wird ein Teil des Katalysators kontinuierlich oder in bestimmten Abständen diskontinuierlich ausgeschleust und durch neue Katalysatorteile ersetzt. Die ausgeschleusten Katalysatorteile werden außerhalb der katalytischen Prozessstufe, jedoch im Prozess, regeneriert und in die katalytische Prozessstufen zurückgeführt.

Die Regenerierung des Zeolith-Katalysators des katalytischen Crackens basiert auf diesem Prinzip. Der Katalysator wird abgezogen. Der im Reaktor entstehende Abrieb wird abgetrennt und aus dem Prozess ausgebracht. Das Koks wird dann in der Regenerierungsstufe verbrannt, und der regenerierte Katalysator wird in den Reaktor zurückgeführt. Diese Vorgehensweise wird durch die Konstruktion des Reaktors begünstigt. Problematisch sind die Schwermetalle aus dem Erdöl, die eventuell den Katalysator bei der Regenerierung schädigen können.

Bei diesem Verfahren ist es nicht gewährleistet, dass nur die deaktivierten Katalysatorteilchen ausgetragen werden. Viel mehr werden Katalysatorteilchen unabhängig von ihrer Verweilzeit im Reaktor ausgeschleust. Ein neueres Verfahren versucht beim katalytischen Cracken, die-

sen Nachteil zu vermeiden, indem die Katalysatorteilchen magnetisch aussortiert werden, die länger im Reaktor verblieben sind. Dies ist möglich durch die Eisenmetalle im Erdöl, die an den Katalysatorteilchen haften bleiben (siehe hierzu [96]).

7.1.3 Ex-situ-Regenerierung

Die Ex-situ-Regenerierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beim diskontinuierlichen Verfahren wird der Katalysator nach Abschalten der Anlage vollständig ausgetauscht und ex-situ regeneriert. Das Verfahren eignet sich besonders gut für Festbettreaktoren. Beim kontinuierlichen Verfahren wird der Katalysator kontinuierlich abgezogen und anschließend ex-situ regeneriert. Eine Voraussetzung dafür ist eine fluide Form des Katalysatorbetts, wie z.B. beim Wirbelbettreaktor.

Im Rahmen der Fremdvergabe von vielen Aktivitäten in der Industrie erlebt dieses Verfahren eine Renaissance, da die Verantwortung für die Qualität des regenerierten Katalysators beim Katalysator- bzw. Regenerierungsunternehmen liegt [92]. Das Letztere kann sich Spezialapparaturen anschaffen, um viele Kunden zu bedienen. Jedoch ist diese Vorgehensweise hauptsächlich bei großen Katalysatormengen, z.B. aus der Erdölverarbeitung, günstig. Außerdem soll der Aufwand für den Transport nicht unterschätzt werden, da die meisten Katalysatoren als Gefahrgut zu betrachten sind und besondere Maßnahmen beim Transport notwendig sind. Hier ist aber eine Vorreinigung der Katalysatoren beim Chemieunternehmen möglich, wenn es sich um Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe handelt.

Dieses Verfahren dominiert in Westeuropa bei den Hydrotreating-Prozessen und dem katalytischen Reforming, da es gegenüber den In-situ-Verfahren die Vorteile des besseren Umweltschutzes und der Verwendung von spezialisierten Apparaten besitzt.

7.1.4 Stand und Probleme der Regenerierung von Katalysatoren

Die Regenerierung von Katalysatoren ist heute Stand der Technik für viele Prozesse. Beispiele hierzu sind das Hydrotreating [58], das katalytische Cracken und das katalytische Reforming. Einige Beispiele zur Art der Deaktivierung und zur Regenerierung werden in Tabelle 79 angegeben.

Tabelle 79: Einige Beispiele zur Deaktivierung von Katalysatoren

Katalytischer Prozess	Deaktivierung	Regenerierung
Katalytisches Reforming	Koks-Bildung	Verbrennung mit Sauerstoff + Oxychlorierung
Hydrotreating	Koks-Bildung	Verbrennung
Katalytisches Cracken	Koks-Bildung	Verbrennung

Die Regenerierung kann in einigen Fällen den Katalysator schädigen. Dies gilt beispielsweise, wenn Koks bei hohen Temperaturen verbrannt wird. Daher versucht man seit einigen Jahren Alternativverfahren zu entwickeln. Ein solches Verfahren ist die Verwendung von überkritischen Fluiden zur Beseitigung des Koks [84]. Dieses Verfahren arbeitet kontinuierlich. Sie wurde für die Regenerierung von Zeolithen entwickelt.

7.2 Verfahren der Wiederaufbereitung von verbrauchten Katalysatoren

Wenn die Katalysatoren nicht mehr regeneriert werden können, werden sie unter Umständen wieder aufbereitet. Verbrauchte Katalysatoren unterscheiden sich meist erheblich von ihrer ursprünglichen Zusammensetzung. Ein Beispiel hierzu sind die V_2O_5 -Katalysatoren für die Herstellung von Schwefelsäure, die folgende Abweichungen aufweisen [51]:

- Der Gehalt des Metalls wird von 10% auf 5% reduziert.
- Saure Bestandteile werden in der Größenordnung von ca. 40% freier H_2SO_4 aufgenommen. Dadurch liegt das Vanadium zum größten Teil wasserlöslich vor.
- Schadstoffe können aufgenommen werden. Als Beispiel ist die Aufnahme von Arsen bei der SO_2 -Herstellung aus Pyrit zu nennen.

Als zweites Beispiel sind hier die Hydrotreating-Katalysatoren erwähnt. Sie enthalten als verbrauchte Katalysatoren zwei bis fünf der folgenden Komponenten: Mo, V, W, Ni, Co Al_2O_3 und SiO_2 . Die verbrauchten Katalysatoren können auch 5-25 Gew.-% Kohlenstoff und Schwefel in Form von Sulfiden des Molybdäns und des Wolframs aufweisen. Dabei ist der Schwefel-Gehalt von der Erdölsorte abhängig [53].

In Tabelle 80 wird zur Veranschaulichung eine Analyse eines verbrauchten Co-Mo-Katalysators auf Aluminiumoxid-Träger für das Hydrotreating angegeben. Dabei stammen einige der Bestandteile hauptsächlich aus dem Rohöl.

Tabelle 80: Analyse eines verbrauchten Co-Mo-Katalysators auf Aluminiumoxid-Träger aus dem Hydrotreating [53]

Element	Verunreinigung [Gew.-%]
Al	35
Mo	8,8
Co	3,2
V	1,2
Si	0,5
Ni	0,3
Fe	0,21
Na	0,2
As, P, Pb, W	Jeder < 0,5

Viele Katalysatoren werden durch Eisen verunreinigt, das aus Korrosion von Behältern, Rohrleitungen und Wärmetauschern stammt. Auch andere Metalle der Werkstoffe von Apparaten und Maschinen können zu den Verunreinigungen stark beitragen.

Die Metallkatalysatoren stellen bei weitem die wichtigste Gruppe bei der Katalysatorwiederaufbereitung dar. Während die Edelmetallkatalysatoren schon immer wieder aufbereitet wurden, werden die Nichtedelmetallkatalysatoren erst seit den vierziger Jahren teilweise zurückgewonnen. Die Wiederaufbereitung von Metallen wird in Kap. 7.2.1 besprochen. Die Wiederaufbereitung von Mineralsäurekatalysatoren wird in Kap. 7.2.2 behandelt.

7.2.1 Verfahren der Wiederaufbereitung von Metallen

Ein verbrauchter Katalysator setzt sich typischerweise aus dem reinen Metall, seinen Verbindungen, meistens Oxiden, sowie Verunreinigungen, die durch den Betrieb verursacht werden, wie Kohlenwasserstoffen, Koks, Schwermetallen usw. zusammen. Bei Trägerkatalysatoren kommt das Trägermaterial hinzu, dass in den meisten Fällen das Vielfache des Metallgehalts ausmacht.

Die Verfahren für Rückgewinnung von Metallen sind sehr unterschiedlich in ihrer Entwicklung und ihren Kosten. Beispielsweise stehen heute für Zink sehr ausgereifte Recyclingverfahren zur Verfügung (siehe z.B. [56,S.62]), da seine Eigenschaften, wie seine geringe Schmelztemperatur, seine Recyclingfähigkeit begünstigen. Metalle mit höheren Schmelztemperaturen sind wesentlich schwieriger zu recyceln.

Die angewandten Verfahren ähneln teilweise denen in der Metallurgie zur Gewinnung von Metallen aus Erzen. Daher ist es nicht selten, dass verbrauchte Katalysatoren Metallerzen zugegeben werden. Aber auch andere Verfahren werden angewandt. Der Hauptunterschied liegt darin, dass verbrauchte Katalysatoren eine abweichende Metallkonzentration und andere Begleitstoffe aufweisen als die zugehörigen Metallerze.

Bei den metallurgischen Verfahren unterscheidet man pyrometallurgische (Trockenverfahren), hydrometallurgische (Nassverfahren) und elektrometallurgische Verfahren. Auch werden verschiedene Prinzipien miteinander kombiniert.

7.2.1.1 Pyrometallurgische Verfahren

Bei den pyrometallurgischen Verfahren werden die verbrauchten Katalysatoren durch äußere Wärmezufuhr in Form von Koks, Gas, Öl oder Elektroenergie behandelt. Ihr Nachteil liegt in den erheblichen Mengen anfallender Schlacken.

Als Beispiel hierzu wird das thermische Plasmagas-Verfahren vorgestellt. Dabei wird Plasmagas als Wärmequelle verwendet. Das Verfahren zeichnet sich durch hohe Temperaturen und eine hohe Betriebsflexibilität aus. Dieses Verfahren stammt aus dem letzten Jahrhundert, hat aber in den letzten Jahren im Zeichen des Metallrecycling wieder an Bedeutung gewonnen. Es wird nicht nur für die Rückgewinnung von Metallen aus verbrauchten Katalysatoren, sondern für verschiedene Arten von Metallschrott, wie Aluminium, Eisen und Stahl usw., eingesetzt. Sein Nachteil liegt in den relativ hohen Kosten. Trotz dieses Nachteils wird vom erfolgreichen Einsatz dieses Verfahrens zur Rückgewinnung von Nickel berichtet [42]. Dabei wird der Katalysator zum Nickel-Metall reduziert und die toxischen organischen Verbindungen thermisch zersetzt. Die restlichen Stoffe können in unlösliche glasartige Schlacke umgewandelt werden. In bestimmten Fällen kann sogar der Schlamm durch Zugabe von Additiven in Schlacke umgesetzt werden. Auch wird von der Behandlung von verbrauchten Katalysatoren der Platin-Gruppe berichtet. In diesem Fall wird Eisen oder Kupfer zugegeben, um genügend flüssiges Metall für die Abtrennung der Platin-Metalle von der Schlacke zu haben.

Weitere Beispiele zur elektrothermischen Reduktion findet man in [51] und [175].

7.2.1.2 Hydrometallurgische Verfahren

Die hydrometallurgischen Verfahren sind bei der Wiederaufbereitung von Katalysatoren am meisten verbreitet. Nach diesen Verfahren werden die verbrauchten Katalysatoren durch Säure-

ren oder Basen aufgeschlossen. Diese Verfahren werden bei der Gewinnung von Nichteisenmetallen aus Erzen oft eingesetzt. Vor allem sind sie bei geringen Metallgehalten, wie dies bei verbrauchten Katalysatoren der Fall, gut geeignet. Dabei kann sowohl das Trägermaterial als auch das Metall aufgeschlossen werden:

- **Aufschluss des Trägermaterials:** Verschiedene Verfahren wurden entwickelt, die das Ziel haben, das Trägermaterial, in der Regel Al_2O_3 , aufzuschließen. Vor allem werden diese Verfahren zur Rückgewinnung von Pt und Re verwendet. Dabei werden H_2SO_4 oder NaOH eingesetzt. Im Falle von Schwefelsäure wird $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gebildet, das ein verkaufsfähiges Produkt ist. Dieses Verfahren wird auch bei der Degussa AG in Deutschland verwendet.
- **Aufschluss des Metalls:** Ein Gemisch aus HCl und einem Oxidationsmittel wird verwendet, um das Metall aufzuschließen. Dieses Verfahren wird ebenfalls für die Rückgewinnung von Platin-Metallen eingesetzt. Das Metall wird dann aus der Lösung zurückgewonnen. Auch andere Verfahren zur Rückgewinnung von Nichtedelmetallen werden eingesetzt. Zu nennen ist hier die selektive Chlorierung bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C [51], [110]. Diesem Verfahren wird die beste Wirtschaftlichkeit für die Rückgewinnung von Al, Ni, Co und Mo zugesprochen [111]. Für die Rückgewinnung des Metalls aus der Lösung sind verschiedene Verfahren geeignet, wie z.B. Ausfällung, Extraktion und Membrantrennung. Diese Verfahren eignen sich auch für die Rückgewinnung von Vollkatalysatoren, indem das Metall zwecks Trennung der Verunreinigungen chemisch gelöst und anschließend gefällt wird.

Bei brennbaren Trägermaterialien, wie aktivierter Kohle, werden diese verbrannt. Nach dem Verbrennen werden die Edelmetalle aus der Asche extrahiert. Die Lösung der Edelmetalle wird von den Katalysatorgiften gereinigt. Der unlösliche metallfreie Rückstand kann abfiltriert werden (für weitere Verfahren aus dieser Gruppe siehe auch [99], [98]).

7.2.1.3 Elektrometallurgische Verfahren

Bei den elektrometallurgischen Verfahren gewinnt man das Metall mit Hilfe eines elektrischen Stroms (elektrochemische Verfahren). Dabei unterscheidet man:

- **Gewinnung durch Elektrolyse aus wässrigen Lösungen:** Zunächst wird das Metall in ein lösliches Metallsalz überführt, dann in Wasser gelöst und einer Elektrolyse unterworfen, wobei sich das Metall in reiner Form an der Kathode abscheidet. Man arbeitet dabei mit einer unlöslichen Anode.
- **Gewinnung durch Schmelzflusselektrolyse:** Dabei wird der Katalysator durch elektrischen Strom zunächst geschmolzen. Er bildet einen Elektrolyten, aus dem das Metall durch den Strom an die Kathode abgeschieden wird. Man arbeitet dabei mit einer unlöslichen Anode.
- **Raffination von Metallen durch Elektrolyse:** Man hängt das unreine Metall in einen entsprechenden Elektrolyten als Anode ein, an der Kathode scheidet sich das gereinigte Metall ab. Bei diesem Verfahren spricht man von löslichen Anoden.

7.2.1.4 Gemischte Verfahren

Diese Gruppe kombiniert mehr als ein Prinzip miteinander. Dazu gehören:

- Alkalische, oxidierende Schmelzaufschlüsse mit anschließender nasschemischer Aufarbeitung [51],
- Alkalischer Röstaufschluss mit nachfolgender chemischer Trennung [51],
- Kombination mit Ionenaustauscher-Technologie: Es wird über ein Verfahren berichtet, das eine Kombination von Rösten, pyrometallurgischen, hydrometallurgischen Verfahren und Ionenaustauscher-Technologie darstellt und für die Wiederaufbereitung von verbrauchten Katalysatoren aus dem Hydrotreating in der Erdölraffination geeignet ist [53].

Alle oben beschriebenen Verfahren sind aufwendig. Die Kosten können hoch sein. Die Rückgewinnungsrate ist teilweise bescheiden. Abgesehen von den entstehenden Kosten sollte man jedes Verfahren auch ökologisch bewerten. Auf der einen Seite steht die Rückgewinnung der Metalle, auf der anderen Seite die Energiekosten und die entstehenden Reststoffe, die Abwässer und die gasförmigen Emissionen. Fester Reststoff ist z.B. die Schlacke. Die Abwässer können Salze enthalten.

7.2.2 Verfahren der Wiederaufbereitung von Mineralsäuren

Die Wiederaufbereitung von Mineralsäuren soll hier an Hand der Wiederaufbereitung der Schwefelsäure aufgezeigt werden, die im Alkylierungsprozess zur Herstellung von hochoktanigem Otto-Kraftstoff verwendet wird. Das heute vorherrschende Verfahren besteht aus folgenden Schritten [30, Vol.55,S.456]:

- Die verbrauchte Säure einschließlich den Verunreinigungen an Kohlenwasserstoffen wird bei hohen Temperaturen zu SO_2 , CO_2 , CO und Wasserdampf zersetzt.
- Das SO_2 wird abgetrennt und gereinigt.
- Es wird dann zu SO_3 oxidiert.
- Eine 99,0-99,5%ige Schwefelsäure wird daraus hergestellt.

Die Aufarbeitungskosten sind relativ hoch und liegen 2 bis 3 mal höher als die der frischen Säure [161]. Sie beanspruchen etwa ein Drittel der Betriebskosten der Anlage. Außerdem sind Verluste unvermeidlich [81]. Daher versucht man neue Wiedergewinnungsprozesse zu entwickeln [45].

Analog können auch die anderen Mineralsäuren wiederaufbereitet werden.

8 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung zusammengestellt. In Kap. 8.1 werden die Ergebnisse nach Prozessgruppen differenziert dargestellt, während in Kap. 8.2 die Ergebnisse nach Katalysatorarten zusammengefasst werden.

8.1 Gesamtdarstellung nach Prozessgruppen

Die Katalysatoren werden nach den Einsatzbereichen entsprechend Kap. 3.5 eingeteilt und in den nachfolgenden Unterkapiteln besprochen.

8.1.1 Katalysatoren der Raffinerieprozesse

Eine summarische Betrachtung des Katalysatorverbrauchs und -verbleibs für die Raffinerieprozesse in Deutschland wird in Tabelle 81 angegeben. Dabei werden die Produktionsdaten für 1998 zu Grunde gelegt. Diese Daten bilden eine grobe Schätzung, die auf durchschnittlichen Verbrauchswerten basiert (vgl. Kap. 5.3.2).

Tabelle 81: Katalysatorverbrauch und -verbleib der Raffinerieprozesse in Deutschland 1998

Prozess	Katalysator	Verbrauch [t/a]	Verbleib
Hydrocracking	Co-Mo oder Ni-W /Al ₂ O ₃	163	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Hydrotreating	Co-Mo-Sulfide	2 196	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Isomerisierung	Pt/Al ₂ O ₃	72	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Katalytisches Kracken	Zeolithe	9 100	Verwertet
Katalytisches Reformieren	Pt auf Träger	206,5	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Zwischensumme der Metallkatalysatoren		2 637,5	
Summe		11 737,5 t/a	

Einige weniger bedeutende Prozesse wurden in dieser Zusammenstellung nicht erfasst. Ihr Katalysatorverbrauch dürfte einige hundert t pro Jahr betragen. Damit liegt die Gesamtmenge der verbrauchten Katalysatoren der Erdölverarbeitung in Deutschland bei ca. 12 000 t pro Jahr. In dieser Aufstellung sind die Mineralsäurekatalysatoren nicht enthalten, die ca. 15 000 t/a betragen (siehe Kap. 5.3.2)

Die Metallkatalysatoren in der Erdölverarbeitung werden in der Regel wieder aufbereitet. Dabei werden sowohl die Edel- als auch die Nichtedelmetalle zurückgewonnen. Das Trägermaterial und die Reststoffe aus den Rückgewinnungsprozessen werden für verschiedene Zwecke z.B. als Zusatzstoff in der Bauindustrie verwendet oder deponiert.

Die Zeolithe, die mengenmäßig bedeutendste Katalysatorgruppe in der Erdölverarbeitung, werden zum größten Teil in Zementwerken verwertet.

Die Mineralsäuren aus den Alkylierungsprozessen werden nach verschiedenen Methoden regeneriert bzw. wieder aufbereitet.

8.1.2 Katalysatoren der chemischen Industrie

Eine Zusammenfassung des Katalysatorverbrauchs und -verbleibs für die chemische Industrie im engeren Sinne in Deutschland wird, nach Produktgruppen differenziert, in den zwei nächsten Unterkapiteln betrachtet.

8.1.2.1 Katalysatoren der anorganisch-chemischen Prozesse

In diesem Kapitel werden der Verbrauch und der Verbleib der Katalysatoren von einigen wichtigen anorganischen Prozesse exemplarisch dargestellt (siehe Tabelle 82). Diese Daten bilden eine grobe Schätzung, die auf durchschnittlichen Verbrauchswerten basiert (vgl. Kap. 5.3.3.1).

Tabelle 82: Katalysatorverbrauch und -verbleib einiger anorganischer Prozesse in Deutschland

Prozess	Katalysator	Gesamtverbrauch [t/a]	Verbleib
Ammoniak	Fe_3O_4	120,3	Wieder aufbereitet
Rekuperationsschwefel (Claus-Prozess)	Al_2O_3	242,8	Entsorgt
Salpetersäure	Pt-Rh- oder Pt-Rh-Pd- Netze	0,588	Wieder aufbereitet
Schwefelsäure	V_2O_5 /Trägermaterial	187,8	Überwiegend entsorgt
Synthesegas (Primärreformer)	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	16,6	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Synthesegas (Sekundärreformer)	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	13	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Synthesegas, CO-HT- Konvertierung	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$	36,5	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Synthesegas, CO-NT- Konvertierung	$\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	73,0	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Synthesegas, Methanisierung	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	6,3	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Summe		826,6 t/a	

Die Katalysatormenge für alle anorganischen Prozesse dürfte ca. 1 500 t/a betragen. Der Wert der Katalysatoren für die Herstellung von Synthesegas liegt bei etwa 12% der Katalysatoren der chemische Industrie und der Polymerisation [135]. Die Katalysatoren der Folgeprodukte haben einen Wert von etwa 8%.

Die Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren aus dieser Produktgruppe werden in den meisten Fällen wieder aufbereitet. Eine Ausnahme bilden das Vanadiumpentoxid der Schwefelsäure-Herstellung und das Aluminiumoxid des Claus-Prozesses.

8.1.2.2 Katalysatoren der organisch-chemischen Prozesse

In diesem Kapitel werden analog der Verbrauch und der Verbleib der Katalysatoren von einigen wichtigen organischen Prozesse dargestellt. In Tabelle 83 werden hierzu einige Beispiele aus der Petrochemie in Deutschland angegeben (vgl. Kap. 5.3.3.2).

Tabelle 83: Katalysatorverbrauch und -verbleib einiger petrochemischer Prozesse in Deutschland

Prozess	Katalysator	Verbrauch [t/a]	Verbleib
Cyclohexan	Ni	2,9	Wieder aufbereitet
Styrol	Fe ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃	226,6	Wieder aufbereitet
Summe		229,5 t/a	

Beide Katalysatoren in Tabelle 83 werden wieder aufbereitet.

In Tabelle 84 wird exemplarisch der Verbrauch und der Verbleib des Katalysators aus dem wichtigsten Prozess der organischen Chlorchemie, des 1,2-Dichlorethan, angegeben (vgl. Kap. 5.3.3.2).

Tabelle 84: Beispiel zum Katalysatorverbrauch und -verbleib aus den chlororganischen Prozessen in Deutschland

Prozess	Katalysator	Verbrauch [t/a]	Verbleib
1,2-Dichlorethan	CuCl ₂ /Al ₂ O ₃	280	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt

In Tabelle 85 wird als Beispiel der Verbrauch und der Verbleib des Katalysators des Acrylnitril-Prozesses aus der Gruppe der organischen Stickstoffverbindungen angegeben (vgl. Kap. 5.3.3.2).

Tabelle 85: Katalysatorverbrauch und -verbleib des Acrylnitril-Prozesses aus den stickstofforganischen Prozessen in Deutschland

Prozess	Katalysator	Verbrauch [t/a]	Verbleib
Acrylnitril	Uranylantimonat o. Bismut-Phosphat- molybdat	418	Entsorgt

In Tabelle 86 werden der Verbrauch und der Verbleib von Katalysatoren einiger Prozesse zur Herstellung von organischen Sauerstoffverbindungen angegeben (vgl. Kap. 5.3.3.2).

Tabelle 86: Katalysatorverbrauch und -verbleib einiger sauerstofforganischer Prozesse in Deutschland

Prozess	Katalysator	Gesamtver- brauch [t/a]	Verbleib
Butanol, n- aus Butyraldehyd	Ni	192	Metall: wiederaufbereitet
Ethylenoxid	Ag/Al ₂ O ₃	171,6	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Formaldehyd	Ag-Kristalle	0,6	Wiederaufbereitung
Gesättigte Fette	Ni-Cu/Kieselgur	367,3	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Methanol	Zn- + Cr- Oxide	28,9	Wieder aufbereitet
Methanol	Cu-Zn/Al ₂ O ₃	14,4	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt

Tabelle: Fortsetzung

Phthalsäureanhydrid	V ₂ O ₅ /TiO ₂ o. Al ₂ O ₃	378,4	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Vinylacetat	Pd/SiO ₂	10,5	Metall: wieder aufbereitet Trägermaterial: entsorgt
Summe		1 163,7 t/a	

Für die Auswahl von Prozessen in diesem Unterkapitel beträgt der Katalysatorverbrauch ca. 3 000 t/a. Für alle katalytischen Prozesse in der chemischen Industrie in Deutschland liegt er um ein Vielfaches höher. Er wird auf ca. 15 000 t/a geschätzt.

8.1.3 Polymerisationskatalysatoren

Eine summarische Betrachtung des Katalysatorverbrauchs und -verbleibs für die Polymerisationsprozesse in Deutschland wird in Tabelle 87 angegeben. Diese Daten bilden eine grobe Schätzung, die auf durchschnittlichen Verbrauchswerten basieren (vgl. 5.3.4).

Tabelle 87: Katalysatorverbrauch und -verbleib einiger wichtiger Polymerisationsprozesse in Deutschland

Prozess	Katalysator	Verbrauch [t/a]	Verbleib
HDPE	Ziegler-Natta-Katalysator	720,75	Im Produkt
Polypropylen	Ziegler-Natta-Katalysator	936,75	Im Produkt
Summe		1 657,5 t/a	

Werden auch die anderen Polyolefine berücksichtigt, beträgt der Katalysatorverbrauch ca. 2 000 t/a. Die modernen Katalysatoren verbleiben grundsätzlich im Produkt. Mit den anderen Polymeren zusammen liegt der Katalysatorverbrauch bei ca. 3 000 t/a.

8.1.4 Umweltkatalysatoren

Eine summarische Betrachtung des Katalysatorverbrauchs und -verbleibs für die Umweltprozesse in Deutschland wird in Tabelle 88 an Hand der Entstickungskatalysatoren angegeben. Dabei werden nur die dominierenden V-, W- und Mo-Katalysatoren berücksichtigt (vgl. Kap. 5.3.5).

Tabelle 88: Katalysatorverbrauch und -verbleib in den Entstickungsprozessen in Deutschland

Prozess	Katalysator	Verbrauch [t/a]	Verbleib
Entstickung von Industrieabgasen	Überwiegend V-, W- und Mo-Katalysatoren	6 045,6	In der Regel nicht wieder aufbereitet

Der Gesamtverbrauch von Entstickungskatalysatoren dürfte um 20 bis 30% höher liegen und ca. 8 000 t/a betragen. Mit den anderen Umweltkatalysatoren zusammen dürfte der Katalysatorverbrauch bei ca. 9 000 t/a liegen.

In Tabelle 89 wird der geschätzte Katalysatorverbrauch in den verschiedenen Einsatzgebieten in Deutschland zusammengestellt.

Tabelle 89: geschätzter Katalysatorverbrauch in den verschiedenen Einsatzgebieten

Einsatzgebiet	Katalysatorverbrauch [t/a]
Erdölverarbeitung	Ca. 12 000
Chemische Industrie	Ca. 15 000
Polymere	Ca. 3 000
Umweltkatalysatoren	Ca. 9 000
Summe	Ca. 39 000

8.2 Darstellung der Katalysatoren nach der Katalysatorart

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse exemplarisch nach der Katalysatorart dargestellt. Dabei wird die Einteilung der Katalysatoren aus Kap. 5 übernommen.

8.2.1 Edelmetallkatalysatoren

Die Edelmetallkatalysatoren werden in zwei Gruppen zusammengefasst: Platin-Metalle und Silber. In Tabelle 90 wird exemplarisch der Verbrauch und der Verbleib einiger Katalysatoren aus der Platin-Metalle in Deutschland dargestellt.

Tabelle 90: Beispiele für den Verbrauch und Verbleib einiger Katalysatoren der Platin-Metalle in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysa- tormenge [t/a]	Metall- gehalt [Gew.-%]	Metall- menge [t/a]	Verbleib des Metalls
Katal. Reforming + Isomerisierung	Pt-Pd-Rh Pt/Al ₂ O ₃	278	0,03	0,83	Wieder aufbereitet
Salpetersäure- Herstellung	Pt-Pd-Rh	0,588	100	0,588	Wieder aufbereitet
Vinylacetat	Pd/SiO ₂	10,5	2,25% [154, S.298]	0,236	Wieder aufbereitet
Summe				1,654 t/a	

Ähnliches wird für Silber in Tabelle 91 aufgestellt. Dabei werden zwei große Verbraucher von Ag-Katalysatoren dargestellt. Die benötigten Mengen für den Ethylenoxid-Prozess sind bedeutend und bilden einen wichtigen Teil der Investitionssumme für neue Anlagen.

Tabelle 91: Beispiele für den Verbrauch und Verbleib von Ag-Katalysatoren in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysa- tormenge [t/a]	Metall- gehalt [Gew.-%]	Metall- menge [t/a]	Verbleib de Metalls
Formaldehyd	Ag-Kristalle	0,58 m ³	100	0,58	Wieder aufbereitet
Ethylenoxid	Ag/Al ₂ O ₃	171,6 t/a	13,5	23,17	Wieder aufbereitet
Summe				23,75 t/a	

8.2.2 Nichtedelmetallkatalysatoren

Für einige wichtige Nichtedelmetalle wird in diesem Kapitel der Verbrauch und der Verbleib der Katalysatoren exemplarisch präsentiert.

Einige Verbrauchs- und Verbleibsdaten für Nickel-Katalysatoren werden in Tabelle 92 dargestellt.

Tabelle 92: Beispiele für den Verbrauch und Verbleib von Ni-Katalysatoren in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysatormenge [t/a]	Metallgehalt [Gew.-%]	Metallmenge [t/a]	Verbleib des Metalls
Hydrierung von Speiseölen	Ni-Cu/Kieselgur	367,3	15	55,1	Wieder aufbereitet
Butanol, n- aus Butyraldehyd	Ni	192	100	192	Wieder aufbereitet
Cyclohexan	Ni	2,9	100	2,9	Wieder aufbereitet
Synthesegas (Primärreformer)	Ni/Al ₂ O ₃	16,6	70 [154, S.1827]	20,2	Wieder aufbereitet
Synthesegas (Sekundärreformer)	Ni/Al ₂ O ₃	13	11 [154, S.1827]	1,43	Wieder aufbereitet
Synthesegas, Methanisierung	Ni/Al ₂ O ₃	6,3	15	0,95	Wieder aufbereitet
Summe				192,7 t/a	

Nickel gehört zu den am meisten eingesetzten Nichtedelmetallen in Katalysatoren. In den meisten Fällen werden Nickel-Katalysatoren wieder aufbereitet. Dies gilt sowohl für Voll- als auch für Trägerkatalysatoren.

Einige Verbrauchs- und Verbleibsdaten von Vanadium-Katalysatoren werden in Tabelle 93 dargestellt.

Tabelle 93: Beispiele für den Verbrauch und Verbleib von V-Katalysatoren in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysatormenge [t/a]	Metallgehalt [Gew.-%]	Metallmenge [t/a]	Verbleib des Metalls
Phthalsäureanhydrid	V ₂ O ₅ /TiO ₂ o. Al ₂ O ₃	378,4	10	37,84	Wieder aufbereitet
Entstickung ¹⁰	V ₂ O ₅ / TiO ₂ o. Al ₂ O ₃	6045,6, davon ca. 4000 V ₂ O ₅	7,5	300	Entsorgt
Schwefelsäure	V ₂ O ₅	187,8	5	9,39	Entsorgt
Summe				347,23 t/a	

¹⁰ Es wird angenommen, dass der Katalysator ausschließlich aus V₂O₅ besteht

Mehrere hundert Tonnen Vanadium werden pro Jahr in Deutschland als Katalysator eingesetzt. Bedeutende Teile aus den Entstickungsprozessen und der Schwefelsäure-Herstellung werden nicht wieder aufbereitet. Dagegen werden die Katalysatoren der Herstellung von Phthalsäureanhydrid und von anderen Prozessen regelmäßig zurückgewonnen.

Einige Verbrauchs- und Verbleibsdaten für Kupfer-Katalysatoren werden in Tabelle 94 dargestellt.

Tabelle 94: Beispiele für den Verbrauch und Verbleib von Cu-Katalysatoren in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysatormenge [t/a]	Metallgehalt [Gew.-%]	Metallmenge [t/a]	Verbleib
1,2-Dichlorethan	$\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	280 t	13	36,4	Metall: wieder aufbereitet Schlacke wieder verwendet oder beseitigt
Synthesegas, CO-NT-Konvertierung	$\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$	73,0	14 [154, S.1836]	10,2	Wieder aufbereitet
Summe				46,6 t/a	

Der Verbrauch von Kupfer für die Herstellung von Katalysatoren liegt bei einigen hundert Tonnen jährlich. Die meisten Kupferkatalysatoren werden wieder aufbereitet.

Einige Verbrauchs- und Verbleibsdaten für Eisen-Katalysatoren werden in Tabelle 95 dargestellt.

Tabelle 95: Beispiele für den Verbrauch und Verbleib von Fe-Katalysatoren in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysatormenge [t/a]	Metallgehalt [Gew.-%]	Metallmenge [t/a]	Verbleib des Metalls
Ammoniak	Fe_3O_4	120,3	72	86,6	Wieder aufbereitet
Styrol	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$	226,6	66	149,6	Wieder aufbereitet
Synthesegas, CO-HT-Konvertierung	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$	36,5	55	20,1	Wieder aufbereitet
Summe				256,3 t/a	

Einige hundert Tonnen Eisen werden für die Herstellung von Katalysatoren eingesetzt. In den meisten Fällen werden die verbrauchten Katalysatoren im Hochofen wieder aufbereitet.

Einige Verbrauchs- und Verbleibsdaten für Zink-Katalysatoren werden in Tabelle 96 dargestellt.

Tabelle 96: Beispiele für den Verbrauch und Verbleib von Zn-Katalysatoren in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysatormenge [t/a]	Metallgehalt [Gew.-%]	Metallmenge [t/a]	Verbleib
Methanol	Zn- + Cr- Oxide	28,9	72	20,8	Wieder aufbereitet
Synthesegas, CO-NT-Konvertierung	$\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$	73,0	44 [154, S.1836]	31,9	Wieder aufbereitet
Summe				52,7 t/a	

Zn-Katalysatoren zur Herstellung von Caprolactam aus Cyclohexan, zur Herstellung von Methanol, zur Entschwefelung von Erdgas und zur Herstellung von Methylethylketon aus sec.-Butanol werden wieder aufbereitet.

Verbrauchs- und Verbleibsdaten für Co-Katalysatoren werden in Tabelle 97 dargestellt. Die wichtigsten Katalysatoren in dieser Gruppe sind die Co-Mo-Hydrotreating-Katalysatoren. Die Zusammensetzung ist von einem Katalysator zum anderen sehr unterschiedlich. Der Co-Gehalt liegt bei verbrauchten Katalysatoren zwischen 6,2 und 12,3 Gew.-%. Nimmt man an, dass alle Hydrotreating-Prozesse Co-Mo-Katalysatoren einsetzen, erhält man eine Co-Menge von 197,6 t/a.

Tabelle 97: Beispiel für den Verbrauch und Verbleib von Co-Katalysatoren in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysatormenge [t/a]	Metallgehalt [Gew.-%]	Metallmenge [t/a]	Verbleib
Hydrotreating	Co	2 196	9	197,6	Wieder aufbereitet

Verbrauchs- und Verbleibsdaten für Cr-Katalysatoren werden in Tabelle 98 dargestellt.

Tabelle 98: Beispiel für den Verbrauch und Verbleib von Cr-Katalysatoren in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysatormenge [t/a]	Metallgehalt [Gew.-%]	Metallmenge [t/a]	Verbleib
Synthesegas, CO-HT-Konvertierung	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ /MgO	36,5	7 [154, S.1832]	2,56	Wieder aufbereitet

Verbrauchs- und Verbleibsdaten für Mo-Katalysatoren werden in Tabelle 99 dargestellt. Der Mo-Anteil bei den Hydrotreating-Katalysatoren liegt bei verbrauchten Katalysatoren im Durchschnitt bei 2,4 Gew.-%. Hier werden auch die Hydrotreating-Prozesse berücksichtigt.

Tabelle 99: Beispiel für den Verbrauch und Verbleib von Mo-Katalysatoren in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysatormenge [t/a]	Metallgehalt [Gew.-%]	Metallmenge [t/a]	Verbleib
Hydrotreating	Mo	2 196	2,4	52,7	Wieder aufbereitet

Die Mo- und Co-Katalysatoren des Hydrotreating und Hydrocracking in der Erdölverarbeitung werden in der Regel wieder aufbereitet. Die W-Katalysatoren werden nur teilweise wieder aufbereitet.

Die Angaben zur Wiederaufbereitung in den Tabellen dieses Kapitels stellen nur Beispiele dar und sind nicht repräsentativ.

Zusammenfassend lässt sich der Verbrauch von Nichtedelmetallkatalysatoren in Deutschland auf ca. 20 000 t/a schätzen. Bei einem durchschnittlichen Metallgehalt von 10% liegt das reine Metall bei 2000 t/a. Verteilt auf die Metalle gilt:

- V: 400 -500 t/a
- Co: 200 – 300 t/a
- Cr: 100 –200 t/a
- Cu: 100 – 200 t/a
- Fe: 300 – 400 t/a
- Mo: 200 – 300 t/a
- Ni: 100 - 200 t/a
- W: 100 – 200 t/a
- Zn: 100 – 200 t/a
- Andere Nichtedelmetalle: 300 -500 t/a

In dieser Schätzung werden nur diejenigen Katalysatoren berücksichtigt, bei denen der Metallgehalt in den Aktivkomponenten bzw. Promotoren für eine eventuelle Wiederaufbereitung von Bedeutung ist.

8.2.3 Zeolith- und Säure-Basen-Katalysatoren

Einige Verbrauchs- und Verbleibsdaten für Zeolith- und Säure-Basen-Katalysatoren werden in Tabelle 100 dargestellt.

Tabelle 100: Verbrauch und Verbleib der Zeolith- und Säure-Basen-Katalysatoren in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysator [t/a]	Verbleib
Katalytisches Kracken	Zeolith	9 100	Verwertet in der Bauindustrie oder beseitigt
Claus-Prozess	Al ₂ O ₃	242,8 t/a	Verwertet in der Bauindustrie oder beseitigt
Summe		9 342,8 t/a	

Die bei weitem wichtigste Anwendung dieser Katalysatorgruppe ist das katalytische Kracken mit ca. 9 100 t pro Jahr. Andere Anwendungen dürften bei ca. 1 900 t/a liegen.

8.2.4 Mineralsäurekatalysatoren

Verbrauchs- und Verbleibsdaten für Mineralsäurekatalysatoren werden in Tabelle 101 dargestellt.

Tabelle 101: Verbrauch und Verbleib der Mineralsäurekatalysatoren in Deutschland

Prozess	Katalysator	Katalysator [t/a]	Verbleib
Alkylierungs- prozesse (Erdölver- arbeitung)	H ₂ SO ₄	14 500	Wieder aufbereitet
Alkylierungs- prozesse (Erdölver- arbeitung)	HF	380	Wieder aufbereitet
Summe		14 880 t/a	

Mineralsäuren werden auch in anderen Prozessen eingesetzt. Der Gesamtverbrauch liegt zwischen 16 000 und 18 000 t/a.

In Tabelle 102 wird der Gesamtkatalysatorverbrauch in Deutschland nach Katalysatorart zusammengestellt.

Tabelle 102: Der Katalysatorverbrauch in Deutschland nach Katalysatorart

Einsatzgebiet	Katalysator- verbrauch [t/a]	Metallverbrauch [t/a]
Edelmetallkatalysatoren	Ca. 1 000	Ca. 25
Nichtedelmetallkatalysatoren	Ca. 20 000	Ca. 2 000
Zeolithe und andere Säure-Basen-Katalysatoren	Ca. 11 000	-
Andere Metallkatalysatoren mit vernachlässigbarem Metallgehalt	Ca. 7 000	-
Summe	Ca. 39 000	Ca. 2 025

In dieser Tabelle sind die Mineralsäurekatalysatoren mit ca. 16 000 bis 18 000 t/a nicht enthalten.

Zu der Gruppe „andere Metallkatalysatoren mit vernachlässigbarem Metallgehalt“ in Tabelle 102 gehören Katalysatoren, die keine Metalle enthalten, deren Metalle für eine Wiederaufbereitung nicht relevant sind oder deren Metallgehalt sehr gering ist, wie z.B. Aktivkohle, Polymerisationskatalysatoren, Ionenaustauscherkatalysatoren, Friedel-Craft-Katalysatoren, Lewis-Säure-Katalysatoren, einige der Homogenkatalysatoren usw.

Eine generelle Aussage über die Wiederaufbereitungsquote ist kaum machbar, da die gleichen Katalysatoren oft unterschiedlich gehandhabt werden. Außerdem ist der Anteil der zurückgewonnenen Metalle von einem Katalysator zum anderen unterschiedlich.

9 Relevante Trends bei der Katalysatorentwicklung und -verwendung

In den Kapiteln 4 bis 8 wurde der Ist-Zustand beim Verbrauch und Verbleib von Katalysatoren beschrieben. In diesem Kapitel sollen die Trends auf diesem Gebiet dargestellt werden. Diese basieren auf Untersuchungen der Entwicklungen der Katalysatortechnologie in den letzten Jahren. Außerdem wurden Ergebnisse von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten herangezogen, die nur teilweise technisch realisiert wurden, jedoch die zukünftige Entwicklung mitbestimmen werden. Die sich verändernden Rahmenbedingungen sollen ebenfalls bei der Einschätzung zukünftiger Entwicklungen berücksichtigt werden. Folgende Trends werden beobachtet:

- Die Aktivität und die Selektivität von Katalysatoren nehmen kontinuierlich zu. Dies wird durch die Optimierung von bestehenden Katalysatoren bzw. durch die Einführung neuer Katalysatoren erreicht. Diese Entwicklung stellt im doppelten Sinne eine Verbesserung des Umweltschutzes dar. Erstens fallen geringere Mengen an Reststoffen an. Zweitens werden geringere Mengen an Katalysatoren benötigt. Das beste Beispiel dafür ist der zunehmende Einsatz von Metallocenen-Katalysatoren für die Herstellung von Polyolefinen.
- Die Standzeit der Katalysatoren nimmt regelmäßig zu. Dazu tragen Maßnahmen zur Verbesserung der Stabilität und Abriebfestigkeit der Katalysatoren und zur Verringerung der Anfälligkeit für Katalysatorgifte durch Zugabe von Promotoren bei. Heute liegt die mittlere Standzeit der Katalysatoren bei 1 bis 2 Jahren [9]. Diese Entwicklung entspricht der Anforderung in der chemischen Industrie, die unterbrechungsfreien Betriebszeiten zu verlängern.
- Die Einsatzstoffe werden heute besser gereinigt, um eine Katalysatorvergiftung zu vermeiden. Die Reinigungs- und Trennverfahren wurden in den letzten Jahren verbessert. Als Beispiel seien hier katalytische Reinigungsstufen zur Entfernung des Schwefels im Erdgas und im Erdöl erwähnt. Die Analytik ist genauer geworden, so dass auch Spuren von Katalysatorgiften entdeckt werden können.
- Bemühungen sind im Gang, eine Anzahl von Katalysatoren zu ersetzen. Dazu gehören die Friedel-Craft-Katalysatoren und die Mineralsäuren. Vor allem versucht man das Aluminiumchlorid und die Flusssäure zu substituieren (siehe z.B. [12]). Aussichtsreiche Ersatzkatalysatoren sind dabei die festen Säuren (Säure-Basen-Katalysatoren), die eine wesentlich geringere Umweltbelastung aufweisen (siehe z.B. [148]). Ein Beispiel hierzu ist die Substitution von Salzsäure für die Herstellung von Bisphenol-A durch einen Ionenaustauscher aus Harzen [147].
- Bei einigen Mineralsäuren versucht man die eingesetzte Menge durch Auftragen auf Trägermaterialien zu reduzieren. Als Beispiel hierzu sei die Phosphorsäure genannt, die sehr dünn auf Trägermaterialien aufgetragen wird.
- Der Metallgehalt der Katalysatoren wird weiter erhöht, um die Aktivität, die Selektivität und die Standzeit zu verbessern. Dies gilt sowohl für Edel- als auch für Nichtedelmetallkatalysatoren. Dabei wird der Metallgehalt der Aktivkomponenten und der Promotoren erhöht.

- Der Einsatz von Edelmetallkatalysatoren steigt auf Kosten der Nichtedelmetallkatalysatoren auf Grund ihrer besseren Aktivität. Man nimmt dabei die höheren Preise in Kauf. Ein Beispiel hierzu ist die neuerliche Verwendung von Edelmetallkatalysatoren für die Ammoniak-Synthese (siehe z.B. [147]). Dieser Trend trägt dazu bei, dass der nicht wieder aufbereitete Anteil der Metallkatalysatoren reduziert wird.
- Zeolithe und andere Säure-Basen-Katalysatoren werden immer mehr eingesetzt und ersetzen dabei die klassischen Mineralsäuren, die Friedel-Craft-Katalysatoren und die Lewis-Säuren (siehe z.B. [112], [170]). Allerdings ist die Euphorie der 80er Jahre abgeflacht. In den Bereichen, bei denen die Zeolithe bereits etabliert sind, versucht man die Eigenschaften durch Metalldotierungen zu verbessern (siehe hierzu z.B. [163]).
- Immer mehr Biokatalysatoren (Enzyme) werden im Bereich der Spezial- und Feinchemikalien entwickelt und ersetzen konventionelle Katalysatoren. Es ist zu erwarten, dass sich dieser Trend in Zukunft verstärkt. Jedoch ist es noch nicht absehbar, ob die Biokatalysatoren auch in den Bereich der Grund- und Industriechemikalien Eingang finden.
- Wirbelschichtreaktoren setzen sich immer mehr gegen Festbettreaktoren durch. Der besonderen Anforderungen an die Katalysatoren wird durch die Entwicklung von neueren wirbelschichtfähigen Trägerkatalysatoren entsprochen. Wirbelschichtreaktoren zeichnen sich nicht nur durch einen besseren Stoff- und Wärmeaustausch aus, sondern sind auch besser für das Austragen des Katalysators zum Zwecke der Regenerierung und des Austauschs geeignet.
- Die homogene Katalyse findet immer mehr Anwendungen, da man mit moderateren Betriebsbedingungen auskommen kann. Außerdem ist die Selektivität höher als bei der heterogenen Katalyse. An den Problemen der Katalysatorabtrennung arbeitet man intensiv. Die heterogenisierten Homogenkatalysatoren haben nur begrenzte Erfolge gezeigt.
- Bei den Polyolefinen verdrängen die Metallocenen langsam die konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren. Der noch hohe Preis und die komplizierte Herstellung der Metallocenen stellen noch ein Hindernis auf dem Weg zu einer schnelleren Verdrängung dar.
- Bei der Entstickung von industriellen Abgasen haben sich bei Großkraftwerken vor allem die Vanadiumpentoxid-Katalysatoren durchgesetzt. Die Zeolithe und Aktivkohle finden aber bei kleineren Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen Anwendung. Die Entstickungskatalysatoren werden weiter optimiert. Vor allem strebt man längere Standzeiten an.
- Die Regenerierung wird auf weitere Katalysatoren ausgedehnt. Früher wurden überwiegend Katalysatoren der Erdölverarbeitung regeneriert. Heute werden auch Regenerierungsverfahren für andere Einsatzbereiche entwickelt, wie z.B. im Umweltbereich und in der chemischen Industrie.
- Der Stand der Wiederaufbereitung von Katalysatoren unterscheidet sich von einem Land zum anderen durch die verschiedenen Umweltgesetzgebungen. Da jedoch die Umweltsetze überall auf der Welt verschärft werden und die Deponiekosten steigen, ist eine Zunahme der Wiederaufbereitung zu erwarten. In Deutschland ist diese Entwicklung weit voran geschritten. Eine intensivere Wiederaufbereitung verbrauchter Katalysatoren wird durch die niedrigen Preise der Nichtedelmetalle gebremst.

- Wie in anderen Industriezweigen findet bei den Katalysatorherstellern ein Konzentrationsprozess statt. Parallel dazu nimmt die Internationalisierung zu. Dadurch werden weltweit einheitliche Katalysatoren angeboten. Auf der anderen Seite werden immer mehr Katalysatorvarianten angeboten, die für bestimmte Anwendungen maßgeschneidert sind.
- Die Regenerierung und Wiederaufbereitung von Katalysatoren wird immer mehr von den Katalysatorherstellern übernommen. Dies gilt vor allem für die Raffineriekatalysatoren und die Katalysatoren der Basischemikalien. Auch die Entsorgung von verbrauchten Katalysatoren wird immer mehr in die Hände der Katalysatorhersteller gegeben. Neuere Verträge enthalten nicht selten eine Rückgabeklausel für verbrauchte Katalysatoren.
- Große Teile des Katalysatorgeschäfts werden immer mehr ausgelagert. Dies gilt vor allem für die Grundchemikalien, insbesondere für die Raffinerieprozesse und die Petrochemie. Nach diesem Modell werden das Scale-up der Katalysatoren (Entwicklung für den großtechnischen Einsatz) nach der Phase der Forschung und der Katalysatorherstellung an spezialisierte Katalysatorunternehmen vergeben. Es wird geschätzt, dass nur noch 25% der Katalysatorherstellung in den Chemieunternehmen stattfindet. Dabei gehören die deutschen Unternehmen BASF und Bayer zu den Chemieunternehmen mit dem größten Anteil eigener Herstellung von Katalysatoren [9].

10 Literatur

- [1] Hagen, J.: Technische Katalyse, Eine Einführung, VCH, Weinheim 1996
- [2] Nielsen, A. (Ed.): Ammonia, Catalysis and Manufacture; Springer Verlag, Berlin u.a., 1995
- [3] Morris, G. D. L.; Fattah, H.: Refinery catalysts: Specialty markets soar; Chemical Week, 158 (1996), 14 Feb. (6), p. 29, 32, 34, 36
- [4] Umweltbericht der Henkel KGaA 1996, Düsseldorf 1996
- [5] Umweltgesetze beflügeln Katalysatoren; Europa Chemie, (1999), 5, 12
- [6] Keogh, N. (Ed.): Platinum 2000; Johnson Matthey, London 2000
- [7] Hagelüken, Ch.: Securing the supply for tomorrow – precious metals recycling from automotive catalysts; Conference “Autorecycling in Europa – Chancen und Risiken”, Haus der Technik e.V., 3. - 4. Mai 2000, Rüsselsheim
- [8] Wong, R. F.: Increasing FCC regenerator catalyst level; Hydrocarbon Processing, 72 (1993), 11, 59 – 61
- [9] McCoy, M.: Catalyst makers look for growth; Chemical Engineering News, (1999), Sep. 20, 17-25
- [10] Sulphuric Acid Plants; Lurgi Metallurgie GmbH, Frankfurt/M. 1999
- [11] Kaminsky, W.: Polymerisation von Olefinen mit Metallocenen; Spektrum der Wissenschaft, (1997), Februar, 85-89
- [12] Rotman, D.; Roberts, M.; Morris, G. D.: Catalysts, fiercely competitive chemical catalysts makers heat up; Chemical Week (1994), October 5, 25-29
- [13] Kline, C.: Maximizing profits in chemicals, Chemtech, 6 (1976), 2, 110-117
- [14] Gaps, Needs and Opportunities in Industrial Catalysis; Herausgegeben von NICE, Frankfurt/M. 1998
- [15] Morse, P. M.: Plastics slog through trough; Chemical Engineering News, (1999), May, 11-17
- [16] Reinhard, K.: Seltene Erden, Chemie in unserer Zeit, 18(1984), 1, 24-33
- [17] Hölderich, W.; Schwarzmann, M.; Mroß, W. D.: Heterogen-Katalysatoren in der chemischen Industrie; Erzmetall, 39 (1986), 6, 292-298
- [18] Deller, K.; Focke, H.: Edelmetallkatalysatoren für die chemische Industrie; Chemie-Technik, 19 (1990), 6, 21-24
- [19] Benthams, M. F.; Gajda, G. J.; Jensen, R. H.; Zinnen, H. A.: Development and commercialization of solid acid catalysts; Erdöl Erdgas Kohle, 113 (1997), 2, 84-88
- [20] OGJ International Refining-Catalyst Compilation – 1999: Oil & Gas Journal, 97 (1999), September 27, 47- 68
- [21] Bolger, R.: Rare earth markets, magnets remain attractive; Industrial Minerals, (1995), October, 27-43
- [22] Falbe, J.; Regitz, M.: Römpp Chemie Lexikon, alle Bände, 1989-1993
- [23] Greek, B. F.: Process catalysts enjoy surging market; Chemical Engineering News, (1989) May, 2929-55
- [24] Orgován, L. (Hrsg.): Industrielle Anwendung von Edelmetallen; Dt. Verl. für Grundstoff-industrie, Leipzig 1990
- [25] Beck, G.: Edelmetall-Taschenbuch, Hüthig-Verlag, Heidelberg 1995

- [26] Mineralöl und Raffinerien: Herausgegeben vom Mineralölwirtschaftsverband, Hamburg 1999
- [27] Ullmann's Encyclopadia of Industrial Chemistry Verlag Chemie, Weinheim 5. Auflage ab 1985 und 6. Auflage 1999
- [28] Winnacker, K.; Küchler L. (Hrsg.): Chemische Technologie, 7 Bände; 3. Auflage; Hauser-Verlag, München 1986
- [29] Kirk, R. E., u.a. (Ed.): Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology; 4. Auflage ab 1992
- [30] McKetta, J. J. (Ed.): Encyclopedia of Chemical Processing and Design, 66 Bände, Marcel Dekker, New York und Basel 1976 –1999
- [31] Mineralöl-Zahlen 1998: Herausgegeben vom Mineralölwirtschaftsverband, Hamburg 1999
- [32] McKetta, J. J. (Ed.): Petroleum Processing Handbook; Marcel Dekker, New York 1992
- [33] BEB, Daten und Fakten, Broschüre der BEB, Hannover 1998
- [34] Erzproduktions- oder -Fördermengen: Verlag Glückauf, Jahrbuch 2000
- [35] Twigg, M. V. (Hrsg.): Catalyst handbook, Wolfe, London 1989
- [36] Umwelterklärung 2000; SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, Lutherstadt Wittenberg, 2000
- [37] Statistisches Bundesamt, Statistisches Jahrbuch 1999 für das Ausland
- [38] Schmitt, R.: FCC catalysts find three safe reuse outlets in Europe; Oil & Gas Journal, 89 (1991), November 18, 101-102
- [39] Fischer Weltalmanach, Fischer-Taschenbuch-Verlag, Frankfurt/M. 1997
- [40] Hagelüken, Ch.: Edelmetalleinsatz und Recycling in der Katalysatortechnik; Erzmetall, 49 (1996), 2, 122-133
- [41] Kirchner, K.; Stanischewski, D.: The poisoning of catalysts in catalytic waste gas purification; The 5th World Congress of chemical engineering: Technologies, critical to a changing world. Volume III: Emerging energy technologies clean technologies remediation and emission control fuels and petrochemicals, New York, NY: American Institute of Chemical Engineers, 1996
- [42] Burkhard, R.; Hoffelner, W.; Eschenbach, R. C.: Recycling of metals from waste with thermal plasma; Resources, Conservation and Recycling (1994) 10(1), 11-16
- [43] Armor, J. N.: New catalytic technology commercialized in the USA during the 1980's, Applied Catalysis, 78 (1991), 12 Nov. (2), 141-173
- [44] Galimov, Zh. F.; Rakhimov, M. N.: Change in properties of the phosphoric acid oligomerization catalyst during use. Chemistry and Technology of Fuels and Oils (English Translation), 25 (1990), 11-12, 550-552
- [45] Albright, L. F.: Improving alkylate gasoline technology, Chemtech, 28 (1998), 7, 46-53
- [46] McCallion, J.: New separation approach saves catalyst and energy, Chemical Processing, 59 (1996), 7, 73-74
- [47] Menon, R. u.a.: Proper choice of O₂ supply enhances enrichment benefits; Oil & Gas Journal, 94 (1996), Feb. 26, 54-56
- [48] Lassner, J. A.; Lasher, L. B.; Koppel, R. L.; Hamilton, J. N.: Reclaim spent catalysts properly, Chemical Engineering Progress, 90 (1994), 8, 95-97
- [49] Zerres, H.; Struckmann, P.; Hannes, K.: Berechnung der Lebensdauer von DENOX-Katalysatoren mit Hilfe eines Alterungsmodells; VGB Kraftwerkstechnik, 77(1997), 4, 321-325
- [50] Dowden, D. A.: Chemical Engineering Progress Symposium Series., 63 (73) (1967). 90

- [51] Heß, H.; Hähn, R.: Der Vanadiumkatalysator; *Erzmetall*, 39 (1986), 2, 66-69
- [52] Berrebi, G.; Dufresne, P.; Jacquier, Y. : Recycling of spent hydroprocessing catalysts *Catalysts, Resources, Conservation and Recycling*, 10 (1994), 1, 1-9
- [53] Hoffman, H. L.: Refining catalyst market; *Hydrocarbon Processing*, 70(1991), Feb, 37
- [54] Transport of Hazardous Products, ST/SG/AC.10/1 Rev. 5, United Nations Publications, Geneva (1987)
- [55] Katrak, F. E. u.a.: Noncommunist world market for rare earth minerals; In Bautista, R. G.; Wong, M. M. (Ed.); Conference: Rare earth conference: extraction preparation and applications meeting, Las Vegas, NV (USA), 27. February – 2. March 1989
- [56] Survey of Operating Refineries Worldwide 1994; *Oil & Gas Journal*, 91 (1993), December 20, 48
- [57] Scherzer, J.: Rare earth in cracking catalysts, Ed. Bautista, R.G. ; Wong, M.M.; Conference: Rare earth conference: extraction preparation and applications meeting, Las Vegas, NV (USA), 27. February – 2. March 1989
- [58] Refiners focus on FCC, hydroprocessing, and alkylation catalysts; *Oil & Gas Journal*, 92 (1994), 13, 41-46
- [59] Gregor, J. H.; Zimmermann, J. E.: Evolution, commercialization and optimization of a dehydrogenation technology. The oleflex process; *Erdöl Erdgas Kohle*, 111 (1995), 4, 171-174
- [60] Russel, M. J. H.: Homogene Katalyse mit Metallkomplexen der Platin-Gruppe; *Chemie-Technik*, 17 (1988). 6, 148-153
- [61] Hagelüken, Ch.: Recycling von Autoabgaskatalysatoren – Stand und Perspektive für Europa; *Metall*, 49 (1995), 486-490
- [62] Rotman, D.; Walsh, K.: Refinery suppliers face tough times; *Chemical Week*, 159 (1997), 10, 36-39
- [63] Das Geheimnis des Katalysators; *VDI Nachrichten*, (2000), 14 (13.Oktober), 9
- [64] Umweltdaten der deutschen Zementindustrie; Herausgegeben vom Verein Deutscher Zementwerke e.V.; Düsseldorf, September 2000
- [65] Holleman, N.; Wiberg, E.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; de Gruyter Verlag, Berlin New York 1985
- [66] Fink, G; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H. H. (Ed.): *Ziegler catalysts*; Springer Verlag, Berlin usw. 1995
- [67] Everett, G. L.; Suchanek, A: Lubricant oil production: The proper marriage of process and catalyst technologies; Annual Meeting of “National Petroleum Refiners Association”, San Antonio, Texas (1996)
- [68] Auf der Sonnenseite; *Europa Chemie*, (1999) 13, 8-9
- [69] Refining 98; *Hydrocarbon Processing*, 77 (1998), November, 55-81
- [70] Refining Handbook; *Hydrocarbon Processing*, 71 (1992), November, 133
- [71] Parshall, G. W.; Ittel, S. D.: *Homogeneous catalysis*; Wiley, New York usw. 1992
- [72] Umweltbundesamt : Maßnahmen zur Emissionsminderung bei stationärer Quelle in der BRD; Band I : Minderung der SO_x-und NO_x-Emissionen; Berlin 1998
- [73] „Influence of Ceria and Lanthana Promoters on the kinetics of NO and N₂O Reduction by CO over Alumina- supported Palladium and Rhodium“; *Journal of Catalysts*, 190 (2000), 247-260
- [74] Schmidt T.: Grundlagen der katalytischen Abgasreinigung; *Technische Mitteilungen*, 82 (1980) 5 252 260

- (1989), 5, 353-369
- [75] Schmidt, K.-H.: Katalysator für chemische Großsynthese I; *Chemische Industrie*, 34 (1984), 10, 572-576
 - [76] Rhodes, A. K.: FCC units benefit from recent catalyst advancements; *Oil & Gas Journal*, 92 (1994), 41, 41-48
 - [77] Le Roy, C. F. u.a.: Optimization of catalyst system reaps economic benefits, *Oil & Gas Journal*, 89 (1991), 22, 90-92
 - [78] van Kessel, M. M.; Van Dongen, R.H.; Chevalier, G.M.A.: Catalysts have large effect in refinery-process economics; *Oil & Gas Journal*, 85 (1987), 7, 55-65
 - [79] Omori, T.; Kuroda, H.: Present situation and prospect of catalyst recycling in Japan; *Advanced Materials '93*, V. A: *Ecomaterials* (1994) A, 219-222, 1f,2t, Amsterdam, Netherlands: Elsevier
 - [80] Production of Ammonia; *European Fertilizers Manufacturers Association*, Brussels 2000
 - [81] Al-Jarallah, A. M.; Lee, A. K. K.: Economics of new MTBE design; *Hydrocarbon Processing*, 67 (1988), 7, 51-54
 - [82] Rhodes, A.: Searches for new alkylation catalysts, processes forge ahead; *Oil & Gas Journal*, 92 (1994), 34, 52-54
 - [83] John, T. P.; Thomas, S. P: Texas plant first to isomerize n-butylenes to isobutylene, *Oil and Gas Journal*, 91 (1993), 21, 54-61
 - [84] Niu, F.; Kolb, G.; Hofmann, H. P. K.: In-situ-Regenerierung von verkoktem Y-Zeolith unter überkritischen Bedingungen am Beispiel der Disproportionierung von Ethylbenzol; *Chemische Technik*, 47 (1995), 2, 68-73
 - [85] Behr, A.: Katalysatorrückführung mit der Flüssig/Flüssig-Zweiphasentechnik; *Henkel-Referate*, 31 (1995), 7f, 10f, 31-37
 - [86] Hoffman, H. L.: Catalyst usage tied to processes; *Hydrocarbon Processing*, 66(1987), 2, 41-42
 - [87] Hoffman, H. L.: Catalyst market estimated; *Hydrocarbon Processing*, 69 (1990), 2, 53-54
 - [88] Meissner, R.: Katalytische Reinigung von Abgasen; *Entsorgungspraxis*, 13 (1995), 10, 78-80
 - [89] Schneider, G.; Kapr, T.; Rueckold, M.: Entwicklung eines Modells zur Optimierung von Katalysator-Wechselstrategien auf der Grundlage von Betriebserfahrungen mit der SCR-DENOX-Anlage des Heizkraftwerks Heilbronn, Block 7; *VGB Kraftwerkstechnik*, 75 (1995), 1, 48-53
 - [90] Schöngrundner, W.; Hiebler, J.; Zierler, W. : Betriebserfahrungen mit einer High-dust-SCR-Anlage an einem braunkohlebefeuchten 330-MW-Kraftwerksblock; *VGB Kraftwerkstechnik*, 75 (1995), 1, 64-66
 - [91] Helton, T. E. u.a.: Lube oil processing. Conclusion. Catalytic hydroprocessing a good alternative to solvent processing; *Oil & Gas Journal*, 96 (1998), 29, 58-67
 - [92] Chang, T.: Spent catalyst options. 1. Regeneration industry helps refiners control costs, limit liabilities; *Oil & Gas Journal*, 96(1998), 41, 49-54
 - [93] Kitto, M.E.: Trace-element patterns in fuel oils and gasolines for use in source apportionment; *Journal of the Air and Waste Management Association*, 43 (1993), 10, 1381-1388
 - [94] Hairston, D.W.: Zealous zeolites; *Chemical Engineering*, 103(1996), 7, 57-60
 - [95] Goodman, D. R.: Catalysis in ammonia production/Economics of catalyst operation. *The Chemical Engineer* (London), (1980), Feb., 353, 91-94
 - [96] Johnson, T. E. u.a.: Catalyst separation technology improves FCC gasoline yields *Oil & Gas Journal*, 96 (1998), 24, 65-70

- [97] Butt, J. B.; Petersen, E. E.: Activation, deactivation and poisoning of catalysts; Academic Press, San Diego usw. 1988
- [98] Berrebi, G.; Dufresne, P.; Jacquier, Y.: Recycling of spent hydroprocessing catalysts: Eurocat technology; Environmental Progress, 12 (1993), 2, 97-100
- [99] Goerlich, R. W.; Vuitel, C. A.; Welch, J. G.: Catalyst disposal – An environmental sound solution; Annual Meeting of the “National Petroleum Refiners Association”, San Antonio, Texas (USA), March 29-31 (1987)
- [100] Williamson, M.: Worldwide Refining; Oil & Gas Journal, 92(1994), December 19, 55
- [101] Onken, U.; Behr, A.: Chemische Prozeßkunde; Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1996
- [102] Weissermel, K.; Arpe, H.-J.: Industrielle Organische Chemie, Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte; Verlag Chemie, Weinheim-New York 1998
- [103] Chemiewirtschaft in Zahlen; Herausgegeben vom Verband der Chemischen Industrie, 1999
- [104] Chemical Economics Handbook, Stanford Research Institute, aktualisierte Loseblattsammlung
- [105] The Chemical Industry in 1998, Annual Review, Production and Trade, Statistics 1995-1997, Economic commission of Europe, United Nations 1999
- [106] Amecke, H.-B.: Chemiewirtschaft im Überblick, Verlag Chemie, Weinheim 1987
- [107] Büchel, K. H.; Moretto, H.-H.; Woditsch, P.: Industrielle Anorganische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim usw. 1999
- [108] Sundell, M. J. u.a.: Synthesis and use as a catalyst support of porous polystyrene with bis(phosphonic acid)-functionalized surfaces, Chemistry of Materials, 5 (1993), 3, 372-376
- [109] Wei, D. H.; Moser, M. D.; Haizmann, R. S.: An update on catalytic reforming, Chemtech, 26 (1996), 10, p.37-41
- [110] Gaballah, I. u.a.: Valuable metals recovery from spent catalysts by selective chlorination Resources, Conservation and Recycling, 10 (1994), 1, 87-96
- [111] Guerriero, R.: New materials and related recovery and/or recycling problems, Resources Conservation and Recycling, 10 (1994), 1, 123-136
- [112] Dai, P.-Sh. E.: Zeolite catalysis for a better environment; Catalysis Today, 26 (1995) 30 Aug, 1-11
- [113] Waters, R.: Cutting energy use in ammonia plants; European Chemical News, Chemscope (Feb 1986), 20-21
- [114] O'Connor, Paul (Ed.): Deactivation and testing of hydrocarbon-processing catalysts, 210th National Meeting of the American Chemical Society (Division of Petroleum Chemistry), Chicago, August 20 - 25, 1995; American Chemical Society Washington, DC, (1996)
- [115] Trimm, D. L. u.a.: Catalysts in Petroleum Refining; Elsevier Science Publishers B. V., 1990
- [116] Mitchell, D. H. G.; Bertram, R. V.; Dencker, G. D.: New application of noble metal catalysts in hydrocracking; Oil Gas – European Magazine, (1996), 4, 33-37
- [117] Tanabe, K. u.a.: New solid acids and bases; Elsevier, Amsterdam usw. 1989
- [118] Hedden, K. u.a. : SCR von NO mit NH₃ unter periodisch wechselnden Reaktionsbedingungen an einem zeolithhaltigen Katalysator; KfK-PEF 100, Karlsruhe (1993),
- [119] Guidelines for the Management of Spent Catalysts; European Catalysts Manufacturers Association, Brussels 1995
- [120] Ribeiro, Jacqueline F.: Techno-economic Analysis of the SCR plant for NO_x Abatement; Dissertation, Universität Karlsruhe 1993

- [121] Lintz, H.-G.; Turek, T., Kotter, M.: Entwicklung eines SCR-Katalysators für instationäre Reaktionsführung; KfK-PEF 79, Karlsruhe 1991
- [122] Statistisches Bundesamt, Fachserie 4, R3.1, 1999
- [123] Produktions- und Verbrauchsdaten für Kunststoffe in Deutschland unter Einbeziehung der Verwertung 1997, ausgearbeitet für Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V. durch CONSULTIC Marketing & Industrieberatung GmbH, Oktober 1998
- [124] Absi-Halabi, M.; Stanilaus, A.; Qabazard, H.: Trends in catalytic research to meet future refining needs processing; Hydrocarbon Processing, 76 (1997), Feb., 45-50
- [125] Degussa, Umweltbericht, Frankfurt 1995
- [126] Scherzer J.; Gruia, A. J.: Hydrocracking Science and Technology; Marcel Dekker, New York 1996
- [127] HPI Construction Boxscore; Hydrocarbon Processing, 77 (1998), October, 22
- [128] HPI Construction Boxscore; Hydrocarbon Processing, 75(1996), October, 22
- [129] Stevens, M. P.: Polymer Chemistry; Oxford University Press, New York Oxford 1999
- [130] BASF, Entsorgung, Broschüre, Ludwigshafen 1993
- [131] Wie geht das?, Sonderabfallentsorgung; Broschüre des bvse, Bonn 1998
- [132] Sloan, H. D.: Refinery expansion/upgrading means lighter, quality products; Hydrocarbon Processing, 73(1994), January, 82C-82H
- [133] Umweltbericht der Deutschen Shell AG 1999, Hamburg 1999
- [134] Umwelterklärung 1998, OMV Deutschland GmbH, Burghausen 1999
- [135] Weng, L. T., Delmon, B.: Applied Catalysis, 81(1992), 141
- [136] Sadeghbeigi, R.: Fluid catalytic cracking; Gulf Publ. Co., Houston 1995
- [137] HPI CONSTRUCTION BOXSCORE UPDATE; Hydrocarbon Processing, 79 (2000), 6, 23
- [138] HPI CONSTRUCTION BOXSCORE UPDATE; Hydrocarbon Processing, 78 (1999), 6, 22
- [139] Baerns, M.; Hofmann H.; Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik; Thieme Verlag, Stuttgart u. New York 1987
- [140] Asinger, F.: Methanol, Chemie- und Energierohstoff; Springer-Verlag Berlin usw. 1986
- [141] Germany notches up its fourth record in a row; European Chemical News, 72(2000), April 24-30, 6
- [142] Ammen, C. W.: Recovery and refining of precious metals; Van Nostrand Reinhold, New York usw. 1984
- [143] Lekach, S.: Application of oxide non-ferrous metals to alloy steel and cast iron in melting; Metalcasting - Progressing into the 21st Century, Proceedings of the 62nd World Foundry Congress, Philadelphia, USA, April 23-26, 1996, (1996) 17-21
- [144] Worldwide Construction, Petrochemicals: Oil & Gas Journal, 94(1996), September 30
- [145] Mager, H. J.: „First Oil-In“ für Leuna 2000; Erdöl Erdgas Kohle, 113(1997), 11, 477-482
- [146] Dolde, K.-P., Vetter, A: Rechtsfragen der Verwertung und Beseitigung von Abfällen, Erich Schmidt Verlag 1999
- [147] Petrochemical Processes 99; Hydrocarbon Processing, 77(1998), March, 87-150
- [148] Jacoby, M.: Talkin' about catalysts; Chemical & Engineering News, (1999), July 5, 33-35
- [149] U.S. pump, filter, catalyst markets forecast to 2003; Hydrocarbon Processing; 79 (2000), 1, 29

- [150] Reassuring demand for catalysts; Hydrocarbon processing; 79 (2000), 2, 24
- [151] Edgar, M. D.; Suchanek, A. J.: Criterion catalyst moving bed reforming catalysts; NPRA, Annual meeting, San Antonio (Texas), (1994)
- [152] Henkes, Walter: Katalysator-Recycling: Geschäft kommt nur langsam auf Touren; Recycling Magazin, 13(1996), 8-10
- [153] Clifford, R. K.: Spent catalyst management; Petroleum Technology Quarterly, (1997), Spring, 33-39
- [154] Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J: Handbook of heterogeneous catalysis, Vol. 1-5; Wiley-VCH, Weinheim 1997
- [155] Kunzelman, R. C.; Goerlich, R. W.; Welch, J. G.; Vuitel, C. A.: ACS Symposium on Refinery Waste Clean-up, Div. Petroleum Chemicals., New Orleans (1987), 747
- [156] Stöhr, M; Schütz, M.; Krüger, H.: Status of and experience with NO_x reduction in coal-fired power plants; Proceedings of the Institution of Chemical Engineers, 211(1997), Part A, 27-41
- [157] Benz, J. u.a.: Entwicklung und Einsatz eines Regenerierungsverfahrens für SCR-Katalysatoren; VGB Kraftwerkstechnik, 79(1999), 760-60
- [158] Umwelt, Zeitschrift des Bundesministerium für Umwelt; (1995), 7 und 8
- [159] Hartenstein, A.; Mayer, A: SCR catalytic conversion with urea for industrial and heating plants; VGB Kraftwerkstechnik, 75(1995), 2, 97-104
- [160] Fung, S. C.: Regenerating a reforming catalyst; Chemtech, (1994), January, 40- 44
- [161] Furimsky, E.: Spent refinery catalysis: environment, safety and utilization; Catalysis Today, 30(1996), 223-286
- [162] Bolm, P.; Scholman, Ch.: Economic and legislative aspects of reuse/recycling of spent catalysts; European Workshop Spent Catalysts, Organized by the Dechema, Frankfurt/M (9.6.1999)
- [163] Martin-Luengo, M. A.; Yates, M.: Review: zeolitic materials as catalyst for organic syntheses; Journal of Material Science, 30(1995), 4483-4491
- [164] Chang, T.: Spent catalyst options - conclusion: Reclamation and landfill processes are alternatives to regeneration, Oil & Gas Journal 96 (1998), Oct. 19, 79-84
- [165] Ertl, G.; Krözinger, H.; Weitkamp, J: Environmental Catalysis; Wiley-VCH, Weinheim usw. 1999
- [166] Metallstatistik 1985-1995, Frankfurt 1996
- [167] Meister, J. M. u.a.: Optimize alkylate production for clean fuels; Hydrocarbon Processing; 79 (2000), 5
- [168] Abotsi, G. M. K.; Scaroni, A. W.: A review of carbon-supported hydrodesulfurization catalysts; Fuel Processing Technology, 22(1989), 107-133
- [169] Aliev, R. R. u.a.: Summay of commercial experience in use of zeolitic catalysts for hydrogenation processes; Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 30(1994), 1-2, 57-63
- [170] John, C. S.; Clark, D. M.; Maxwell, I. E.: New insights into zeolite catalysts; In: Thoman, J. M.; Zamaraev, K. I.: Perspectives in Catalysis; Beckwell, London usw. 1992
- [171] Atkins, M. P.; Evans, G. R.: Catalytic dehydrogenation: A review of current processes and innovations; Erdöl Erdgas Kohle, 111 (1995), 6, 271-274
- [172] MTBE catalyst shows increased conversion in commercial unit; Oil & Gas Journal, 92(1994), Oct. 10, 66

- [173] Joosten, R.: Nickelkatalysatoren für die Fettchemie, zu spezifischen Produkten; Chemische Industrie, 40 (1990), 10, 52-53
- [174] Schmidt, K.-H.: Katalysator für chemische Großsynthese II; Chemische Industrie, 34 (1984), 11, 716-718
- [175] Pankratz, E.: Aufarbeitung von verbrauchten Ni-Fettkatalysatoren; Fat Science Technology, 95 (1993), Juli, 487-490