

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 363 01 046
UBA-FB 000443



**Stand der Verwertung von
verbrauchten Katalysatoren
aus der chemischen Industrie
sowie Einflussfaktoren zur
Verbesserung der
Kreislaufführung**

von

Prof. Dr.-Ing. Ali Hassan

Technische Universität Berlin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei

Vorauszahlung von 10,00 €

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, Mai 2003

Berichtskennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichtes Stand der Verwertung von verbrauchten Katalysatoren aus der chemischen Industrie sowie Einflussfaktoren zur Verbesserung der Kreislaufführung		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Hassan, Ali		8. Abschlussdatum 30.10.2002
		9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution Prof. Dr.-Ing. Ali Hassan Elberfelder Str. 13 10555 Berlin		10. FKZ: 363 01 046
		11. Seitenzahl: XXI, 141
		12. Literaturangaben: 127
7. Fördernde Institution (Name, Abschrift) Umweltbundesamt, Postfach 330022, 14191 Berlin		13. Tabellen und Diagramme: 65 Tabellen
		14. Abbildungen: 8 Abbildungen
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit den Verwertungskapazitäten für verbrauchte Industriekatalysatoren in Deutschland und ihren logistischen Strukturen. Sie untersucht die Einflussfaktoren auf die Kreislaufführung und diskutiert mögliche Maßnahmen zu ihrer Verbesserung. Die wichtigsten Ergebnisse sind wie folgt: • Recyclingkapazitäten sind für Metallkatalysatoren in Deutschland bzw. im europäischen Ausland in ausreichendem Maße vorhanden. • Nur ein Teil der verbrauchten Nichtelegmetallkatalysatoren wird recycelt. Davon wird der Großteil in Deutschland wieder aufbereitet. Ein kleinerer Teil wird zur Verwertung ins europäische Ausland verbracht. Verbrauchte Katalysatoren, die nicht recycelt werden, verwendet man oft als Bergversatzmaterial im Inland. Für die Beseitigung werden regelmäßig inländische Beseitigungskapazitäten in Anspruch genommen. • Die Recyclingrate für Nichtelegmetallkatalysatoren bezogen auf das Metall beträgt ca. 50% und auf den Katalysator über 60%. Diese Angaben stellen wegen der begrenzten Datenbasis eine grobe Schätzung mit einer Genauigkeit von $\pm 25\%$ dar. Dabei differiert die Recyclingrate von einem Metall zum anderen, von einem Katalysator zum anderen und von einem Katalysatoranwender zum anderen. • Aufbauend auf den rechtlichen, technischen und wirtschaftlichen Einflussfaktoren werden Maßnahmen zur Förderung des Recycling diskutiert. Neben einer Erhöhung der Transparenz der Entsorgungswege und einer Verstärkung von Aufklärungsmaßnahmen können Innovationen bei den Recyclingverfahren und die Verbesserung der Rezyklierbarkeit von Massen- und kritischen Katalysatoren zur Förderung des Recycling beitragen. Die freiwillige Katalysatorrücknahme durch die Katalysatorhersteller würde bei intensiverem Einsatz die Wirtschaftlichkeit des Recycling verbessern und die Transparenz erhöhen. Die Rücknahmeverpflichtung durch den Katalysatorhersteller sowie die Präzisierung und Harmonisierung von rechtlichen Regelungen stellen viel diskutierte Punkte dar. Gegen die Rücknahmeverpflichtung wird durch die Katalysatorhersteller mit der ungleichen Zusammensetzung der frischen und der verbrauchten Katalysatoren argumentiert. Eine Kombination verschiedener Maßnahmen kann am besten zur Förderung des Recycling von verbrauchten Katalysatoren führen. Dabei ist eine Zusammenarbeit aller Beteiligten für den Erfolg notwendig.		
17. Schlagwörter Katalysator, verbrauchter Katalysator, verbrauchter Katalysator / Verbleib, Edelmetallkatalysator, Nichtelegmetallkatalysator, Zeolithe, verbrauchter Katalysator / Verwertung, verbrauchter Katalysator / Beseitigung, verbrauchter Katalysator / Recycling, Recyclingverfahren, Katalysator / Stofffluss, verbrauchter Katalysator / Recycling / Einflussfaktor, verbrauchter Katalysator / Recycling / Fördermaßnahmen		
18. Preis	19.	20.

Berichtskennblatt

1. Report No.	2.	3.
4. Report Title Status of recovery of spent catalysts in the chemical industry and the influencing factors for the improvement of the closed loop management		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Hassan, Ali		8. Report Date 31.10.2002
		9. Publication Date
6. Performing Organisation Prof. Dr.-Ing. Ali Hassan Elberfelder Str. 13 10555 Berlin		10. UFOPLAN-Ref-No. FKZ: 363 01 046
		11. No of pages: XXI, 141
		12. No of references: 127
7. Sponsoring agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Postfach 330022, 14191 Berlin		13. No of tables and diagrams: 65 tables
		14. No of figures: 8 figures
15. Supplementary Notes		
16. Abstract The current investigation deals with the capacity for the recovery of spent industrial catalysts in Germany as well as with the logistical structures. It investigates the influencing factors on closed loop management and discusses possible measures for its improvement. The most important results are as follows: • Sufficient capacity is available for spent metal catalysts in Germany and in other EU countries. • Spent non-precious metal catalysts are only partially recycled. Thereof, a large proportion is re-claimed in Germany. A smaller amount is transferred for recycling to other EU countries. Spent catalysts, which are not recycled, are often used domestically as filling material in mine offsets. Domestic landfills are also regularly utilized for the disposal of spent catalysts. • The recycling rate for non-precious metal catalysts, related to the metal, amounts to around 50% and that related to the catalyst to more than 60%. These figures represent - due the limited data base - a rough estimation with an accuracy of $\pm 25\%$. Thereby, the recycling rate varies from one metal to another, from one catalyst to another, and from one catalyst user to another. • Measures for the promotion of the recycling, based on the legal, technical and economic factors, are discussed. Along with the rising of transparency for disposal routes and ecological awareness, innovations in recycling processes and improvement of recyclability of mass and critical catalysts are important contributions. Intensive application of voluntary retrieval of spent catalysts by the manufacturers would improve the economics of recycling and increase the transparency. The commitment of the catalyst manufacturers for retrieval of spent catalysts and the more precise rendering and harmonization of legal regulations are frequently discussed topics. Against the commitment for retrieval, it is argued by the catalyst manufacturers that the fresh and the spent catalyst have different compositions. A combination of various measures can best contribute to the promotion of recycling of spent catalysts. Thereby, a cooperation of all parties concerned is necessary for success.		
17. Keywords Catalyst, spent catalyst, spent catalyst / disposition, precious metal catalyst, non precious metal catalyst, Zeolites, spent catalyst / recovery, spent catalyst / disposal, spent catalyst / recycling, recycling process, catalyst / material stream, spent catalyst / recycling / influencing factor, spent catalyst / recycling / measures for promotion		
18. Price	19.	20.

Zusammenfassung

Technische Katalysatoren spielen eine entscheidende Rolle in der chemischen Industrie, der Erdölverarbeitung und den Umweltprozessen. Da sie eine begrenzte Lebensdauer (Standzeit) haben, müssen sie nach einer gewissen Zeit ersetzt werden. Die verbrauchten Katalysatoren werden recycelt, anderweitig verwertet oder beseitigt.

Eine Übersicht über die in der chemischen Industrie und der Erdölverarbeitung eingesetzten Katalysatoren und ihren Verbrauch liefert die Studie des UFOPLANs, FKZ 299.93.301. Diese hat gezeigt, dass beim Recycling und bei der stofflichen Verwertung, insbesondere bei den Nichtedelmetallkatalysatoren, Reserven bestehen.

Die Ergebnisse der oben genannten Studie konnten jedoch keine präzise Antwort auf die Frage geben, welche Einflussgrößen auf die Kreislaufführung wirken und wie diese verbessert werden können. Vor allem fehlten genauere Informationen zu den Recycling- und Verwertungskapazitäten sowie den logistischen Strukturen und den Verwertungs- und Beseitigungswegen in Deutschland.

Die vorliegende Studie beabsichtigt, diese Fragen zu beantworten, und gilt als eine Ergänzung zu der ersten.

Mengen und Spezifikationen der Industriekatalysatoren

Katalysatoren werden in den industriellen Anwendungsbereichen Erdölverarbeitung, chemische Produktion, Polymerisation und in Umweltprozessen, eingesetzt. Sie werden nach der Katalysatorart in Edelmetallkatalysatoren, Nichtedelmetallkatalysatoren, Säure-Basen-Katalysatoren und Mineralsäuren unterteilt. Die letzteren werden in dieser Untersuchung nicht weiter behandelt.

Fast das gesamte Erdöl durchläuft irgendwelche katalytische Prozesse. Die Anzahl der Katalysatoren ist begrenzt, sie liegen jedoch in vielen Varianten vor. Die wichtigsten in Deutschland gebräuchlichen katalytischen Prozesse sind das katalytische Kracken, das katalytische Reforming, das Hydrotreating und das Hydrocracking. Für das katalytische Kracken werden Zeolithe und für das katalytische Reforming Edelmetallkatalysatoren eingesetzt. Die Hydrotreating-Prozesse, die hauptsächlich der Entschwefelung von Erdölfractionen dienen, verwenden als Katalysatoren überwiegend Cobalt-Molybdän-Sulfide.

In der chemischen Industrie in Deutschland werden über 45 Mio. Tonnen chemischer Produkte pro Jahr mit Hilfe von katalytischen Prozessen hergestellt, die im Segment der Basis- und Industriechemikalien mit ca. 85% dominieren. Dagegen haben die katalytischen Prozesse bei den Feinchemikalien und Spezialitäten nur einen Anteil von ca. 20%. In beiden Segmenten wird eine sehr große Anzahl von Katalysatoren, vor allem Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren, verwendet.

In der Polymerindustrie werden mehr als 5 Mio. t/a katalytisch hergestellt, der Großteil davon sind Polyolefine. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren dominieren in diesem Segment. An zweiter Stelle stehen die Phillips-Katalysatoren. Die Single-Site-Katalysatoren setzen sich immer mehr durch und ersetzen die konventionellen Katalysatoren. Die letzteren werden aber weiter verbessert. Die Polymerisationskatalysatoren werden in kleineren Mengen eingesetzt und verbleiben regelmäßig im Produkt.

Die Umweltkatalysatoren haben drei Einsatzgebiete: Entstickung in Großkraftwerken, Entstickung in anderen NO_x-Erzeugern und Reinigung von Abgasen und Abluft von schädlichen organischen Verbindungen. In der ersten Anwendung dominieren heute die Vanadiumoxid-Wolframoxid-Katalysatoren. In der zweiten Anwendung werden neben Nichtedelmetallkatalysatoren auch Zeolithe eingesetzt, während im dritten Segment sowohl Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren als auch Zeolithe Anwendung finden.

Verbleib verbrauchter Edelmetallkatalysatoren

Metalle der Platingruppe spielen eine sehr wichtige Rolle in der Katalysatortechnologie. Silber wird nur in wenigen Prozessen, jedoch in größeren Mengen und Gold nur in sehr wenigen Prozessen eingesetzt.

Edelmetallkatalysatoren werden fast immer recycelt. Eine Ausnahme stellen solche mit sehr geringen Metallkonzentrationen dar. Zielprodukte sind werkstoffliche Metalle und Metallsalze. Ausgereifte pyro- und hydrometallurgische Recyclingverfahren stehen dafür zur Verfügung.

Recyclingkapazitäten für die Katalysatoren der Platingruppe und des Silbers sind sowohl im Inland als auch im Ausland ausreichend vorhanden. Sie sind jedoch in den Händen von wenigen hochspezialisierten Unternehmen an wenigen Standorten für die Recyclinganlagen. Die genannten Katalysatoren werden daher oft über Landesgrenzen hinweg in beide Richtungen zum Recycling verbracht.

Verbleib verbrauchter Nichtedelmetallkatalysatoren

Das Hauptziel des Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren ist die Rückgewinnung der Metalle. In manchen Recyclingverfahren wird das Trägermaterial in eine verwertbare Form überführt. Dabei sind sowohl hydrometallurgische als auch pyrometallurgische Recyclingverfahren gebräuchlich, die für die meisten Nichtedelmetallkatalysatoren in ausreichenden Kapazitäten in Deutschland bzw. in anderen EU-Staaten verfügbar sind. Die Anzahl der Recyclingunternehmen ist relativ begrenzt. Einige unter ihnen sind auf das Recycling von verbrauchten Katalysatoren spezialisiert, andere sind Metallverwertungsunternehmen für Sekundärrohstoffe, die auch verbrauchte Katalysatoren verwerten. Die letztgenannten Unternehmen sind flexibel im Einsatz ihrer Recyclingkapazitäten.

Teilweise werden die verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren in anderen Verwendungen verwertet. In Deutschland ist die Verwendung als Bergversatzmaterial relativ verbreitet. Diese ökologisch fragwürdige Verwertungsmethode ist preisgünstiger als das Deponieren.

Werden verbrauchte Nichtedelmetallkatalysatoren nicht verwertet, so werden sie in Deponien beseitigt. In diesem Falle müssen die verbrauchten Katalysatoren so behandelt werden, dass sie die Umwelt nicht mehr belasten. Vor allem müssen die Grenzwerte für die Eluate berücksichtigt werden.

Verbleib verbrauchter Säure-Basen-Katalysatoren

Säure-Basen-Katalysatoren werden als Katalysatoren und als Trägermaterial eingesetzt. Die Zeolithe stellen die wichtigsten Katalysatoren innerhalb dieser Gruppe dar. Ca. 90% von ihnen werden dabei im katalytischen Cracken verwendet. Heute wird der größte Teil der verbrauchten Zeolithe in Zementwerken in Deutschland oder in anderen europäischen Ländern

verbrannt. Die hohen Temperaturen sorgen dafür, dass die Verunreinigungen verbrannt werden. Die Schwermetalle in den Zeolithen werden im Klinker eingebunden. Die Handhabung der anderen verbrauchten Säure-Basen-Katalysatoren ist nicht einheitlich. Sie werden im Straßen- und Dammbau verwertet oder in Deponien beseitigt.

Logistische Strukturen für die Entsorgung von verbrauchten Katalysatoren

Die logistischen Strukturen für den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren werden stark durch die Beziehungen zwischen den Akteuren in der Katalysatorwirtschaft beeinflusst und bilden die Basis für die Ermittlung der Stoffflüsse.

Die Analyse der logistischen Strukturen zeigt, dass die Katalysatoranwender in den meisten Fällen Entsorgungsunternehmen bzw. Altmetallhändler mit der Entsorgung beauftragen. Entsorgungsunternehmen beauftragen in manchen Fällen ihrerseits weitere Unternehmen mit Teilaufgaben. Die Altmetallhändler suchen geeignete Entsorgungsunternehmen und fungieren damit nur als Vermittler. Dadurch kann die Transparenz der Entsorgungswege beeinträchtigt werden.

In einigen Fällen entsorgen die Katalysatoranwender die verbrauchten Katalysatoren in eigener Regie. Auch werden verbrauchte Katalysatoren teilweise durch die Katalysatorhersteller zurückgenommen. Dies gilt beispielsweise für die Zeolithe aus dem katalytischen Cracken sowie für einen Teil der Entstickungskatalysatoren und für manche Katalysatoren der Feinchemie.

Ein großer Teil der verbrauchten Katalysatoren wird in Deutschland verwertet. Ein kleinerer Teil wird zur Verwertung ins europäische Ausland verbracht. Bedeutende Mengen verbrauchter Katalysatoren, die nicht recycelt werden, werden als Bergversatzmaterial verwendet. Für die Beseitigung werden regelmäßig inländische Beseitigungskapazitäten in Anspruch genommen.

Stoffflüsse der verbrauchten Katalysatoren

Es fallen ca. 800 t/a Katalysatoren der Platingruppe und ca. 200 t/a Silber-Katalysatoren an. Diese werden fast vollständig im Inland oder im Ausland recycelt. Die Verbringung der verbrauchten Katalysatoren ins Ausland ist bedingt durch die kleine Anzahl von Recyclingunternehmen mit über ganz Europa verteilten Recyclingkapazitäten und der Konkurrenzsituation. Dadurch ergeben sich bedeutende Stoffflüsse über die Landesgrenzen hinweg.

Nichtedelmetallkatalysatoren bilden die wichtigste Gruppe unter den Industriekatalysatoren mit mehr als 20.000 t/a. Nur ein Teil der verbrauchten Katalysatoren wird recycelt, der Rest wird anderweitig verwertet oder beseitigt. In dieser Untersuchung wurde bestätigt, dass für das Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren noch immer Potenzial besteht. Die Recyclingrate bezogen auf das Metall beträgt ca. 50%. Da die Metallrückgewinnung nicht vollständig ist und manche Katalysatormetalle im Rückstand verbleiben, liegt die Katalysatorrecyclingrate bei über 60%. Diese Angaben stellen wegen der begrenzten Datenbasis eine grobe Schätzung mit einer Genauigkeit von $\pm 25\%$ dar. Die Hauptgründe für die relativ geringe Recyclingrate liegen in den hohen Recyclingkosten aufgrund ungünstiger Zusammensetzung und kleiner Mengen einheitlicher Katalysatoren. Dabei differiert die Recyclingrate von einem Metall zum anderen und von einem Katalysator zum anderen mit demselben Metall als Aktivkomponente, aber auch von einem Katalysatoranwender zum anderen durch die unterschiedliche Umweltpolitik des Unternehmens.

Bezogen auf die Katalysatormetalle kann der Stand des Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren folgendermaßen charakterisiert werden:

- Chrom-Katalysatoren werden kaum recycelt.
- Cobalt-Katalysatoren werden auch für kleine Konzentrationen recycelt (Recyclingrate: im oberen Bereich).
- Kupfer-Katalysatoren werden nur teilweise recycelt (Recyclingrate: im mittleren Bereich).
- Eisen-Katalysatoren werden bei höheren Metallgehalten oft recycelt (Recyclingrate: im mittleren Bereich).
- Molybdän-Katalysatoren werden oft recycelt (Recyclingrate: im oberen Bereich).
- Nickel-Katalysatoren werden überwiegend recycelt (Recyclingrate: im oberen Bereich).
- Vanadium wird aus bestimmten Katalysatoren zurückgewonnen (Recyclingrate: im mittleren Bereich).
- Wolfram-Katalysatoren werden nur teilweise recycelt (Recyclingrate: im unteren Bereich).
- Zink-Katalysatoren werden nur teilweise recycelt (Recyclingrate: im unteren Bereich).

Analog zu den Edelmetallkatalysatoren sind die Recyclingkapazitäten der Nichtedelmetallkatalysatoren in der ganzen EU verteilt. In Deutschland bestehen große Recyclingkapazitäten für die wichtigsten Nichtedelmetallkatalysatoren. Trotzdem werden bedeutende Mengen zum Zwecke der Verwertung grenzüberschreitend verbracht.

Säure-Basen-Katalysatoren bilden der Menge nach die zweitwichtigste Gruppe nach den Nichtedelmetallkatalysatoren. Die Zeolithe für das katalytische Cracken stellen bei weitem die wichtigsten Katalysatoren innerhalb dieser Gruppe mit einem Verbrauch von ca. 8.500 t/a in Deutschland dar, die heute zum größten Teil in Zementwerken verbrannt werden. Andere Säure-Basen-Katalysatoren spielen mit ca. 1.500 t/a eine untergeordnete Rolle. Sie werden in anderen Verwendungen verwertet oder beseitigt.

Wegen der verteilten Recyclingkapazitäten und der Konkurrenzsituation werden alle Arten von verbrauchten Katalysatoren oft grenzüberschreitend verbracht. In Deutschland befinden sich jedoch bedeutende Recyclingkapazitäten, die auch von Katalysatoranwendern aus dem Ausland in Anspruch genommen werden. Dabei spielen die Transportkosten eine untergeordnete Rolle.

Einflussfaktoren auf den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren

Der Verbleib der verbrauchten Katalysatoren wird durch drei Gruppen von Faktoren beeinflusst: rechtliche, technische und wirtschaftliche.

Die rechtlichen Regelungen bilden die Rahmenbedingungen, die immer eingehalten werden müssen. Danach werden die verbrauchten Katalysatoren als Abfälle definiert. Ihre Verwertung wird nach dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz der Beseitigung vorgezogen, wenn die Verwertung technisch machbar, wirtschaftlich zumutbar und ökologisch sinnvoll ist.

Ein Teil der verbrauchten Katalysatoren wird als nicht-überwachungsbedürftig, ein zweiter Teil als überwachungsbedürftig und der Rest als besonders überwachungsbedürftig eingestuft. Für die grenzüberschreitende Verbringung gilt die Klassifikation nach dem Beschluss des

OECD-Rates. Danach wird ein wichtiger Teil der verbrauchten Katalysatoren der grünen Liste zugeordnet, der keines Notifizierungsverfahrens bedarf. Dagegen ist ein Notifizierungsverfahren für diejenigen verbrauchten Katalysatoren notwendig, die der gelben oder roten Liste zugeordnet werden. Die letztgenannten enthalten gefährliche Verbindungen oder Zubereitungen bzw. sind mit gefährlichen Stoffen stark kontaminiert. Diese Klassifikation hat eine große Bedeutung für den Umgang mit den verbrauchten Katalysatoren, da ein Notifizierungsverfahren aufwändig und mit mehr Kosten verbunden ist. Auf der anderen Seite kann der Weg der verbrauchten Katalysatoren im Falle eines Notifizierungsverfahrens besser verfolgt werden.

In der Umsetzung der zahlreichen rechtlichen Regelungen im Zusammenhang mit dem Recycling von verbrauchten Katalysatoren ergeben sich einige Probleme. Erstens ist die Abgrenzung zwischen Verwertung und Beseitigung nicht immer eindeutig. Zweitens ist die Dauer der Abfalleigenschaft im Sinne der Abgrenzung zwischen Abfall und Sekundärrohstoff von einem EU-Land zum anderen unterschiedlich. Drittens entstehen durch die Klassifikation der verbrauchten Katalysatoren Freiräume für Interpretationen.

Eine Anzahl von technischen Einflussfaktoren bestimmt die technische Machbarkeit für ein vorgegebenes Recyclingziel. Dabei ist die Grenze zwischen technischen und wirtschaftlichen Einflussfaktoren fließend. Mit ausreichendem materiellen Einsatz können die technischen Grenzen verschoben bzw. überwunden werden. Folgende technische Einflussfaktoren sind für das Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren von besonderer Bedeutung: Katalysatormetall, Art des Katalysators, Metallgehalt, Heterogenität des Katalysators sowie Art und Menge der Verunreinigungen. Sie bestimmen darüber, ob der verbrauchte Katalysator mit einem bestimmten Recyclingverfahren überhaupt, und wenn ja ob mit vertretbarem wirtschaftlichen Aufwand recycelt werden kann. Sie bilden auch die Grundlage für die Auswahl eines geeigneten Recyclingverfahrens für einen bestimmten Katalysator.

Die wirtschaftlichen Einflussfaktoren bestimmen den wirtschaftlichen Nutzen des Recycling und können in monetäre und qualitative Einflussfaktoren unterteilt werden. Dabei wird die Wirtschaftlichkeit des Recycling durch folgende Faktoren bestimmt: Metallpreis und Metallgehalt auf der Ertragsseite sowie Heterogenität des Katalysators, Art des Metalls, Verunreinigungen im verbrauchten Katalysator und Menge des verbrauchten Katalysators auf der Kostenseite. Der Metallpreis und der Metallgehalt spielen dabei eine entscheidende Rolle. Für eine vorläufige Entscheidung wird ein Metallgehalt definiert, der beim aktuellen Metallpreis zu einem Nullgewinn führt. Für eine detaillierte wirtschaftlich-monetäre Betrachtung müssen alle Einflussfaktoren im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsrechnung berücksichtigt werden. Für eine endgültige Entscheidung sollte man auch die nicht-monetären Kriterien berücksichtigen, die in vielen Fällen für das Recycling von verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren sprechen. Ein Beispiel hierfür ist das Risiko eines Katalysatoranwenders bei unverschuldeter, aber unsachgemäßer Beseitigung der verbrauchten Katalysatoren.

Für die Entscheidungsfindung müssen alle Einflussfaktoren herangezogen werden. Während die rechtlichen und ein Teil der technischen Einflussfaktoren als Rahmenbedingungen betrachtet werden, bilden die wirtschaftlichen Einflussfaktoren die Entscheidungskriterien. Die genannten Einflussfaktoren sind teilweise voneinander abhängig, so dass eine iterative Entscheidungsfindung notwendig ist.

Maßnahmen zur Förderung des Recycling von verbrauchten Katalysatoren

Aufbauend auf den oben angegebenen Einflussfaktoren werden einige Maßnahmen diskutiert, die zur Förderung des Recycling beitragen können.

Die Transparenz der Entsorgungswege ist ein wichtiges Instrument zur Einflussnahme auf das Recycling von verbrauchten Katalysatoren. Bis heute sind genauere Kenntnisse über die Mengen von Katalysatoren, ihren Verbleib und die Entsorgungswege nicht vorhanden. Dadurch wird eine sachliche Diskussion erschwert. Eine höhere Transparenz wäre im Interesse aller Beteiligten. Die Katalysatoranwender könnten durch Bekanntgabe von Daten zu den verbrauchten Katalysatoren sowie durch eine bessere Kontrolle der Entsorgungswege ihrer verbrauchten Katalysatoren zur Transparenz beitragen. Die Interessensvertretungen der Entsorgungsunternehmen können auch eine wichtige Rolle spielen, indem sie Daten zu den entsorgten Katalysatoren statistisch erfassen. Eine Sektion für die Entsorgung von verbrauchten Katalysatoren in einem bestehenden Verband könnte diese Aufgaben fördern. Eine weitere Maßnahme wäre die Förderung des Umweltbewusstseins über den Umgang mit verbrauchten Katalysatoren. Behörden und Verbände der Akteure können durch Organisation von Informationsveranstaltungen und Tagungen eine wichtige Rolle dabei spielen.

Auch Innovationen können als Instrument eingesetzt werden, um das Recycling von verbrauchten Katalysatoren voranzutreiben. Bedarf besteht für verbrauchte Katalysatoren, die in größeren Mengen anfallen und höhere Metallgehalte aufweisen. Dabei können neue Recyclingverfahren entwickelt und vorhandene für weitere Katalysatoren angepasst werden. Die Wirtschaftlichkeit der Recyclingverfahren sollte dabei gewährleistet bleiben.

Die freiwillige Katalysatorrücknahme durch den Katalysatorhersteller wäre eine wirksame Methode, wenn sie intensiver eingesetzt würde. Heute ist sie auf einige wenige Katalysatoren beschränkt. Während diese Praxis bei Edelmetallkatalysatoren und verbrauchten Zeolithen aus dem katalytischen Kracken weit verbreitet ist, werden nur geringe Teile der Entstickungskatalysatoren und nur einige gut rezyklierbare Nichtedelmetallkatalysatoren freiwillig zurückgenommen. Die Vorteile einer solchen Maßnahme liegen in der höheren Transparenz und im Mengenvorteil bei der Verwertung. Eine größere Menge zurückgenommener Katalysatoren fördert außerdem Innovationen. Es wird sich zeigen, ob die freiwillige Katalysatorrücknahme sich durchsetzen wird.

Wirtschaftliche Anreize können auch zur Förderung des Recycling beitragen. Sie könnten den Anteil der recycelten Katalysatoren erhöhen. Auf der anderen Seite besteht die Gefahr, dass die Marktkräfte ausgeschaltet werden und Innovationen gehemmt werden.

Gesetzliche Maßnahmen stellen einen viel diskutierten Punkt dar. Vor allem wurde die Rücknahmeverpflichtung der Katalysatorhersteller vorgeschlagen, die zu einer höheren Recyclingrate führen würde. Dagegen wird durch die Katalysatorhersteller argumentiert, dass die Zusammensetzung eines verbrauchten Katalysators in vielen Fällen, hauptsächlich aufgrund von Prozessverunreinigungen, von denen des frischen Katalysators abweicht. Eine weitere rechtliche Einflussnahme ist durch Präzisierung und Harmonisierung vorhandener rechtlicher Regelungen möglich, wie z.B. bei der Abgrenzung der Verwertung von der Beseitigung, der Dauer der Abfalleigenschaft und der Klassifikation der verbrauchten Katalysatoren.

Auch Kooperationen zwischen den Akteuren der Katalysatorwirtschaft können das Recycling positiv beeinflussen. Zu erwähnen sind die Entwicklung von Entsorgungskonzepten für neue oder vorhandene Katalysatoren. Es können beispielsweise Katalysatorhersteller und Ent-

sorgungsunternehmen zusammenarbeiten, um während der Entwicklung eines neuen Katalysators ein Entsorgungskonzept zu entwickeln. Außerdem können entsorgungstechnische Erfahrungen der Entsorgungsunternehmen in die Entwicklung von Katalysatoren einfließen.

Zukünftige Entwicklung bei den Katalysatoren und ihr Einfluss auf das Recycling

Verschiedene Entwicklungen in der Katalysatorwirtschaft können das Recycling von verbrauchten Katalysatoren in Zukunft stark beeinflussen. Aktivität, Selektivität und Standzeit der Katalysatoren werden regelmäßig verbessert. Dadurch sinkt der spezifische Katalysatorbedarf. Außerdem werden viele Katalysatoren durch umweltfreundlichere substituiert. Auf der anderen Seite führen Modifikationen der Umweltgesetze und Marktanforderungen zu zunehmender Anwendung von Katalysatoren im Raffineriewesen und bei den Umweltprozessen. Es ist daher zu erwarten, dass der Gesamtverbrauch der Katalysatoren in Deutschland sich nicht wesentlich verändert.

Mittelfristig steigende Deponiekosten und Modifikationen der Umweltgesetze werden zur Zunahme des Recycling von verbrauchten Katalysatoren führen. Außerdem entsteht langsam ein Umweltbewusstsein hinsichtlich des Verbleibs von verbrauchten Katalysatoren. Die Katalysatorhersteller reagieren teilweise auf diese Entwicklung mit freiwilliger Rücknahme von verbrauchten Katalysatoren und setzen dieses Instrument für Marketingzwecke ein. Auch wird das Recycling durch neuere Innovationen in der Verfahrenstechnik und dem Hüttenwesen vorangetrieben.

Schlussfolgerungen

Für das Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren besteht noch immer Potenzial, da die Recyclingrate für viele Metalle relativ niedrig ist. Vor allem für Nickel, Vanadium und Zink kann die Recyclingrate gesteigert werden.

Eine Kombination verschiedener Maßnahmen kann am besten zur Förderung des Recycling von verbrauchten Katalysatoren führen. Dabei ist eine Zusammenarbeit aller Beteiligten für den Erfolg notwendig.

Vorwort

Im Jahre 2000 wurde von mir eine Studie im Auftrage des Umweltbundesamtes zum Thema „Rohstoffeinsparung durch Kreislaufführung von verbrauchten Katalysatoren aus der chemischen Produktion“ erstellt (UFOPLAN, FKZ 299.93.301).

Die Ergebnisse der oben genannten Studie konnten keine präzise Antwort auf die Frage geben, welche Einflussgrößen auf die Kreislaufführung wirken und wie diese verbessert werden können. Vor allem fehlten genauere Informationen zu den Recyclings- und Verwertungskapazitäten sowie zu den logistischen Strukturen und zu den Verwertungs- und Entsorgungswegen in Deutschland.

Die vorliegende Studie beabsichtigt, diese Fragen zu beantworten und gilt damit als eine Ergänzung zu der ersten Studie. Dabei können einige Statistiken von der ersten Studie abweichen. Dies ist auf verschiedene Gründe zurückzuführen. Erstens konnten genauere Daten akquiriert werden. Zweitens hat sich die Situation des Verbrauchs und Verbleibs von Katalysatoren in Deutschland aufgrund von Weiterentwicklungen bei den Katalysatoren, Modifikationen von Umweltregelungen und steigenden Metallpreisen verändert. Es kommt dazu, dass bestimmte Begriffe neu definiert wurden, so dass die dazugehörigen statistischen Daten sich änderten.

Einige Definitionen, Angaben und Darstellungen wurden aus der ersten Studie übernommen, um das Lesen zu erleichtern. Neuakquirierte Daten stehen teilweise in dem Text ohne Quellenangaben. Entweder wurden sie aus vielen einzelnen Quellen zusammengestellt und interpretiert, oder es handelt sich um persönliche Mitteilungen. Ein Teil der Daten musste auf Basis von Analogien geschätzt werden. Gewisse Unsicherheiten bestehen sowohl bei der Schätzung des Verbrauchs von Katalysatoren als auch bei der Recyclingrate.

Prof. Dr.-Ing. Ali Hassan

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, den 23.10.2002
Prof. Dr.-Ing. Ali Hassan

Grobgliederung

Berichtskennblatt (deutsch)

Berichtskennblatt (englisch)

Vorwort

Danksagung

Zusammenfassung

Verzeichnis der Abbildungen

Verzeichnis der Tabellen

Abkürzungen

1. EINLEITUNG.....	1
2. GRUNDBEGRIFFE ZU DEN VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN.....	4
3. MENGEN UND SPEZIFIKATIONEN DER INDUSTRIEKATALYSATOREN	10
4. VERBLEIB DER VERBRAUCHTEN EDELMETALLKATALYSATOREN.....	25
5. VERBLEIB DER VERBRAUCHTEN NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN.....	33
6. VERBLEIB DER VERBRAUCHTEN SÄURE-BASEN-KATALYSATOREN	58
7. LOGISTISCHE STRUKTUREN FÜR DIE ENTSORGUNG VON VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN.....	61
8. STOFFFLÜSSE DER VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN	67
9. EINFLUSSFAKTOREN AUF DEN VERBLEIB DER VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN ..	88
10. MAßNAHMEN ZUR FÖRDERUNG DES RECYCLING VON KATALYSATOREN.....	117
11. ZUKÜNFTIGE ENTWICKLUNG DES VERBRAUCHS UND VERBLEIBS VON KATALYSATOREN.....	129
12. SCHLUSSFOLGERUNGEN	133
LITERATUR	136

Gliederung

Berichtskennblatt (deutsch)

Berichtskennblatt (englisch)

Vorwort

Danksagung

Zusammenfassung

Verzeichnis der Abbildungen

Verzeichnis der Tabellen

Abkürzungen

1.	EINLEITUNG	1
1.1	PROBLEMHINTERGRUND	1
1.2	ZIELE DER UNTERSUCHUNG	1
1.3	ABGRENZUNG DER UNTERSUCHUNG	2
1.4	GLIEDERUNG DER UNTERSUCHUNG	2
1.5	ANGEWANDTE METHODIK	2
1.6	INFORMATIONQUELLEN	3
2.	GRUNDBEGRIFFE ZU DEN VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN	4
2.1	KLASSIFIKATION DER KATALYSATOREN	4
2.2	DEFINITION DER VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN	4
2.3	DER KATALYSATORMARKT IN DEUTSCHLAND	5
2.4	VERBLEIB DER VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN	6
2.4.1	Recycling	6
2.4.1.1	Hydrometallurgische Verfahren	7
2.4.1.2	Pyrometallurgische Verfahren	7
2.4.1.3	Elektrochemische Verfahren	8
2.4.2	Verwertung in anderen Verwendungen	8
2.4.3	Beseitigung	8
3.	MENGEN UND SPEZIFIKATIONEN DER INDUSTRIEKATALYSATOREN	10
3.1	EINLEITUNG	10
3.2	RAFFINERIEPROZESSE	10
3.2.1	Katalytisches Cracken	11
3.2.2	Katalytisches Reforming	11
3.2.3	Hydrotreating-Prozesse	11
3.2.4	Hydrocracking	12
3.3	PROZESSE DER CHEMISCHEN INDUSTRIE	12
3.3.1	Anorganisch-chemische Prozesse	12
3.3.2	Organisch-chemische Prozesse	14
3.4	POLYMERISATIONSPROZESSE	20
3.5	UMWELTPROZESSE	21
3.6	FAZIT	23
4.	VERBLEIB DER VERBRAUCHTEN EDELMETALLKATALYSATOREN	25
4.1	EINLEITUNG	25
4.2	RECYCLINGVERFAHREN FÜR VERBRAUCHTE EDELMETALLKATALYSATOREN	25
4.2.1	Recyclingverfahren für PGM-Katalysatoren	25
4.2.1.1	Hydrometallurgische Verfahren	26
4.2.1.2	Pyrometallurgische Verfahren	27
4.2.1.3	Platinscheiderei	28
4.2.2	Recyclingverfahren für Silber-Katalysatoren	29
4.3	RECYCLINGKAPAZITÄTEN FÜR EDELMETALLKATALYSATOREN	30
4.3.1	Recyclingkapazität für PGM-Katalysatoren	30
4.3.2	Recyclingkapazität für Silber-Katalysatoren	31
4.4	FAZIT	32
5.	VERBLEIB DER VERBRAUCHTEN NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN	33

5.1	EINLEITUNG	33
5.2	RECYCLINGVERFAHREN FÜR NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN	34
5.2.1	Einleitung	34
5.2.2	Entfernung von Prozessverunreinigungen.....	36
5.2.3	Hydrometallurgische Verfahren	37
5.2.3.1	Vollständiger Aufschluss	37
5.2.3.2	Aufschluss des Trägermaterials	37
5.2.3.3	Aufschluss des Metalls	38
5.2.3.4	Trennverfahren.....	38
5.2.4	Pyrometallurgische Verfahren.....	39
5.2.5	Gemischte Verfahren	40
5.2.6	Auswahl des Recyclingverfahrens	40
5.3	RECYCLINGKAPAZITÄTEN FÜR VERBRAUCHTE NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN	42
5.3.1	Einleitung	42
5.3.2	Chrom-Katalysatoren	44
5.3.3	Cobalt-Katalysatoren	44
5.3.4	Eisen-Katalysatoren	45
5.3.5	Kupfer-Katalysatoren	46
5.3.6	Molybdän-Katalysatoren	47
5.3.7	Nickel-Katalysatoren	48
5.3.8	Vanadium-Katalysatoren	49
5.3.9	Wolfram-Katalysatoren	50
5.3.10	Zink-Katalysatoren	51
5.3.11	Andere Nichtedelmetallkatalysatoren	52
5.4	NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN: VERWERTUNG IN ANDEREN VERWENDUNGEN	52
5.4.1	Wiedereinsatz von verbrauchten Katalysatoren	52
5.4.2	Verwertung in Düngemitteln.....	53
5.4.3	Verwertung von Trägerkatalysatoren in Zementwerken.....	53
5.4.4	Verwertung von verbrauchten Katalysatoren als Bergversatzmaterial.....	53
5.4.5	Andere Verwertungsmöglichkeiten	55
5.5	BESEITIGUNG VON NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN	55
5.6	FAZIT	56
6.	VERBLEIB DER VERBRAUCHTEN SÄURE-BASEN-KATALYSATOREN	58
6.1	EINLEITUNG	58
6.2	ZEOLITHE AUS DEM KATALYTISCHEN KRACKEN	59
6.3	ANDERE SÄURE-BASEN-KATALYSATOREN	60
6.4	FAZIT	60
7.	LOGISTISCHE STRUKTUREN FÜR DIE ENTSORGUNG VON VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN.....	61
7.1	EINLEITUNG	61
7.2	DIE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DEN AKTEUREN IN DER KATALYSATORWIRTSCHAFT.....	61
7.2.1	Allgemeines.....	61
7.2.2	Die Beziehungen zwischen den Katalysatorherstellern und -anwendern	62
7.2.3	Die Beziehung zwischen Katalysatoranwendern und -entsorgern.....	62
7.3	ZUSAMMENWIRKEN DER AKTEURE	63
7.3.1	Möglichkeiten des Zusammenwirkens der Akteure.....	63
7.3.2	Probleme beim Zusammenwirken der Akteure	63
7.3.3	Längerfristige Lagerung von verbrauchten Katalysatoren.....	64
7.3.4	Grenzüberschreitende Verbringungen innerhalb der EU.....	65
7.3.5	Grenzüberschreitende Verbringungen in die bzw. aus der EU.....	65
7.4	FAZIT	66
8.	STOFFFLÜSSE DER VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN	67
8.1	EINLEITUNG	67
8.2	GESAMTSTOFFFLÜSSE DER VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN	67
8.2.1	Verbrauchte Katalysatoren in den Statistiken des Bundes und der Länder.....	68
8.2.2	Verbrauchte Katalysatoren in den Umweltberichten der Unternehmen.....	72
8.3	STOFFFLÜSSE DER VERBRAUCHTEN EDELMETALLKATALYSATOREN.....	73
8.3.1	PGM-Katalysatoren.....	73
8.3.2	Silber-Katalysatoren.....	75

8.4	STOFFFLÜSSE DER VERBRAUCHTEN NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN	75
8.4.1	<i>Einführung</i>	75
8.4.2	<i>Chrom-Katalysatoren</i>	76
8.4.3	<i>Cobalt-Katalysatoren</i>	77
8.4.4	<i>Eisen-Katalysatoren</i>	78
8.4.5	<i>Kupfer-Katalysatoren</i>	78
8.4.6	<i>Molybdän-Katalysatoren</i>	79
8.4.7	<i>Nickel-Katalysatoren</i>	80
8.4.8	<i>Vanadium-Katalysatoren</i>	81
8.4.9	<i>Wolfram-Katalysatoren</i>	82
8.4.10	<i>Zink-Katalysatoren</i>	83
8.4.11	<i>Andere Nichtedelmetallkatalysatoren</i>	83
8.4.12	<i>Zusammenfassende Darstellung der Stoffflüsse der verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren</i> 84	
8.5	STOFFFLÜSSE DER VERBRAUCHTEN SÄURE-BASEN-KATALYSATOREN	85
8.6	FAZIT	85
9.	EINFLUSSFAKTOREN AUF DEN VERBLEIB DER VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN ..	88
9.1	RECHTLICHE EINFLUSSFAKTOREN	88
9.1.1	<i>Einführung</i>	88
9.1.2	<i>Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz</i>	88
9.1.3	<i>Richtlinie 96/61/EG</i>	89
9.1.4	<i>Rechtliche Regelungen für die Klassifikation von verbrauchten Katalysatoren</i>	89
9.1.5	<i>Rechtliche Regelungen für die grenzüberschreitende Verbringung von verbrauchten Katalysatoren</i>	93
9.1.6	<i>Rechtliche Regelungen für den Transport von verbrauchten Katalysatoren</i>	96
9.1.7	<i>Rechtliche Regelungen für die Verwendung von verbrauchten Katalysatoren als Bergversatzmaterial</i>	97
9.1.8	<i>Die rechtlichen Regelungen in der Praxis des Recycling von verbrauchten Katalysatoren</i>	97
9.1.9	<i>Zusammenfassung der rechtlichen Regelungen</i>	100
9.2	TECHNISCHE EINFLUSSFAKTOREN	102
9.2.1	<i>Technische Einflussfaktoren auf das Recycling von verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren</i> 102	
9.2.2	<i>Bedarf an Recyclingverfahren für Nichtedelmetallkatalysatoren</i>	104
9.2.3	<i>Technische Einflussfaktoren auf die Verwertung von verbrauchten Zeolithen</i>	105
9.3	WIRTSCHAFTLICHE EINFLUSSFAKTOREN	106
9.3.1	<i>Monetäre Kriterien für das Recycling von verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren</i>	106
9.3.1.1	<i>Metallpreis</i>	106
9.3.1.2	<i>Metallgehalt</i>	107
9.3.1.3	<i>Heterogenität des Katalysators</i>	107
9.3.1.4	<i>Art des Metalls</i>	108
9.3.1.5	<i>Prozessverunreinigungen im verbrauchten Katalysator</i>	108
9.3.1.6	<i>Menge des verbrauchten Katalysators</i>	109
9.3.1.7	<i>Vorläufige wirtschaftliche Entscheidung</i>	109
9.3.2	<i>Nicht-monetäre wirtschaftliche Kriterien für das Recycling von verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren</i>	111
9.4	ENTSCHEIDUNGSFINDUNG ÜBER DEN VERBLEIB VON VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN	112
9.5	FAZIT	116
10.	MAßNAHMEN ZUR FÖRDERUNG DES RECYCLING VON KATALYSATOREN	117
10.1	TRANSPARENZ ALS INSTRUMENT DER EINFLUSSNAHME	117
10.2	AUFKLÄRUNG ALS INSTRUMENT DER EINFLUSSNAHME	119
10.3	INNOVATIONEN ALS INSTRUMENT DER EINFLUSSNAHME	119
10.4	FREIWillIGE KATALYSATORRÜCKNAHME ALS INSTRUMENT DER EINFLUSSNAHME	122
10.5	WIRTSCHAFTLICHE ANREIZE ALS INSTRUMENT DER EINFLUSSNAHME	124
10.6	MÖGLICHKEITEN RECHTLICHER EINFLUSSNAHME	125
10.6.1	<i>Die gesetzliche Grundlage für eine Einflussnahme</i>	125
10.6.2	<i>Rücknahmeverpflichtung der Katalysatorhersteller</i>	125
10.6.3	<i>Verpflichtung der Katalysatoranwender zum Recycling der verbrauchten Katalysatoren</i>	126
10.6.4	<i>Präzisierung und Harmonisierung von vorhandenen Gesetzen und Verordnungen</i>	126
10.7	KOOPERATIONEN ALS INSTRUMENT DER EINFLUSSNAHME	127
10.8	FAZIT	127

11.	ZUKÜNFTIGE ENTWICKLUNG DES VERBRAUCHS UND VERBLEIBS VON KATALYSATOREN.....	129
11.1	VERÄNDERUNGEN BEIM VERBRAUCH AN KATALYSATOREN.....	129
11.2	VERBESSERTE EIGENSCHAFTEN VON KATALYSATOREN	129
11.3	SUBSTITUTIONSMAßNAHMEN BEI DEN KATALYSATOREN	130
11.4	MAßNAHMEN ZUR WIEDERVERWENDUNG UND VERWERTUNG VON VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN 131	
11.5	ÄNDERUNGEN DER RAHMENBEDINGUNGEN	131
11.6	ENTWICKLUNGEN IN DER KATALYSATORWIRTSCHAFT	132
11.7	FAZIT	132
12.	SCHLUSSFOLGERUNGEN	133
	LITERATUR	136

Verzeichnis der Abbildungen

ABBILDUNG 1: MÖGLICHKEITEN DES VERBLEIBS DER VERBRAUCHTEN METALLKATALYSATOREN.....	9
ABBILDUNG 2: DARSTELLUNG DER PLATINSCHIEDEREI [47]	29
ABBILDUNG 3: SCHEMA EINES HYDROMETALLURGISCHEN RECYCLINGVERFAHRENS FÜR SILBER-TRÄGER- KATALYSATOREN AUS DER ETHYLENOXID-SYNTHESE (FÜR EINE KAPAZITÄT VON 500 – 1.000 T/A)	30
ABBILDUNG 4: BEISPIEL FÜR DIE AUSWAHL EINES RECYCLINGVERFAHRENS	42
ABBILDUNG 5: DARSTELLUNG DER REGELUNGEN FÜR DIE GRENZÜBERSCHREITENDE VERBRINGUNG VON VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN [61].....	96
ABBILDUNG 6: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG FÜR DIE ABHÄNGIGKEIT DES METALLGEHALTS VON DEM METALLPREIS FÜR EINEN NULLGEWINN	110
ABBILDUNG 7: ENTSCHEIDUNGSPROZESS ÜBER DEN VERBLEIB VON NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN IN DER PRAXIS.....	111
ABBILDUNG 8: ENTSCHEIDUNGSFINDUNG ÜBER DEN VERBLEIB VON VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN	113

Verzeichnis der Tabellen

TABELLE 1: IN DEN RAFFINERIEPROZESSEN UMGESetzte MENGEN IN DEUTSCHLAND IM JAHRE 1998.....	10
TABELLE 2: ANORGANISCH-CHEMISCHE PROZESSE UND IHRE PRODUKTIONSMENGEN IN DEUTSCHLAND	13
TABELLE 3: KATALYSATOREN EINIGER ANORGANISCHER PROZESSE	14
TABELLE 4: PRODUKTE UND PRODUKTIONSMENGEN DER PETROCHEMIE IN DEUTSCHLAND	15
TABELLE 5: KATALYSATOREN EINIGER PETROCHEMISCHER PROZESSE.....	15
TABELLE 6: PRODUKTE UND PRODUKTIONSMENGEN DER CHLORORGANISCHEN VERBINDUNGEN IN DEUTSCHLAND	15
TABELLE 7: PRODUKTE UND PRODUKTIONSMENGEN DER ORGANISCHEN STICKSTOFFHALTIGEN VERBINDUNGEN IN DEUTSCHLAND	16
TABELLE 8: KATALYSATOREN EINIGER STICKSTOFFORGANISCHER PROZESSE.....	16
TABELLE 9: PRODUKTE UND PRODUKTIONSMENGEN DER ORGANISCHEN SAUERSTOFFVERBINDUNGEN IN DEUTSCHLAND	17
TABELLE 10: KATALYSATOREN EINIGER SAUERSTOFFORGANISCHER PROZESSE.....	18
TABELLE 11: PRODUKTIONSMENGEN CHEMISCHER PRODUKTE IN DEUTSCHLAND, DIFFERENZIERT NACH PRODUKTGRUPPEN	18
TABELLE 12: HOMOGEN-KATALYTISCHE PROZESSE DER ORGANISCHEN GRUND- UND INDUSTRIECHEMIKALIEN ..	19
TABELLE 13: DIE WICHTIGSTEN ENTSTICKUNGSKATALYSATOREN MIT IHRER ZUSAMMENSETZUNG	22
TABELLE 14: RECYCLINGKAPAZITÄTEN FÜR PGM-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND.....	31
TABELLE 15: RECYCLINGUNTERNEHMEN VON SILBER-KATALYSATOREN UND IHRE KAPAZITÄTEN.....	32
TABELLE 16: ZUSAMMENFASSUNG DER RECYCLINGVERFAHREN FÜR PGM-KATALYSATOREN [48]	32
TABELLE 17: RECYCLINGRATEN EINIGER NICHTEDELMETALLE.....	33
TABELLE 18: WIEDERVERWENDUNG VON NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN	35
TABELLE 19: ENTSORGUNGSUNTERNEHMEN VON NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND	43
TABELLE 20: DIE WICHTIGSTEN ENTSORGUNGSUNTERNEHMEN FÜR VERBRAUCHTE NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN IM EUROPÄISCHEN AUSLAND	43
TABELLE 21: RECYCLINGUNTERNEHMEN, ANGEWANDTE VERFAHREN UND KAPAZITÄTEN FÜR Co- KATALYSATOREN	45
TABELLE 22: RECYCLINGUNTERNEHMEN, ANGEWANDTE VERFAHREN UND KAPAZITÄTEN FÜR Fe- KATALYSATOREN	46
TABELLE 23: RECYCLINGUNTERNEHMEN, ANGEWANDTE VERFAHREN UND KAPAZITÄTEN FÜR Cu- KATALYSATOREN	47
TABELLE 24: RECYCLINGUNTERNEHMEN, ANGEWANDTE VERFAHREN UND KAPAZITÄTEN FÜR Mo- KATALYSATOREN	48
TABELLE 25: RECYCLINGUNTERNEHMEN, ANGEWANDTE VERFAHREN UND KAPAZITÄTEN FÜR Ni- KATALYSATOREN	49
TABELLE 26: RECYCLINGUNTERNEHMEN, ANGEWANDTE VERFAHREN UND KAPAZITÄTEN FÜR V- KATALYSATOREN	50
TABELLE 27: RECYCLINGUNTERNEHMEN, ANGEWANDTE VERFAHREN UND KAPAZITÄTEN FÜR W- KATALYSATOREN	51
TABELLE 28: RECYCLINGUNTERNEHMEN, ANGEWANDTE VERFAHREN UND KAPAZITÄTEN FÜR Zn- KATALYSATOREN	52
TABELLE 29: BEISPIELE FÜR DIE VERWENDUNG VON ZEOLITH- UND ANDEREN SÄURE-BASEN-KATALYSATOREN	58
TABELLE 30: STATISTIKEN ZU VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN AUS DEN JAHREN 1990 UND 1993 [29], [30]...	68

TABELLE 31: STATISTIKEN ZUM AUFGKOMMEN UND ZUR ENTSORGUNG VON VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN AUS DEM JAHR 1999 [31].....	69
TABELLE 32: STATISTIKEN ZUM VERBLEIB DER VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN AUS DEM JAHR 1999 [31].....	70
TABELLE 33: IN NORDRHEIN-WESTFALEN ENTSORGTE VERBRAUCHTE KATALYSATOREN (SONDERABFÄLLE) [26]	71
TABELLE 34: GRENZÜBERSCHREITENDE VERBRINGUNG VON VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN IM JAHE 2000 [43].....	71
TABELLE 35: IMPORTIERTE VERBRAUCHTE KATALYSATOREN IM JAHE 2000 [43].....	72
TABELLE 36: ANGABEN ZU VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN AUS UMWELTBERICHTEN EINIGER KATALYSATORANWENDER	72
TABELLE 37: MENGENMÄßIG BEDEUTENDE PROZESSE MIT PGM-KATALYSATOREN	74
TABELLE 38: ZUSAMMENFASSENDE DARSTELLUNG DES VERBLEIBS DER VERBRAUCHTEN EDELMETALLKATALYSATOREN	75
TABELLE 39: WICHTIGE ANWENDUNGEN VON CR-KATALYSATOREN.....	77
TABELLE 40: WICHTIGE ANWENDUNGEN VON CO-KATALYSATOREN	77
TABELLE 41: WICHTIGE ANWENDUNGEN VON FE-KATALYSATOREN	78
TABELLE 42: WICHTIGE ANWENDUNGEN VON CU-KATALYSATOREN	79
TABELLE 43: WICHTIGE ANWENDUNGEN VON MO-KATALYSATOREN	80
TABELLE 44: WICHTIGE ANWENDUNGEN VON NI-KATALYSATOREN	81
TABELLE 45: WICHTIGE ANWENDUNGEN VON V-KATALYSATOREN	82
TABELLE 46: WICHTIGE ANWENDUNGEN VON W-KATALYSATOREN.....	83
TABELLE 47: WICHTIGE ANWENDUNGEN VON ZN-KATALYSATOREN.....	83
TABELLE 48: DURCHSCHNITTLICHER METALLVERBRAUCH IN NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN MIT DEM JEWEILS ZURÜCKGEWONNENEN ANTEIL	84
TABELLE 49: ZUSAMMENFASSENDE DARSTELLUNG DES VERBLEIBS DER VERBRAUCHTEN NICHTEDELMETALLKATALYSATOREN	85
TABELLE 50: VERBRAUCH DER SÄURE-BASEN-KATALYSATOREN IN DEUTSCHLAND.....	85
TABELLE 51: KATALYSATORVERBRAUCH NACH KATALYSATORART	86
TABELLE 52: ZUSAMMENFASSENDE DARSTELLUNG DES VERBLEIBS DER VERBRAUCHTEN METALLKATALYSATOREN BEZOGEN AUF DAS METALL.....	86
TABELLE 53: ZUSAMMENFASSENDE DARSTELLUNG DES VERBLEIBS DER VERBRAUCHTEN SÄURE-BASEN- KATALYSATOREN	86
TABELLE 54: GESAMTDARSTELLUNG DER KATALYSATOREN, DIFFERENZIERT NACH ANWENDUNGSBEREICHEN...	87
TABELLE 55: EAK-ABFALLKATALOG FÜR KATALYSATOREN VOM 10. SEPTEMBER 1996 , GÜLTIG BIS ZUM 31.12.2001	90
TABELLE 56: ABFALLKATALOG FÜR KATALYSATOREN NACH DEM NEUEN "EUROPÄISCHEN ABFALLVERZEICHNIS" GÜLTIG AB 1. JANUAR 2002	91
TABELLE 57: INTERPRETATION DER SPIEGELEINTRÄGE DES EAV MIT ZUORDNUNG ZU POSITIONEN DER OECD- LISTEN (GRÜN, GELB, ROT), SOWIE DER BASELER LISTEN (LISTE A UND B) [126].....	94
TABELLE 58: GRENZWERTKONZENTRATION (G/KG) FÜR METALLE IM ABFALL NACH DER VERSATZV	97
TABELLE 59: BEISPIELE FÜR DIE GEFÄHRlichkeit EINIGER KATALYSATORBESTANDTEILE.....	100
TABELLE 60: RECHTLICHE REGELUNGEN FÜR VERBRAUCHTE KATALYSATOREN	101
TABELLE 61: METALLVERUNREINIGUNGEN AUS DEM ROHÖL IN DEN VERBRAUCHTEN ZEOLITH-KATALYSATOREN [35].....	105
TABELLE 62: GRENZWERTE VON SCHWERMETALLEN FÜR DIE VERWENDUNG IM STRABENBAU BZW. IN ZEMENTWERKEN [102].....	105
TABELLE 63: PREISE EINIGER NICHTEDELMETALLE (VOM 19.9.2002)	107
TABELLE 64: BEISPIEL EINER WIRTSCHAFTLICHKEITSRECHNUNG FÜR DAS RECYCLING UND DIE BESEITIGUNG EINES NI-KATALYSATORS	114
TABELLE 65: TABELLE FÜR DIE ANWENDUNG DER NUTZWERTANALYSE ZUR ENTSCHEIDUNG ÜBER DEN VERBLEIB VON VERBRAUCHTEN KATALYSATOREN.....	115

Abkürzungen

Abkürzung	Begriff
BHKW	Blockheizkraftwerke
bü	Besonders überwachungsbedürftig
DMI	4.4'-Diphenylmethandiisocyanat
HDS	Hydro desulphurization
FCC	Fluid Catalytic Cracking
HDPE	High Density Polyethylene
kt	Kiloton
LDPE	Low Density Polyethylene
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MTBE	Methyl-ter.-Butylether
PE	Polyethylen
PGM	Metalle der Platin-Gruppe
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
PCDD	Polychlorierten Dibenzo-p-dioxine.
SCR	Selective Catalytic Reduction
TAME	Tert.-Amyl-Methyl-Ether
TBA	Tert.-Butanol
TDI	Toluylendiisocyanat
th	thermisch
VOC	Volatile Organic Compounds (flüchtige organische Verbindungen)

Abkürzungen von rechtlichen Regelungen

Abkürzung	Rechtliche Regelungen
UNEP/IG,80.3	Basler Übereinkommen über die Kontrolle der grenzüberschreitenden Verbringung gefährlicher Abfälle und ihrer Entsorgung
OECD-Beschluß C(92)93	OECD-Beschluß vom 30. März 1992 über die Überwachung der grenzüberschreitenden Verbringung von Abfällen zur Verwertung
93/259/EWG	Verordnung (EWG) Nr. 259/93 des Rates vom 1. Februar 1993 zur Überwachung und Kontrolle der Verbringung von Abfällen in der, in die und aus der Europäischen Gemeinschaft 30 vom 06/02/1993 (Abfallverbringungsverordnung)
96/61/ EG	Richtlinie 96/61/EG vom 24. September 1996 zur integrierten Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung
75/442/EWG (EG-AbfRRL)	Richtlinie des Rates vom 15.10.1975 über Abfälle (aktuelle Fassung: EU-Abfallrahmenrichtlinie)
KrW-/AbfG	Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen vom 27. September 1994 (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz)
GGBefG	Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter
AbfVerbrG	Abfallverbringungsgesetz über die Überwachung und Kontrolle der grenzüberschreitenden Verbringung von Abfällen vom 30.9.1994 (Abfallverbringungsgesetz)
AbfKoBiV	Verordnung über Abfallwirtschaftskonzepte und Abfallbilanzen vom 13. September 1996 (Abfallwirtschaftskonzept- und -bilanzverordnung)
AVV	Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis vom 10. Dezember 2001 (AVV - Abfallverzeichnis-Verordnung)
BestbÜAbfV	Verordnung zur Bestimmung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen vom 10. September 1996 (Bestimmungsverordnung besonders überwachungsbedürftige Abfälle)
BestÜVAbfV	Verordnung zur Bestimmung von überwachungsbedürftigen Abfällen zur Verwertung vom 10. September 1996 (Bestimmungsverordnung überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung)
EAKV	Verordnung zur Einführung des Europäischen Abfallkatalogs vom 13. September 1996 (EAK-Verordnung)
EfbV	Verordnung über Entsorgungsfachbetriebe vom 10. September 1996 (Entsorgungsfachbetriebeverordnung)
NachwV	Verordnung über Verwertungs- und Beseitigungsnachweise vom 10. September 1996 (Nachweisverordnung)
GGVS	Gefahrgutverordnung Straße vom 22. Dezember 1998
GGVSee	Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen
GGVE	Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter mit Eisenbahnen
TgV	Verordnung zur Transportgenehmigung (TgV, Transportgenehmigungsverordnung)
VersatzV	Verordnung über den Versatz von Abfällen unter Tage vom 29. Juli 2002
TA Abfall	Zweite Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz - Teil 1: (Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/physikalischen und biologischen Behandlung, Verbrennung und Ablagerung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen) vom 12. März 1991

1. Einleitung

1.1 Problemhintergrund

Industriekatalysatoren spielen in der chemischen Industrie, der Erdölverarbeitung und der Umwelttechnologie eine entscheidende Rolle. Da sie eine begrenzte Lebensdauer (Standzeit) haben, müssen sie nach einer gewissen Zeit ersetzt werden. Die verbrauchten Katalysatoren werden recycelt, anderweitig verwertet oder beseitigt.

Eine Übersicht über die Industriekatalysatoren und ihren Verbrauch liefert die Studie des UFOPLANs, FKZ 299.93.301 [51]. Diese hat gezeigt, dass beim Recycling und bei der stofflichen Verwertung, insbesondere bei den Nichtedelmetallkatalysatoren, Reserven bestehen.

Die Ergebnisse der oben genannten Studie konnten jedoch keine präzise Antwort auf die Frage geben, welche Einflussfaktoren auf die Kreislaufführung wirken und wie diese verbessert werden kann.

1.2 Ziele der Untersuchung

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist einen genaueren Überblick über den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren in Deutschland, die logistischen Strukturen und die Verarbeitungskapazitäten zu geben. Außerdem sollen die Einflussfaktoren auf die Kreislaufführung identifiziert werden. Daraus sollen Maßnahmen zur Förderung des Recycling abgeleitet werden. Die Untersuchung wird auf den Ergebnissen der Vorläuferstudie (UFOPLAN, FKZ 299.93.301 [51]) aufbauen.

In einem ersten Schritt sollen die Angaben zu den verbrauchten Katalysatoren präzisiert werden. Eine wichtige Gruppe davon bilden die Nichtedelmetallkatalysatoren. Die Recyclingkapazitäten für diese Katalysatoren werden differenziert nach Katalysatorart ermittelt. Die tatsächlich recycelten Katalysatormengen und die Auslastung der Anlagen gehören auch zum Gegenstand der Untersuchung. Dadurch soll ein Vergleich zwischen den vorhandenen Recyclingkapazitäten und den tatsächlich recycelten Mengen aufgestellt werden. Diese bilden eine Grundlage für die Aussage über die Stoffflüsse der verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren.

Auch die Beseitigungswege von verbrauchten Katalysatoren, insbesondere von Nichtedelmetallkatalysatoren, sollen identifiziert werden. Dabei werden die Stoffflüsse für Deutschland qualitativ und quantitativ ermittelt. In diesem Zusammenhang werden die logistischen Strukturen für die Recycling-, Verwertungs- und Beseitigungswege aufgezeigt.

Angestrebt wird eine Gesamtbilanz, die die recycelten, die in anderen Verwendungen verwerteten und die beseitigten Katalysatoren enthält. Dabei werden auch die über die Grenzen Deutschlands hinweg verbrachten verbrauchten Katalysatoren berücksichtigt. Die Anteile der durch die Katalysatoranwender und –hersteller in eigener Regie recycelten, die in anderen Verwendungen verwerteten und beseitigten und die an Entsorgungsunternehmen abgegebenen Mengen sollen, so weit wie möglich, ermittelt werden.

Ausgehend von der beschriebenen Datenbasis sollen die Einflussfaktoren auf das Recycling von verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren bestimmt werden. Sie bilden die Grundlage für die Diskussion von möglichen Maßnahmen zur Förderung des Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren.

1.3 Abgrenzung der Untersuchung

Unter Zugrundelegung dieser Zielsetzung wird die Untersuchung auf die Industriekatalysatoren beschränkt. Abgasreinigungskatalysatoren im Kraftfahrzeugsektor gehören nicht zum Gegenstand der Untersuchung. Danach werden folgende Industriezweige bzw. Prozesse in die Untersuchung einbezogen: die chemische Industrie im engeren Sinne, verwandte Bereiche, wie die Erdölverarbeitung, die petrochemische Industrie, die Pharmaindustrie, die Lebensmittelindustrie usw., sowie die Umweltprozesse. Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt auf den Nichtedelmetallkatalysatoren. Die Säure-Basen-Katalysatoren sind ebenfalls Gegenstand der Untersuchung, soweit sie Reserven für eine Verwertung aufweisen. Verbrauchte Mineralsäurekatalysatoren werden in dieser Studie nicht weiter untersucht, da sie wie andere verunreinigte Säuren in der chemischen Industrie behandelt werden und daher kein katalysatorspezifisches Problem darstellen.

Die Untersuchung ist auf Deutschland beschränkt. Dies gilt vor allem für die Datenerhebung (Katalysatorverbrauch und Stoffflüsse). Da jedoch der Katalysatormarkt heute international ist und verbrauchte Katalysatoren aus Deutschland hinaus und nach Deutschland hinein gelangen, wird auch die Verbringung von verbrauchten Katalysatoren über die Landesgrenzen hinweg in beide Richtungen berücksichtigt.

1.4 Gliederung der Untersuchung

Die Untersuchung gliedert sich entsprechend der oben genannten Ziele und der angewandten Methoden. In Kap. 2 werden einige Grundbegriffe im Zusammenhang mit den verbrauchten Katalysatoren erläutert, um eine Präzisierung herbeizuführen und dem Leser das Nachschlagen in der Fachliteratur zu ersparen. In Kap. 3 werden die Mengen und Spezifikationen der in Deutschland angewandten Katalysatoren vorgestellt. Diese sind insofern von Bedeutung als sie das Input für die Stoffflüsse bilden. Der Verbleib der Edelmetallkatalysatoren, einschließlich der Recyclingkapazitäten, werden in Kap. 4, der Nichtedelmetallkatalysatoren in Kap. 5 und der Säure-Basen-Katalysatoren in Kap. 6 behandelt. Dabei liegt der Schwerpunkt bei den Nichtedelmetallkatalysatoren, da sie den größten Stofffluss an verbrauchten Katalysatoren und das größte Recyclingpotenzial aufweisen. Sie werden nach den Hauptmetallen in den Katalysatoren klassifiziert. In Kap. 7 werden die logistischen Strukturen für den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren beschrieben. Die Stoffflüsse der Katalysatoren werden für Deutschland in Kap. 8 dargestellt. In diesem Kapitel bilden die Nichtedelmetalle, wie auch in den vorhergehenden Kapiteln, den Schwerpunkt der Untersuchung. Dabei werden die Stoffflüsse metallweise aufgenommen, um Mehrfacherfassungen der Mehrmetallkatalysatoren zu vermeiden. Die Einflussfaktoren auf das Recycling von verbrauchten Katalysatoren werden in Kap. 9 erörtert. Diese stellen die Grundlage für Kap. 10 dar, in dem Maßnahmen zur Förderung des Recycling von Katalysatoren diskutiert werden. Neuere Entwicklung bei den Katalysatoren, die ihr Recycling beeinflussen, werden in Kap. 11 vorgestellt. Schlussfolgerungen werden in Kap. 12 gezogen.

1.5 Angewandte Methodik

Die Klassifizierung und Systematisierung von Katalysatoren werden aus der Vorläuferstudie (UFOPLAN, FKZ 299.93.301 [51]) übernommen. Mengen und Spezifikationen der in Deutschland angewandten Katalysatoren werden aufgrund von neueren Erhebungen genauer als in der Vorstudie aufgestellt.

Die wichtigsten Katalysatoren werden dann den Verbleibmöglichkeiten qualitativ und soweit wie möglich quantitativ zugeordnet. Dadurch wird eine Art Matrix erstellt, die die Katalysatorart in Abhängigkeit von ihrer Menge und ihrem Verbleib darstellt. Eine ausgeglichene Katalysatorbilanz wird dabei angestrebt. Fehlende statistische Daten sowie Unsicherheiten bei den vorhandenen Angaben zu den verbrauchten Katalysatoren und zu der jeweiligen Recyclingrate führen jedoch zu Lücken in der Katalysatorbilanz. Um die genannten Lücken zu minimieren, werden Schätzungen durchgeführt, die Daten aus unterschiedlichen Quellen zugrunde legen und interpretieren.

Die Recyclingverfahren für verbrauchte Metallkatalysatoren werden beschrieben und auf ihre Einsatzmöglichkeiten hin untersucht. Ihre Kapazitäten in Deutschland und teilweise im europäischen Ausland werden angegeben und mit den Stoffflüssen der verbrauchten Katalysatoren verglichen. Es war auch wichtig, die verschiedenen Sichtweisen der Akteure zu den Maßnahmen zur Förderung des Recycling in die Studie einfließen zu lassen.

1.6 Informationsquellen

Zur Erfassung der Verwertungs- und Beseitigungswege wurde zunächst die Fachliteratur ausgewertet. Auch wurden Informationsmaterialien von Unternehmen (graue Literatur) herangezogen. Wie aufgrund bisheriger Erfahrungen erwartet, war die Ausbeute nicht sehr groß. Daher lag der Schwerpunkt bei der Informationsbeschaffung auf den persönlichen Kontakten zu den Katalysatorherstellern, -anwendern und -entsorgern in Deutschland und im benachbarten Ausland. Diese Art der Informationsbeschaffung macht die Angabe der Quellen schwierig. Erstens sind die Informationen über viele Personen verteilt, so dass sie zum Teil bruchstückweise ermittelt und zusammengesetzt werden mussten. Zweitens war es in vielen Fällen notwendig, die Daten abzugleichen oder zu interpretieren. Dies ist vor allem bei widersprüchlichen Angaben der Fall.

2. Grundbegriffe zu den verbrauchten Katalysatoren

2.1 Klassifikation der Katalysatoren

Die Klassifikation von Katalysatoren ist in UFOPLAN 299.93.301 [51] beschrieben. Im Folgenden wird eine Zusammenfassung wiedergegeben, wobei es Abweichungen geben kann, da die Ziele der vorliegenden Studie anders sind und neuere Erkenntnisse gewonnen werden konnten.

Zunächst können Katalysatoren nach der Katalysatorart in homogene und heterogene Katalysatoren unterteilt werden. Die heterogenen Katalysatoren machen ca. 85% der verwendeten Katalysatormenge aus und bilden damit den Schwerpunkt dieser Untersuchung.

Nach der Katalysatorzusammensetzung können Katalysatoren in folgende Gruppen eingeteilt werden:

1. Edelmetallkatalysatoren,
2. Nichtedelmetallkatalysatoren,
3. Zeolithe und andere Säure-Basen-Katalysatoren,
4. Mineralsäuren und
5. andere Katalysatoren.

Ein weiteres Klassifikationskriterium bildet der Aufbau der Katalysatoren. Danach werden sie unterteilt in

1. Vollkatalysatoren- und
2. Trägerkatalysatoren.

Die Trägerkatalysatoren machen die größte Gruppe der heterogenen Katalysatoren aus und haben die größte wirtschaftliche Bedeutung. Als Katalysatorträger werden poröse Festkörper verwendet, wie Aktivkohle, Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, keramische Feststoffe, Kieselgur, Magnesiumoxid, Polymere, Silikagel, Siliziumoxid, Titandioxid, Zeolithe und Zirkoniumdioxid. Dabei ist Aluminiumoxid das am meisten eingesetzte Trägermaterial.

2.2 Definition der verbrauchten Katalysatoren

Verbrauchte Katalysatoren sind Katalysatoren, die wegen irreversibler Deaktivierung aus dem Prozess ausgebracht bzw. als Katalysatorverluste im Prozess aufgefangen und nicht mehr in den Prozess zurückgeführt werden. Die letztgenannten Katalysatoren werden ausgeschleust und als verbrauchte Katalysatoren behandelt. Dabei spielt die Art der Ausbringung keine Rolle. Sie kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen

Zu den verbrauchten Katalysatoren zählen auch solche, die im Produkt oder in anderen Prozessmedien verbleiben oder aus dem Prozess als Emissionen entweichen. In bestimmten Fällen nimmt man den Verbleib des Katalysators im Produkt in Kauf. Katalysatorverluste können bei heterogener Katalyse ungewollt durch mechanische oder thermische Vorgänge verursacht werden. Dabei können auf diese Art bedeutende Mengen verloren gehen. Diese Erscheinung ist sowohl bei Voll- als auch bei Trägerkatalysatoren bekannt. 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 anfallenden Gesamtmengen bedeutend sein. Sie werden teilweise durch spezielle Verfahren aus den Abwässern entfernt (siehe z.B. [111]). Bei der

homogenen Katalyse wird der gelöste Katalysator in manchen Fällen nicht abgetrennt und verbleibt ebenfalls im Produkt oder in anderen Prozessmedien, wenn die Katalysatormengen sehr gering sind.

Im rechtlichen Sinne sind verbrauchte Katalysatoren Abfälle, die nach dem KrW-/AbfG als bewegliche Sachen definiert werden, „die unter die in Anhang I aufgeführten Gruppen fallen und deren sich ihr Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss.“ Im Anhang I des genannten Gesetzes werden verbrauchte Katalysatoren explizit unter Q6 als „nichtverwendbare Elemente“ aufgeführt. Wenn die verbrauchten Katalysatoren durch Prozessverunreinigungen kontaminiert sind, wie es oft der Fall ist, dann gehören sie auch zur Gruppe Q5: „infolge absichtlicher Tätigkeiten kontaminierte oder verschmutzte Stoffe“.

2.3 Der Katalysatormarkt in Deutschland

Der Katalysatormarkt ist heute international. Die großen Hersteller von Katalysatoren agieren auf der ganzen Welt. Daher sind Statistiken zu den Katalysatoren besser im Weltmaßstab bzw. für große Wirtschaftsregionen als auf nationaler Ebene verfügbar. Auch die Entsorgung von verbrauchten Katalysatoren findet heute oft international statt. Es ist also üblich, dass verbrauchte Katalysatoren innerhalb der EU bzw. nach Nordamerika verbracht werden. Hauptsächlich liegt dies an der Verfügbarkeit von Recycling- und Verwertungskapazitäten. Auch können verbrauchte Katalysatoren nach einer Vorbehandlung als Sekundärrohstoffe eingestuft und in andere Länder verbracht werden.

Wenn in dieser Studie vom Katalysatormarkt die Rede ist, dann ist nicht nur der Markt für frische, sondern auch für verbrauchte Katalysatoren gemeint. Auf diesem Markt sind mehrere Akteure tätig: die Katalysatorhersteller, die Katalysatoranwender und die Entsorgungsunternehmen. Zu der ersten Kategorie gehören Chemie- und Erdölunternehmen mit Abteilungen zur Herstellung von Katalysatoren sowie spezialisierte Katalysatorhersteller. Die Katalysatoranwender sind in dieser Untersuchung Betreiber von Erdölraffinerien, Chemieunternehmen und Betreiber von Umwultanlagen, die unter Umständen mit den Katalysatorherstellern identisch sind. Zu den Entsorgungsunternehmen gehören alle Unternehmen, die von den Katalysatoranwendern beauftragt werden, die verbrauchten Katalysatoren zu entsorgen. Sie können die Aufgaben Aufbereiten, Recycling und Beseitigen übernehmen.

Charakteristisch für den Katalysatormarkt ist die Tatsache, dass für einen bestimmten Prozess mehrere Katalysatoren von unterschiedlichen Herstellern angeboten werden können. Dies gilt vor allem für die Erdölverarbeitung sowie für die Prozesse zur Herstellung von Basis- und Industriechemikalien. Die Katalysatoren weisen keine Standardzusammensetzung auf, da sie das spezifische Know-how der Katalysatorhersteller darstellen. Meistens unterscheiden sie sich in wenigen Aspekten, wie beispielsweise der Menge der Aktivkomponenten, der Promotoren und/oder des Trägermaterials. Die in den nachfolgenden Kapiteln erwähnten Katalysatoren können daher in ihrer Zusammensetzung von anderen auf dem Markt für den gleichen Prozess vorhandenen Katalysatoren abweichen. Sie sollen daher als repräsentative Beispiele verstanden werden.

Die hergestellten Mengen der einzelnen Katalysatoren können sehr unterschiedlich sein und reichen bei einem bestimmten Katalysatorhersteller von wenigen Kilogramm bis zu mehr als 1.000 t pro Jahr und Katalysator. Die Mengen sind groß bei Katalysatoren für Prozesse der Basischemikalien und sehr klein für diejenigen für Feinchemikalien.

2.4 Verbleib der verbrauchten Katalysatoren

In UFOPLAN 299.93.301 [51] wurden drei Möglichkeiten für den Verbleib der Katalysatoren angegeben:

1. Recycling
2. Verwertung in anderen Verwendungen
3. Beseitigung

Diese werden in den nachfolgenden Unterkapiteln genauer definiert.

2.4.1 Recycling

Streng genommen ist das Recycling eine Art der Verwertung im Sinne des KrW-/AbfG. In dieser Abhandlung wird es als eine gesonderte Möglichkeit der Handhabung von verbrauchten Katalysatoren betrachtet, die sich von anderen Verwertungsarten unterscheidet. Damit stellt die unter 2. erwähnte Verwertung in anderen Verwendungen alle Arten der Verwertung dar, die nicht zum Recycling gehören. Der Begriff Recycling ersetzt hier den Begriff Wiederaufbereitung, der in der Studie UFOPLAN 299.93.301 [51] verwendet wurde, da der Begriff Wiederaufbereitung zu eng aufgefasst werden könnte, nämlich als die Herstellung von frischen Katalysatoren aus den verbrauchten. Unter Recycling wird hier also das stoffliche Recycling im weiteren Sinne verstanden.

Es wird auch von Recycling gesprochen, wenn einzelne Komponenten eines Katalysators zurückgewonnen werden, wie dies in der Praxis oft der Fall ist. Als Beispiel sei hier erwähnt, dass das Metall zurückgewonnen wird, während das Trägermaterial anderweitig verwertet oder beseitigt wird. Es können aber auch nur einzelne Metalle zurückgewonnen werden, während die anderen im Rückstand verbleiben.

Daher gibt es beim Recycling verschiedene Ebenen, die sich in ihrem ökologischen Wert unterscheiden. Für die Metallkatalysatoren gilt beispielsweise folgende Hierarchie:

1. Rückgewinnung des gesamten verbrauchten Katalysators (sowohl des Metalls als auch des Trägermaterials), wobei beide Komponenten zur Herstellung von Katalysatoren eingesetzt werden,
2. Rückgewinnung des gesamten verbrauchten Katalysators (sowohl des Metalls als auch des Trägermaterials), wobei beide Komponenten anderen Verwendungen zugeführt werden,
3. Rückgewinnung des gesamten Metalls und Verwertung des Trägermaterials in einer minderwertigeren Anwendung,
4. Rückgewinnung von wesentlichen Teilen des Metalls und Verwertung des Trägermaterials in einer minderwertigeren Anwendung,
5. Rückgewinnung des gesamten Metalls oder von Teilen davon und Beseitigung des Trägermaterials.

Metalle sind besonders für das Recycling geeignet, da sie bei der Verwendung ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften kaum verändern. Sie können theoretisch unbegrenzt in den Wirtschaftskreislauf zurückgeführt werden. Daher spielt im Rahmen der Rückgewinnung von Wertstoffen das Recycling von Metallen eine besondere Rolle.

Für die Rückgewinnung von Metallen gibt es eine große Anzahl von Verfahren. Ein Teil dieser Verfahren basiert auf den Aufbereitungstechniken für Erze, die für das Recycling von Altmetallen in den letzten Jahrzehnten modifiziert wurden. Jedoch sind diese Techniken nicht

immer für die Rückgewinnung von Metallen aus den verbrauchten Katalysatoren geeignet, z.B. aufgrund der Zusammensetzung des Trägermaterials oder der Bindung zwischen Metall und Trägermaterial. Zusätzlich zu diesen Verfahren gibt es eine Anzahl von Techniken, die teilweise speziell für verbrauchte Katalysatoren entwickelt wurden.

Die Recyclingverfahren für Metallkatalysatoren können in drei Hauptgruppen eingeteilt werden: hydrometallurgische, pyrometallurgische und elektrochemische Verfahren. Im Folgenden werden die Verfahrensgruppen, unabhängig von der Katalysatorart, beschrieben. Spezifische Verfahren für Edel- bzw. Nichtedelmetallkatalysatoren werden in dem jeweiligen Kapitel behandelt (siehe Kap. 4.2 bzw. Kap. 5.2).

2.4.1.1 Hydrometallurgische Verfahren

Die hydrometallurgischen Verfahren werden am häufigsten für das Recycling von Katalysatoren eingesetzt. Ursprünglich wurden diese Verfahren für die Gewinnung von Nichteisenmetallen aus Erzen entwickelt. Sie eignen sich gut für geringere Metallkonzentrationen und erlauben eine höhere Metallausbeute und eine größere Produktpalette. Es können nach diesen Verfahren auch kleinere Mengen recycelt werden.

Die hydrometallurgischen Verfahren basieren auf dem Aufschluss der verbrauchten Katalysatoren durch Säuren oder Basen. Dabei können das Trägermaterial, das Metall oder beide aufgeschlossen werden. Eine Vorbehandlung ist unter Umständen notwendig. Die Apparate sind im Vergleich zu den pyrometallurgischen Verfahren in der Regel einfach und die Investitionskosten niedrig. Die Investitions- und Betriebskosten steigen jedoch, wenn der Aufschluss unter höheren Drücken ablaufen muss. Auch die Verwendung von Spezialwerkstoffen, wie z.B. Titan oder Edelstählen, führt zur Steigerung der Investitionskosten. Die Verwendung von aufwändigen Trennverfahren ist ebenfalls ein wichtiger Kostenfaktor. Diese basieren auf bekannten Trennverfahren der Metallurgie (siehe Kap. 5.2.3.4).

2.4.1.2 Pyrometallurgische Verfahren

Die pyrometallurgischen Verfahren sind am meisten bei der Verhüttung von Metallerzen verbreitet. Sie werden auch für das Recycling von verbrauchten Katalysatoren eingesetzt. Dabei werden sie durch äußere Wärmezufuhr in Form von Koks, Gas, Öl oder Elektroenergie geröstet oder geschmolzen. Im zweiten Fall wird die Temperatur so hoch gebracht, dass die Metalle in flüssiger Form abgetrennt werden können. Im Falle von Trägermaterialien geht das Trägermaterial in die Schlacke über. Verunreinigungen verdampfen oder gehen auch in die Schlacke über. Flamm-, Induktions-, Drehöfen sowie spezielle Öfen werden für diesen Zweck verwendet. Der Drehofen wird oft eingesetzt, wobei der einschmelzende, oxidierende oder reduzierende Betrieb gebräuchlich sind.

Pyrometallurgische Verfahren werden dann eingesetzt, wenn bestimmte Bestandteile des verbrauchten Katalysators hydrometallurgisch nicht aufgeschlossen werden können oder wenn das Ziel des Recycling die Rückgewinnung von einzelnen Metallen in Metallform bzw. in Form von Legierungen ist. Die Nachteile dieser Verfahren liegen in den hohen Investitionskosten, im hohen Energieverbrauch und in den erheblichen Mengen anfallender Schlacken. Nicht immer kann die Schlacke verwertet werden. Ihr Vorteil liegt in der Möglichkeit, verschiedene Schrottarten verarbeiten zu können. Pyrometallurgische Anlagen amortisieren sich nur bei großen Durchsätzen.

2.4.1.3 Elektrochemische Verfahren

Bei den elektrochemischen Verfahren gewinnt man das Metall mit Hilfe eines elektrischen Stroms. 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. Das Metall wird in reiner Form an der Kathode abgeschieden. Man arbeitet dabei mit einer unlöslichen Anode.
- Gewinnung durch Schmelzflusselektrolyse: Dabei wird der verbrauchte Katalysator durch elektrischen Strom zunächst geschmolzen. Er bildet dann 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 dann das gereinigte Metall ab. Bei diesem Verfahren spricht man von löslichen Anoden.

Elektrochemische Verfahren sind wegen des hohen spezifischen Stromverbrauchs relativ teuer. In manchen Fällen sind sie aber die einzige Form für eine effektive Rückgewinnung der Metalle. Vor allem sind sie für die Metallraffination nach einer pyrometallurgischen oder hydrometallurgischen Prozessstufe geeignet.

2.4.2 Verwertung in anderen Verwendungen

Der Begriff der Verwertung wird im KrW-/AbfG folgendermaßen definiert: „Die stoffliche Verwertung beinhaltet die Substitution von Rohstoffen durch das Gewinnen von Stoffen aus Abfällen (sekundäre Rohstoffe) oder die Nutzung der stofflichen Eigenschaften der Abfälle für den ursprünglichen Zweck oder für andere Zwecke mit Ausnahme der unmittelbaren Energierückgewinnung. Eine stoffliche Verwertung liegt vor, wenn nach einer wirtschaftlichen Betrachtungsweise, unter Berücksichtigung der im einzelnen Abfall bestehenden Verunreinigungen, der Hauptzweck der Maßnahme in der Nutzung des Abfalls und nicht in der Beseitigung des Schadstoffpotenzials liegt“ (§4, (3)). Im Anhang II B des genannten Gesetzes werden die Verwertungsverfahren aufgelistet. Unter R7 wird ausdrücklich die „Wiedergewinnung von Katalysatorenbestandteilen“ als ein Verwertungsverfahren erwähnt.

Nachdem das Recycling als eine besondere Form der Verwertung definiert wurde (siehe Kap. 2.4.1), gehören alle anderen Formen der Verwertung zu der Kategorie „Verwertung in anderen Verwendungen“. Im Zusammenhang mit der Verwertung von verbrauchten Katalysatoren gehören alle Maßnahmen, die diese in den Wirtschaftskreislauf zurückführen, zur Verwertung in anderen Verwendungen.

2.4.3 Beseitigung

Der Begriff der Beseitigung ist ebenfalls im KrW-/AbfG festgelegt. Danach wird die Beseitigung als die Entledigung von Abfällen, die im Anhang I des Gesetzes aufgeführt sind, bezeichnet. Unter Q6 dieses Anhangs werden „nichtverwendbare Elemente“ genannt, zu denen auch die verbrauchten Katalysatoren gehören. Im Anhang II A werden die Beseitigungsverfahren aufgezählt. Folgende Beseitigungsverfahren sind für die verbrauchten Katalysatoren relevant:

- D1 Ablagerungen in oder auf dem Boden (d. h. Deponien usw.)
- D5 Speziell angelegte Deponien (z. B. Ablagerung in abgedichteten, getrennten Räumen, die verschlossen und gegeneinander und gegen die Umwelt isoliert werden usw.)

D12 Dauerlagerung (z. B. Lagerung von Behältern in einem Bergwerk usw.)

Im Zusammenhang mit den verbrauchten Katalysatoren ist die Beseitigung identisch mit der Verbringung in Übertage- oder Untertagedeponien.

Die Möglichkeiten des Verbleibs von verbrauchten Metallkatalysatoren werden zusammenfassend in Abbildung 1 dargestellt.

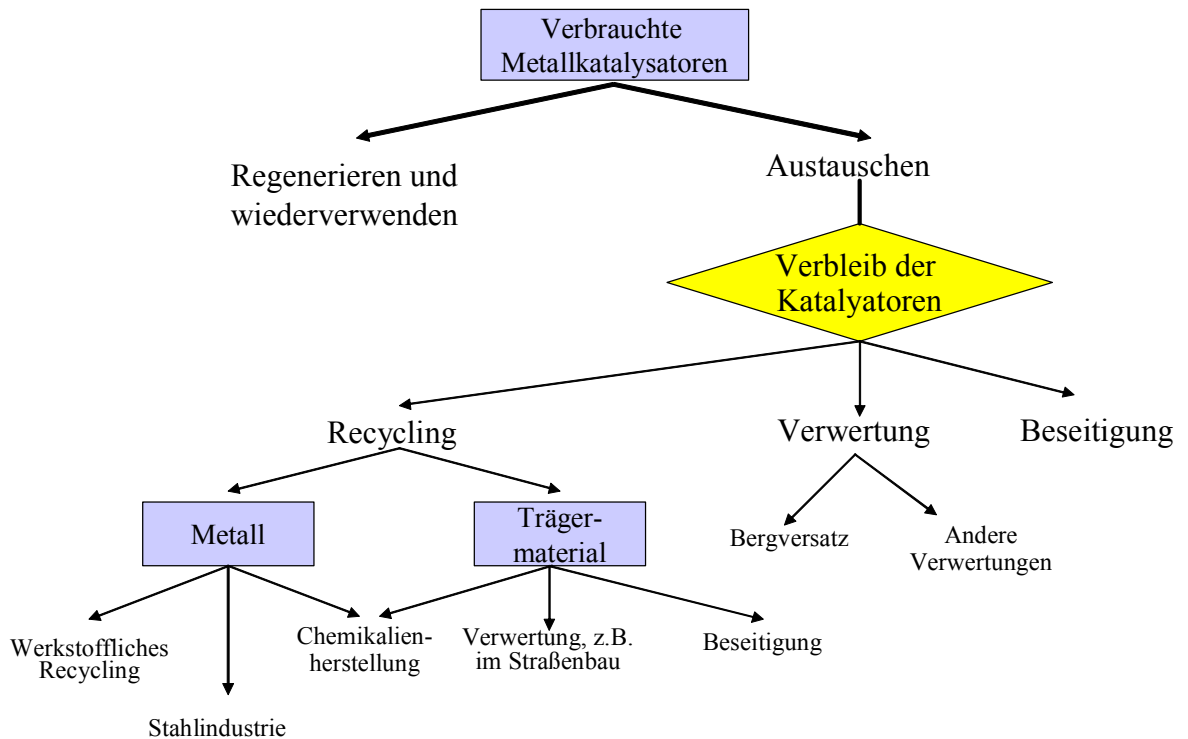


Abbildung 1: Möglichkeiten des Verbleibs der verbrauchten Metallkatalysatoren

3. Mengen und Spezifikationen der Industriekatalysatoren

3.1 Einleitung

Die Einsatzgebiete der Industriekatalysatoren werden für die vorliegende Untersuchung analog zu der Studie UFOPLAN 299.93.301 [51] folgendermaßen eingeteilt:

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

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden Produktionszahlen für die einzelnen Einsatzgebiete sowie die Mengen der verwendeten Katalysatoren und ihre Spezifikationen dargestellt. Die Daten in diesem Kapitel basieren in erster Linie auf der Studie UFOPLAN 299.93.301 [51]. Sie wurden erweitert und aktualisiert. Für ausführlichere Informationen wird auf Kap. 4 der Vorläuferstudie [51] verwiesen.

3.2 Raffinerieprozesse

Die katalytischen Raffinerieprozesse dienen der Konversion und Veredelung des Erdöls. In Deutschland sind die wichtigsten dieser Prozesse: das katalytische Cracken (Fluid Catalytic Cracking: FCC), das katalytische Reforming, das Hydrocracking und verschiedene Hydrierungsprozesse zur Entfernung des Schwefels und anderer unerwünschter Bestandteile. Die Gesamtraffineriekapazität lag in Deutschland im Jahre 2001 bei 113 Mio. t/a [74]. Die Auslastung ist relativ hoch und liegt knapp unter 100%. In Tabelle 1 werden die oben genannten Prozesse den umgesetzten Mengen in Deutschland zugeordnet.

Tabelle 1: In den Raffinerieprozessen umgesetzte Mengen in Deutschland im Jahre 1998

Prozess	Menge [Mio. t]
Katalytisches Cracken	18,2 [73]
Katalytisches Reforming	17 [73]
Hydrocracking	6,8 [73]
Dewaxing (zur Herstellung von wachsfreien Schmierölen)	0,98 [72]
Hydrotreating ¹	79,1 [74]
Isomerisierung	1,81[51]

In der Erdölverarbeitung wird eine relativ geringe Anzahl von Katalysatorarten eingesetzt. Jedoch werden viele Varianten angeboten, die teilweise sehr wenig voneinander abweichen. 1987 hat man über 900 Katalysatorvarianten für die Raffinerieprozesse gezählt [71,S.131]. Heute dürfte die Zahl höher liegen, da man immer mehr an die Einsatzstoffe angepasste Katalysatoren anbietet. Sie sind in der Regel nicht-proprietäre Katalysatoren, die durch Katalysatorhersteller angeboten und in größeren Mengen hergestellt werden.

Durch die Änderung der Umweltgesetzgebung und aufgrund der Marktanforderungen wird eine merkliche Zunahme von Raffineriekatalysatoren in den nächsten Jahren erwartet. Dies gilt vor allem für die Hydrotreating-Katalysatoren (HDS-Katalysatoren).

¹ Diese Angabe gilt für die Entschwefelung von Naphtha, Kerosin, Mitteldestillate und Vakuumöle.

3.2.1 Katalytisches Cracken

Das Ziel des katalytischen Crackens ist die Umwandlung von schweren Erdölfraktionen - hauptsächlich Gasöl - in leichtere. Dafür werden Zeolithe eingesetzt, die in einer größeren Anzahl von Katalysatorvarianten angeboten werden und die sich hauptsächlich durch die Zusätze unterscheiden. Als Promotoren verwendet man Seltenerdmetalle und Al_2O_3 [97].

Der spezifische Verbrauch der Zeolithe beim katalytischen Cracken ist vom Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalt sowie der Dichte der verarbeiteten Erdölfraktionen abhängig. Er unterscheidet sich stark je nach Einsatzstoff und liegt zwischen 0,20 und 0,65 kg pro Tonne Einsatzstoff bei leichteren Fraktionen [76], [122], [40], [117]. Bei schweren Fraktionen kann der Verbrauch auf 1,5 bis 3,3 kg pro Tonne Einsatzstoff steigen [76], [91]. Für eine Raffinerie mit kombinierten Einsatzstoffen kann man einen Durchschnittsverbrauch von 0,5 kg/t Durchsatz annehmen. Der jährliche Gesamtverbrauch an Zeolithen wird für Deutschland auf ca. 8.500 t geschätzt.

3.2.2 Katalytisches Reforming

Der Prozess des katalytischen Reforming hat die Herstellung von hochoktanigen Aromaten und Isoparaffinen zum Ziel. In diesem Prozess wird überwiegend Platin, eventuell mit Rhenium und Iridium auf Trägermaterial als Katalysator verwendet. Die verschiedenen angewandten Prozesse unterscheiden sich hauptsächlich durch die Zusammensetzung des Katalysators, seine Regenerierung und den Katalysereaktor. Je nach Erdölsorte kann das katalytische Reforming mit unterschiedlicher Schärfe gefahren werden, wodurch der spezifische Verbrauch an Katalysatoren beeinflusst wird. Generell gilt, 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 relativ lang und liegt bis zur reversiblen Deaktivierung durchschnittlich bei einem Jahr und bis zur irreversiblen Deaktivierung bei 7 Jahren [71]. Standzeiten bis zu 12 Jahren sind auch bekannt geworden. Die Reforming-Katalysatoren werden regelmäßig regeneriert und nach mehrmaligem Regenerieren durchweg zur Rückgewinnung der Edelmetalle recycelt. Der Anteil der Edelmetalle liegt in der Regel unter 1%, meistens bei 0,3 bis 0,6%. Der jährliche Gesamtverbrauch liegt in Deutschland bei ca. 300 t.

3.2.3 Hydrotreating-Prozesse

Hydrotreating ist der Sammelbegriff für eine Anzahl von katalytischen Erdölverarbeitungsprozessen, deren Hauptziel die Entschwefelung von Otto-Kraftstoff, Naphtha, Mitteldestillaten und Gasöl ist. 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 Düsentriebstoffen. Außerdem verursacht die Hydrierung eine Verringerung von Olefinen und von sauerstoffhaltigen Verbindungen. Bei Schmierstoffen und Wachsen als Rohstoffe spricht man von Hydrofining.

In Hydrotreating-Prozessen werden überwiegend Nichtedelmetalle auf Trägern als Katalysatoren verwendet. Die wichtigsten Katalysatorsysteme sind Sulfide der Metalle Co-Mo, Ni-Mo und Ni-W. Dabei werden für die Entschwefelung überwiegend Co-Mo-Katalysatoren mit einem Mo-Gehalt von 12-14% und Co-Gehalt von 3-5% eingesetzt. Als Trägermaterial verwendet man meistens Al_2O_3 .

Die Hydrotreating-Katalysatoren werden in Westeuropa zwei- bis dreimal regeneriert. Heute überwiegt die Ex-situ-Regenerierung. Wenn die Katalysatoren irreversibel deaktiv sind, werden sie meistens recycelt.

Der Verbrauch an Hydrotreating-Katalysatoren liegt in Deutschland bei ca. 2.000 t. In Europa wird der Verbrauch für Entschwefelungs- und Entstickungskatalysatoren auf ca. 10.000 t/a und für die Behandlung von Rückständen auf 15.000 t/a geschätzt.

3.2.4 Hydrocracking

Das Hydrocracking ist eine Kombination von Hydrotreating und katalytischem Cracken und hat eine bessere Produktqualität durch Erhöhung des Wasserstoffgehalts im Produkt zum Ziel, 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.

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 Palladium und Platin 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 [96]. Ähnliche Katalysatoren werden auch für die Dewaxing-Prozesse verwendet. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch die Promotoren.

Je nach Einsatzstoff und Katalysatorzusammensetzung liegt die Standzeit zwischen 1 und 10 Jahren [108,S.75]. Für Deutschland wird der jährliche Verbrauch auf 200 t geschätzt.

3.3 Prozesse der chemischen Industrie

Katalysatoren werden in der chemischen Industrie für viele verschiedenartige Prozesse eingesetzt, die grob eingeteilt werden in

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

3.3.1 Anorganisch-chemische Prozesse

Zur Gruppe der Prozesse der anorganischen Chemie gehören einige wenige katalytische Prozesse, die bei der Herstellung von großvolumigen Grund- und Industriechemikalien eingesetzt werden. Dazu gehören Ammoniak, Rekuperationsschwefel (Schwefel aus H_2S), Salpetersäure, Schwefelsäure, Synthesegas und Wasserstoffperoxid. In Tabelle 2 werden die Produkte und die Produktionsmengen in Deutschland aufgeführt.

Tabelle 2: Anorganisch-chemische Prozesse und ihre Produktionsmengen in Deutschland

Produkt/Prozess	Produktionsmenge [kt/a]
Ammoniak (7664-41-7) auf N bezogen	2.522 (Deutschland, 2001) [32]
Rekuperationsschwefel (Claus-Prozess)	Aus Erdöl: 1.439 (Deutschland, 1999) [32] Aus Erdgas: 1.110 (Deutschland, 1997) [4]
Salpetersäure (7697-37-2) auf N bezogen	475 (Deutschland, 2001) [32]
Schwefelsäure (7664-93-9) auf SO ₂ bezogen, einschl. Oleum	1.445 (Deutschland, 2001) [32]
Synthesegas	1.841 (Deutschland, 1999) ²
Wasserstoffperoxid	217 (Deutschland, 2001) [32]
Summe ³	9.049

Bei der Ammoniak-Synthese, die sich seit 80 Jahren im Prinzip nicht verändert hat und überwiegend noch immer den gleichen Katalysator (Fe₂O₃) verwendet, konzentrieren sich die Bemühungen auf die Verbesserung der Katalysatoreigenschaften (siehe [79], [119]). 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 sollen [84].

Die Dampfreformierung zur Herstellung von Synthesegas (CO+H₂-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 wird die partielle Oxidation, vor allem im Raffineriewesen, auch viel eingesetzt, um Destillationsrückstand sowie Rückstand aus den Konversionsprozessen zu vergasen.

Im Dampfreformierung können bis zu 6 katalytische Prozessstufen unterschieden werden: Entschwefelung, Dampfreformierung im Primärreformer, Dampfreformierung im Sekundärreformer, CO-Niedertemperaturkonvertierung, CO-Hochtemperaturkonvertierung und Methanisierung der Kohlenoxide. Die Entschwefelung findet an Co-Ni-Mo- oder 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. Bei der partiellen Oxidation sind die Hauptprozessstufen nicht katalytisch, jedoch muss das Reaktionsgas die gleichen Reinigungsstufen durchlaufen wie das Synthesegas aus Erdgas.

Die Katalysatoren der Schwefelsäure (V₂O₅ 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 Platin, heute werden bis zu 20% Rhodium und Palladium zugesetzt. In Tabelle 3 werden einige wichtige anorganische Prozesse mit ihren Katalysatoren angegeben.

² Die Herstellung von Wasserstoff in Deutschland belief sich 2000 auf 2.923 Mio. m³ [17].

³ 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.

Tabelle 3: Katalysatoren einiger anorganischer Prozesse

Prozess	Katalysator
Ammoniak	Fe_3O_4
Entschwefelung	Co-Mo-Ni-Sulfide/ Al_2O_3 oder $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Rekuperationsschwefel (Claus-Prozess)	Al_2O_3 oder Al_2O_3 mit Mo+Co+Fe
Salpetersäure (Ostwald-Verfahren)	Pt+Rh- oder Pt+Rh+Pd-Netze
Schwefelsäure (Kontaktverfahren)	V_2O_5 auf Trägermaterial
Synthesegas (Partielle Oxidation), CO-Konvertierung	Co-Mo-Sulfid
Synthesegas (Primärreformer)	Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. / $\text{MgO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Synthesegas (Sekundärreformer)	Ni + Cr_2O_3 / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. / $\text{MgO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Synthesegas, CO-Hochtemperaturkonvertierung	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$
Synthesegas, CO-Niedertemperaturkonvertierung	$\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Synthesegas, Methanisierung	Ni/ Al_2O_3
Wasserstoffperoxid (Antrachinon-Verfahren)	Pd (auf Trägern oder in Form von Netzen bzw. Suspension)

Der Katalysatorverbrauch für Synthesegas und Ammoniak liegt in Deutschland bei mehreren hundert Tonnen pro Jahr (zum Vergleich siehe [55]). Die Erdgasentschwefelung verbraucht ca. 150 t/a. Aluminiumoxid-Katalysatoren des Claus-Prozesses liegen bei ca. 350 t/a. Die anorganisch-chemische Industrie hat insgesamt einen Katalysatorverbrauch von knapp 2.000 t/a.

Der Katalysatorverbrauch in der anorganisch-chemischen Industrie wird in den nächsten Jahren konstant bleiben oder aufgrund der Steigerung der Aktivität sogar zurückgehen, da die Produktion in Deutschland wahrscheinlich nicht steigen wird. Eine Ausnahme bildet die Herstellung von Wasserstoff im Raffineriewesen, der für die Hydrierung benötigt wird.

3.3.2 Organisch-chemische Prozesse

Die organischen Prozesse zur Herstellung von Grund- und Industriechemikalien sind zahlreich. Sie werden folgendermaßen in Gruppen zusammengefasst:

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 und aus der Erdölverarbeitung gewonnen. Zwar ist das Cracken der Kohlenwasserstoffe eine nichtkatalytische Reaktion, jedoch folgen eine Reihe von katalytischen Konversionsprozessen. Beispielsweise fallen die Aromaten aus dem Steam-Cracking, Benzol, Toluol und die Xylole nicht im Verhältnis des Bedarfs an. Überwiegend werden o- und p-Xylol benötigt, die aus m-Xylol hergestellt werden. Weitere wichtige aromatische Grundstoffe, die katalytisch hergestellt werden, sind Cumol, Cyclohexan, Phenol, Styrol und Naphthalin. Die wichtigsten Vertreter dieser Produktgruppe werden mit den Produktionsmengen in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Produkte und Produktionsmengen der Petrochemie in Deutschland

Produkt/Prozess	Produktionsmenge [kt/a]
Cumol (98-82-8)	870 (Deutschland, 2001) [32]
Cyclohexan (110-82-7)	192 (Deutschland, 2001) [32]
Ethylbenzol (100-41-4)	1.180 (Deutschland, 2001) [32]
Phenol (108-95-2)	689 (Deutschland, 2001) [32]
Styrol (100-42-5)	958 (Deutschland, 2001) [32]
Summe	5.308

In Tabelle 5 werden ausgewählte Herstellungsprozesse der Petrochemie mit ihren Katalysatoren aufgeführt. In dieser Produktgruppe ist der Katalysatorverbrauch für die Styrol-Herstellung am größten.

Tabelle 5: Katalysatoren einiger petrochemischer Prozesse

Prozess	Katalysator
Cumol	H ₃ PO ₄ /SiO ₂ oder Zeolithe
Cyclohexan	Ni/Al ₂ O ₃ oder Pd/Al ₂ O ₃
Ethylbenzol	Zeolithe (H-ZSM-5), H ₃ PO ₄ /SiO ₂ oder AlCl ₃
Phenol aus Benzol (Hook-Verfahren)	Cu-, Mn- oder Co-Salze (homogene Katalyse)
Styrol	Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃

Die organischen Chlorverbindungen werden in geringeren Mengen hergestellt. Eine Ausnahme bildet das 1,2-Dichlorethan, aus dem durch thermische Zersetzung Vinylchlorid hergestellt wird. Daher erscheint Vinylchlorid nicht in den Statistiken über katalytische Prozesse. Die wichtigsten Vertreter dieser Produktgruppe werden mit den Produktionsmengen in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Produkte und Produktionsmengen der chlororganischen Verbindungen in Deutschland

Produkt/Prozess	Produktionsmenge [kt/a]
Chlorbenzole (108-90-7)	85 (Deutschland, 1993) [120]
Dichlorethan, 1,2- (107-06-2)	2.806 (Deutschland, 2001) [32]
Methylchlorid (Monochlormethan) (74-87-3)	193 (Deutschland, 2001) Methylchlorid und Ethylchlorid [32]
Tetrachlorethylen (127-18-4)	74 (Deutschland, 1993) [120]
Trichlorethylen (79-01-6)	74 (Deutschland, 1993) [120]
Summe	3.232

Der Katalysatorverbrauch an 1,2-Dichlorethan (CuCl₂/Al₂O₃) wird für Deutschland auf 280 t/a geschätzt. Der Verbrauch der anderen Prozesse spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Die organischen Stickstoffverbindungen sind wichtige Zwischenprodukte, hauptsächlich für die Herstellung von Kunststoffen. Die bedeutendsten Vertreter dieser Produktgruppe werden mit ihren Produktionsmengen in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Produkte und Produktionsmengen der organischen stickstoffhaltigen Verbindungen in Deutschland

Produkt/Prozess	Produktionsmenge [kt/a]
Acrylnitril (107-13-1)	355 (Deutschland, 1999) [32]
Adiponitril (111-69-3)	420 (Westeuropa, 1996) [120]
Anilin (62-53-3)	114 (Deutschland, 1993) [120]
Caprolactam (105-60-2)	431 (Deutschland, 2000) [32]
Cyanwasserstoff (74-90-8)	70 (Deutschland, 1988) als Hauptprodukt
DMI (4.4'-Diphenylmethandiisocyanat) (101-68-8)	149 (Deutschland, 1994) [120]
Ethanolamine (Mono-, Di- und Triethanolamin)	150 (Deutschland, 1995) [120] (alle Ethanolamine)
Hexamethyldiamin (124-09-4)	370 (Westeuropa, 1995) [120]
Melamin (Cyanursäureamid) (108-78-1)	194 (Westeuropa, 1994) [120]
Methylamine (74-89-5)	160 (Westeuropa, 1996) [120]
Nitrobenzol (98-95-3)	735 (Westeuropa, 1993) [120]
TDI (Toluylendiisocyanat)	150 (Deutschland, 1993) [120]
Summe	Ca. 1.776 (in Deutschland)

Die für diese Prozesse verwendeten Katalysatoren werden in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8: Katalysatoren einiger stickstofforganischer Prozesse

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

Die organischen Sauerstoffverbindungen bilden die wichtigste Gruppe innerhalb der organischen Produkte. Die mengenmäßig wichtigsten Vertreter dieser Gruppe werden mit ihren Produktionsmengen in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Produkte und Produktionsmengen der organischen Sauerstoffverbindungen in Deutschland

Produkt/Prozess	Produktionsmenge [kt/a]
Acetaldehyd (75-07-0)	268 (Deutschland, 1999) [32]
Acrylsäure (79-10-7)	390 (Deutschland, 1996) [120]
Adipinsäure (124-04-9)	389 (Deutschland, 2001) [32] mit Salzen und Ester
Ameisensäure (64-18-6)	100 (Deutschland, 1995) [120]
Bisphenol-A (80-05-7)	585 (Deutschland, 2001) mit Diphenylolpropan und Salzen [32]
Butandiol, 1,4- (110-63-4)	210 (Deutschland, 1997) [120]
Butanol, 2- (sec-Butanol) (78-92-2)	530 (Deutschland, 1994) [120] (alle Butanole)
Butanol, n- (1-Butanol) (71-36-3)	474 (Deutschland, 2001) [32]
Butyraldehyd (n-Butyraldehyd: 123-72-8)	142 (Deutschland, 1999) [32] (n- und i-Butyraldehyd)
Butyraldehyd, n-	1.156 (Deutschland, 2001) [32]
Cyclohexanon/ol (108-94-1/108-93-0)	252 (Deutschland, 2001) [32]
Dimethylterephthalat (120-61-6)	600 (Deutschland, 1995) [120]
D-Sorbitol (50-70-4)	458 (Westeuropa, 1998) [120]
Essigsäure (64-19-7)	208 (Deutschland, 2000) [103]
Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid) (108-24-7)	112 (Deutschland, 1990) [120]
Ethanol (64-17-5)	190 (Deutschland, 1994) [120]
Ethylacetat (141-78-6)	110 (Deutschland, 1997) [120]
Ethylenglykol (107-21-1)	265 (Deutschland, 2001) [32]
Ethylenoxid (75-21-8)	858 (Deutschland, 2001) [32]
Ethylhexanol, 2- (104-76-7)	537 (Deutschland, 1995) [120]
Fettalkohole, technische	214 (Deutschland, 2001) [32]
Fette, gesättigte	1.226 (Deutschland, 1999) [32]
Formaldehyd (50-00-0)	1.161 (Deutschland, 2001) [32]
Isobutanol (2-Methyl-1-Propanol) (78-83-1)	117 (Deutschland, 1999) [32]
Isopropanol (67-63-0)	170 (Deutschland, 1997) [106]
Methanol (67-56-1)	1.921 (Deutschland, 2001) [32]
Methylethylketon (78-93-3)	300 (Westeuropa, 1998) [120]
Monochloressigsäure (79-11-8)	118 (Deutschland, 1994) [120]
MTBE (Methyl-tert.-Butylether) (1634-04-4)	450 (Deutschland, 1996) [120]
Phthalsäureanhydrid (85-44-9) und Terephthalsäure (100-21-0)	251 (Deutschland, 2001) [32]
Propionsäure (79-09-4)	60 (Deutschland, 1993) [120]
Propylenoxid (75-56-9)	714 (Deutschland, 1999) [32]
TAME (Ter.-Amylmethylether)	620 (Westeuropa, 1994) [120]
Tert.-Butanol (TBA) (2-Methyl-2Propanol) (75-65-0)	475 (Deutschland, 1997) [106]
Vinylacetat (108-05-4)	315 (Deutschland, 2001) [32]
Summe	Ca. 14.804 (in Deutschland)

Die Katalysatoren ausgewählter organischer Sauerstoffverbindungen werden in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Katalysatoren einiger sauerstofforganischer Prozesse

Prozess	Katalysator
Acrylsäure	Mo-Oxid/Trägermaterial
Butandiol, 1,4-	Cu-Acetylid/Trägermaterial
Butanol, n- (1-Butanol) aus Aldehyd	Ni
Butanol, Tert.- (TBA)	Saurer Ionenaustauscher
Dimethylterephthalat aus p-Xylol	Co-Mn
D-Sorbitol	Raney-Ni
Ethylenoxid	Ag/ α -Al ₂ O ₃
Ethylhexanol, 2-	NiO/Träger oder CuO/Trägermaterial
Fettalkohole	Cu-Chromat
Fette, gesättigte	Ni-Cu/Kieselgur
Formaldehyd	Ag-Kristalle oder Ag-Netze, Cu-Netze, Fe-Mo-Oxide
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 oder Al ₂ O ₃
Propanol, i-	fester Ionenaustauscher
Propylenoxid	Mo-Verbindungen, V und Ti sind auch üblich
TAME (ter.-Amylmethylether)	saurer Ionenaustauscher
Vinylacetat	Pd/SiO ₂

Bei der Herstellung von gesättigten Fetten besteht ein sehr hoher Katalysatorverbrauch (siehe z.B. [60], [118]). Die Herstellung von Speisefetten gehört streng genommen zur Lebensmittelindustrie, wird aber hier zwecks Erfassung des Katalysatorverbrauchs zur chemischen Industrie gerechnet. Einige Katalysatorhersteller bieten inzwischen für die Fetthärtung auch PGM-Katalysatoren (PGM = Metalle der Platingruppe) auf Aktivkohle für den Festbettprozess an, um den Verbleib des Katalysators im Produkt zu vermeiden (siehe z.B. [15]). Größere Mengen Cu-Chromat werden bei der Herstellung von Fettalkoholen verbraucht. Einige Katalysatorhersteller bieten inzwischen wegen Umweltbedenken chromfreie Katalysatoren an.

Die Produktionsmengen der oben vorgestellten Produktgruppen werden in Tabelle 11 aufgeführt. Mit mehr als 60% dominieren mengenmäßig bei diesen Prozessen die organischen Sauerstoffverbindungen und die anorganischen Verbindungen. Danach kommen die Petrochemikalien, die organischen Stickstoffverbindungen und die organischen Chlorverbindungen.

Tabelle 11: Produktionsmengen chemischer Produkte in Deutschland, differenziert nach Produktgruppen

Produktgruppe	Produktionsmengen [kt/a]
Anorganisch-chemische Produkte	Ca. 9.049
Organische Chlorverbindungen	Ca. 3.232
Organische Sauerstoffverbindungen	Ca. 14.804
Organische Stickstoffverbindungen	Ca. 1.776
Produkte der Petrochemie	Ca. 5.308
Summe	34.169

Neben den genannten Prozessen gibt es eine sehr große Anzahl von katalytischen Prozessen, in denen jedoch kleinere Mengen von Produkten hergestellt und damit kleinere Mengen an Katalysatoren eingesetzt werden. Sie werden in dieser Untersuchung nicht weiter behan-

delt. Differenzierte Informationen nach Prozess und Unternehmen findet man verstreut in Fachzeitschriften, wie z.B. in [57], [56], [123]. Damit kann der Gesamtdurchsatz durch katalytische Prozesse mit über 45 Mio. Tonnen pro Jahr geschätzt werden.

Einige der oben genannten Prozesse werden mit Hilfe der homogenen Katalyse hergestellt. Die meisten von ihnen verwenden Rh-Katalysatoren. Auch Übergangsmetallkatalysatoren sind gebräuchlich. Die Aktivität und die Selektivität der homogenen Übergangsmetallkatalysatoren sind groß, so dass nur kleine Mengen der Aktivkomponenten benötigt werden. Insbesondere gilt dies für die PGM. Als Beispiel sei hier erwähnt, dass bei der Oxo-Synthese die Rh-Konzentration im Reaktionsgemisch im Bereich von einigen 100 ppm liegt [5,S.392]. Dabei behält der Rh-Katalysator seine Aktivität über längere Zeit, wenn die Einsatzstoffe sorgfältig gereinigt werden. Eine Mindeststandzeit von 1 bis 2 Jahren ist üblich.

Das Hauptproblem bei der homogenen Katalyse ist die Abtrennung des Katalysators (siehe z.B. [6]). Verbrauchte homogene Edelmetallkatalysatoren werden abgetrennt und bei einer wirtschaftlichen Metallkonzentration recycelt. Dabei werden spezielle Recyclingverfahren angewandt. Bei einigen katalytischen Prozessen werden die homogenen Katalysatoren im Produkt belassen. Wegen der geringen eingesetzten Metallmengen spielen die homogenen Katalysatoren für diese Untersuchung eine untergeordnete Rolle. Der Vollständigkeit halber werden einige wichtige homogen-katalytische Prozesse mit ihren Katalysatoren in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: 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, Cu- + Co-Acetat oder Rh
Ethylacetat	Aluminiummethylat
Phenol	Cu-, Mn- oder Co-Salz
Terephthalsäure	Co-Mn-Acetat

Im Gegensatz zu den Basis- und Industriechemikalien werden nur ca. 20% der Fein- und Spezialchemikalien katalytisch hergestellt [38]. Die Katalysatoren sind zum größten Teil PGM-Katalysatoren. Sie werden meistens in den Chemieunternehmen entwickelt. Von einigen dieser Katalysatoren werden nur wenige Kilogramm pro Jahr hergestellt. Standardkatalysatoren, wie z.B. Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysatoren, werden auch durch Katalysatorhersteller angeboten. Aus diesen Gründen ist eine Schätzung des Verbrauchs schwierig.

Der Katalysatorverbrauch in der chemischen Industrie wird insgesamt auf 15.000 t pro Jahr geschätzt. Alle Arten von Katalysatoren sind hier vertreten. Sie werden teilweise in kleineren Mengen eingesetzt. Der Menge nach dominieren die Nichtedelmetallkatalysatoren.

Es wird nicht erwartet, dass der oben genannte Verbrauch in der chemischen Industrie in Zukunft zunehmen wird. Erstens wird die Gesamtproduktion nicht wesentlich steigen. Zweitens werden Aktivität und Selektivität weiter verbessert.

3.4 Polymerisationsprozesse

Die am meisten verbreiteten Polymerisationskatalysatoren sind die Ziegler-Natta-Katalysatoren. Seit ihrer Einführung in den 50er Jahren wurden sie regelmäßig weiterentwickelt. Sie liegen heute in verschiedenen Variationen vor, die für verschiedene Zwecke eingesetzt werden. Die wichtigsten mit Hilfe dieser Katalysatoren hergestellten Polymere sind HDPE, PP, LLDPE, Polybutadien und 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 (TiCl_4) und Titan-trichlorid (TiCl_3) mit Triethylaluminium (R_3Al , wobei R eine Ethylgruppe ist) durchgesetzt. Als Trägermaterial wird dabei meistens Magnesiumdichlorid (MgCl_2) verwendet.

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

Bei früheren Katalysatorsystemen war die Aktivität relativ gering. Größere Mengen an Katalysatoren wurden eingesetzt und mussten anschließend durch komplizierte und teure 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 [103,S.238]). Bei einzelnen Polypropylen-Katalysatoren liegt der spezifische Verbrauch nur noch bei einem Viertel davon [40]. Bezogen auf das Metall ist der Anteil noch geringer und kann 1 kg pro 600 t Polymer betragen [33].

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 benötigen. Der Verbrauch liegt im Durchschnitt bei einem Kilogramm zu einer Tonne Produkt. Unabhängig davon können auch Katalysatoren eingesetzt werden. Der Gesamtverbrauch an Initiatoren dürfte um 10.000 t/a liegen.

Für die Herstellung von Polyolefinen werden seit einigen Jahren neben den konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren auch Single-Site-Katalysatoren, vor allem Metallocenen, eingesetzt. Das sind homogene oder heterogene Katalysatoren, die aus zwei Kohlenwasserstoff-Ringsystemen bestehen, zwischen denen ein Übergangsmetallatom wie Eisen oder Zirkonium schwach gebunden ist. Die für die Polymerisation benötigten Katalysatormengen sind äußerst gering. Dies gilt vor allem für solche mit Zirkonium. Ein Gramm Zirkonium vermag hundert Tonnen Ethen zu polymerisieren. Der Verbrauch dieser Polymerkatalysatoren liegt bei ca. einer Tonne Katalysator für 10.000 Tonnen PE. Der Katalysator wird auch hier im Produkt belassen (siehe hierzu z.B. [62]). Die Single-Site-Katalysatoren können auch in Kombination mit den herkömmlichen Verbindungen als Cokatalysatoren, beispielsweise für die Polymerisation von Ethen, verwendet werden.

In den letzten drei Jahren lagen die mengenbezogenen Wachstumsraten für Single-Site-Katalysatoren bei über 20% pro Jahr (siehe auch [77]). Das Haupthindernis auf dem Wege einer noch rascheren Verdrängung der konventionellen Polymerisationskatalysatoren durch die Single-Site-Katalysatoren stellen hauptsächlich ihr Preis, ihre schwierige Herstellung und ihre Anpassung für die Gasphasereaktionen dar. Es kommt dazu, dass die Ziegler-Natta-Katalysatoren regelmäßig verbessert werden. Daher sind die Ziegler-Natta-Katalysatoren noch immer dominierend.

Für die Herstellung von Polyurethanen werden als Katalysatoren organometallische Verbindungen und tertiäre Amine verwendet. Das sind oft Zinn- und Kaliumsalze der Carboxilsäure. Für die Herstellung von Polyester sind Antimon-Katalysatoren und neuerdings auch Titan-Katalysatoren gebräuchlich.

Der Anschaffungspreis für die Polymerisationskatalysatoren ist viel höher als der Durchschnittspreis von Katalysatoren. Ein Kilogramm Ziegler-Natta-Katalysatoren kann bis zu 400 € kosten. Dafür ist aber der spezifische Verbrauch kleiner als in anderen Chemiesparten.

Der Gesamtverbrauch an Ziegler-Natta-, Phillips- und Single-Site-Katalysatoren wird auf 2.000 t/a geschätzt. Daran haben Katalysatoren für die Herstellung von Polypropylen und HDPE den größten Anteil. Der Katalysatorverbrauch wird trotz der steigenden Produktionsmenge sinken, da die Single-Site-Katalysatoren sich immer mehr durchsetzen und die Aktivität der Ziegler-Natta-Katalysatoren weiterhin verbessert wird.

3.5 Umweltprozesse

Bei den Umweltkatalysatoren überwiegen die Entstickungskatalysatoren. Diese werden eingesetzt, um die Abgase aus Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen, Chemieanlagen, Metallverhüttungsanlagen, Zementwerken usw. zu entstickern. Hinsichtlich der thermischen Leistung und damit der Menge der NO_x dominieren die Großkraftwerke mit einer Leistung von ca. 100.000 MW(th). In Deutschland sind außerdem ca. 60 Müllverbrennungsanlagen mit Entstickungsanlagen versehen. In letzter Zeit hat man damit angefangen, auch Glaswannen, Zementwerke und Stahlwerke mit Entstickungsanlagen auszurüsten.

Es werden verschiedene Katalysatoren für die Entstickung eingesetzt. Zunächst können diese nach der Katalysatorart in Edelmetall-, Nichtedelmetallkatalysatoren, Aktivkohle und Zeolithen unterteilt werden. Nach dem Katalysatoraufbau unterscheidet man Trägerkatalysatoren und Vollkatalysatoren. Die Nichtedelmetallkatalysatoren haben sich inzwischen durchgesetzt und verdrängten vor allem in Großkraftwerken alle anderen Katalysatoren. Die Aktivkomponenten sind überwiegend Oxide der Metalle Vanadium, Wolfram und Molybdän, wobei das Vanadiumpentoxid auf Titandioxid 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. Die Metalloxidkatalysatoren werden in großen Mengen hergestellt und als standardisierte Module (z.B. Wabenmodule) angeboten. Tabelle 13 zeigt einige der verwendeten Katalysatoren mit ihrer Zusammensetzung (siehe auch [113], [98], [52], [67]).

Tabelle 13: Die wichtigsten Entstickungskatalysatoren mit ihrer Zusammensetzung

Katalysatorgruppe	Katalysator	Zusammensetzung [%]
Edelmetallkatalysatoren	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0,05 – 0,5 Pt
Nichtedelmetalloxid-katalysatoren	CuO-MnO ₂ /Al ₂ O ₃	2,7 Cu, 4,4 Mn
	V ₂ O ₅ /TiO ₂	1-5
	WO ₃ /TiO ₂	5-10
	V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂	5-10
	MoO ₃ /TiO ₂	5-10
Zeolithe und Oxide von nicht-leitenden Metallen	Zeolithe mit Pt oder Cu	Dotierung mit Cu oder Pt (im ppm-Bereich)
Aktivkohle	Aktivkohle	100

Die Standzeit von Katalysatoren bei staubreichen Abgasen liegt heute ohne Regenerierung bei 7 bis 8 Jahren. 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. Der Katalysatorverbrauch für die Entstickung von Großkraftwerken wird auf 5.500 t/a geschätzt.

Die für die Entstickung eingesetzten Nichtedelmetallkatalysatoren werden in der Praxis kaum recycelt. Der Metallanteil ist relativ gering, und der Katalysator ist durch verschiedene Verunreinigungen belastet (siehe [92,S.75]). Jedoch gibt es verschiedene Bemühungen, die verbrauchten Katalysatoren zu recyceln (siehe z.B. [104]).

Oft werden die verbrauchten Entstickungskatalysatoren zur Herabsetzung der Schmelztemperatur der Schlacke bei Schlackeflussöfen eingesetzt, da die Schmelztemperatur des Katalysators niedriger als die der Flugasche ist [104]. Die Metalle und die Schadstoffe werden in der verglasten Schlacke eingebunden. Diese Anwendungen werden meistens unternehmensintern durchgeführt. Einer der großen Anbieter von Entstickungskatalysatoren bietet die Rücknahme der verbrauchten Katalysatoren an⁴. Die Stahlmodule werden dann abgetrennt und der Stahl recycelt, während der Katalysator, wie oben erwähnt, für die Herabsetzung der Schmelztemperatur der Schlacke verwendet wird.

Die Höchstwerte für NO_x werden für Großkraftwerke in Zukunft durch die EU-Richtlinie 52/2000/EU herabgesetzt. Diese Regelung gilt nur für neue Anlagen und wird langfristig die katalytische Entstickung beeinflussen. Größere Mengen Katalysatoren müssen eingesetzt werden, wenn die Aktivität nicht wesentlich gesteigert werden kann.

Für kleinere Durchsätze an NO_x, z.B. aus Chemieanlagen, Raffinerien, stationären Dieselaggregaten, Gasmotoren, Blockheizkraftwerken (BHKW) usw., werden auch Zeolithe, vor allem die H-ZSM-5-Zeolithe, für die Entstickung verwendet, die mit Kupfer oder Platin dotiert sind (siehe hierzu [27,S.137] [92]). Diese werden verwertet, indem sie als Zuschlagsstoff für die Herstellung von keramischen Stoffen eingesetzt werden. Ein deutscher Hersteller bietet seinen Kunden die Rücknahme der verbrauchten Katalysatoren an⁵. Die Gesamtmenge der Entstickungskatalysatoren, die in Bereichen außerhalb von Großkraftwerken eingesetzt werden, wird auf 1.000 t/a geschätzt. Der Einsatz von Entstickungskatalysatoren in anderen Anlagen als Großkraftwerken wird in Zukunft zunehmen (zur Entstickung von Abgasen bei diesen Anlagen siehe beispielsweise [50]).

⁴ <http://www.k-w-h.de/> vom 13.8.2002

⁵ <http://www.steuler.de/> vom 13.8.2002

Weitere Umweltkatalysatoren werden vor allem für die Reinigung von Abgasen und Abluft in der chemischen und anderen Industrien sowie in Umwelteinrichtungen eingesetzt. Dabei werden meistens schädliche organische Verbindungen (VOC: flüchtige organische Verbindungen), wie z.B. Kohlenwasserstoffe und CO, in weniger schädliche Verbindungen umgesetzt. Zunehmend wird auch die Abluft aus Produktionshallen gereinigt. Diese kann vor allem Lösemittel enthalten, die dann katalytisch verbrannt werden.

Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren sowie Zeolithe sind für die Reinigung von Abgasen und Abluft gebräuchlich. Bei den Edelmetallkatalysatoren werden PGM auf Trägermaterial mit sehr geringer Konzentration für die Beseitigung von VOC verwendet. Die typischen Katalysatoren für CO-Beseitigung sind ebenfalls PGM-Katalysatoren, Cu-Mn-Oxide und Cu-Chromat-Katalysatoren. Dioxine werden mit V-Ti-Oxiden zerstört. Der Katalysatorverbrauch in diesem Segment wird auf 1.000 t/a geschätzt. Die EU-Richtlinie 76/2000/EU, die die Reduktion der Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen, insbesondere von Dioxinen und Furanen verlangt, wird ebenfalls zu einer zunehmenden Anwendung von Katalysatoren führen.

Aus den oben genannten Gründen wird die Bedeutung der Umweltkatalysatoren für alle Industriezweige zunehmen. Diese werden in Zukunft sowohl umsatz- als auch mengenmäßig am schnellsten wachsen.

3.6 Fazit

Verschiedene Katalysatoren werden in den Bereichen Erdölverarbeitung, chemische Industrie, Polymerisationsindustrie und Umweltprozesse eingesetzt.

In der Erdölverarbeitung sind die meisten Konversions- und Veredelungsprozesse katalytisch. Fast das gesamte Erdöl durchläuft irgendwelche katalytischen Prozesse. Die Anzahl der Katalysatoren ist begrenzt, sie liegen jedoch in vielen Varianten vor. Dabei spielen mengenmäßig die Zeolithe für das katalytische Cracken eine dominierende Rolle. Unter den Nichtedelmetallkatalysatoren dominieren die Hydrotreating-Katalysatoren.

In der chemischen Industrie werden über 45 Mio. Tonnen Basis- und Industriechemikalien pro Jahr mit Hilfe von katalytischen Prozessen hergestellt, die ca. 85% der Herstellungsprozesse in diesem Segment ausmachen. Dagegen werden Feinchemikalien und Spezialitäten nur zu etwa 20% mit Hilfe von katalytischen Prozessen hergestellt. In beiden Segmenten wird eine sehr große Anzahl unterschiedlicher Katalysatoren, vor allem Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren verwendet.

In der Polymerisationsindustrie werden mehr als 5 Mio. t/a katalytisch hergestellt, der Großteil davon sind Polyolefine. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren dominieren in diesem Segment. An zweiter Stelle stehen die Phillips-Katalysatoren. Die Single-Site-Katalysatoren setzen sich immer mehr durch und ersetzen die konventionellen Katalysatoren. Der spezifische Verbrauch an Polymerisationskatalysatoren ist klein. Die verbrauchten Katalysatoren verbleiben regelmäßig im Produkt.

Die Umweltkatalysatoren haben drei Einsatzgebiete: 1) Entstickung in Großkraftwerken, 2) Entstickung in Chemieanlagen, Raffinerien, stationären Dieselaggregaten, Gasmotoren, Blockheizkraftwerken (BHKW) usw., 3) Reinigung von Abgasen und Abluft von schädlichen organischen Verbindungen. In der ersten Anwendung dominieren heute die Vanadiumoxid-Wolframoxid-Katalysatoren. In der zweiten Anwendung werden außerdem Zeolithe eingesetzt, während im dritten Segment Edel- und Nichtedelmetallkatalysatoren sowie Zeolithe Anwendung finden.

4. Verbleib der verbrauchten Edelmetallkatalysatoren

4.1 Einleitung

Metalle der Platin-Gruppe (PGM) werden für die Herstellung von Katalysatoren wertmäßig am meisten eingesetzt. PGM-Katalysatoren werden in mehreren hundert Prozessen als Träger- oder Vollkatalysatoren verwendet. Die Trägerkatalysatoren haben in der Regel einen Metallgehalt zwischen 0,05 und 10% (siehe hierzu z.B. [81]), während die Vollkatalysatoren die Form von Netzen, Pulver oder Oxiden aufweisen. Gold wird kaum und Silber nur in wenigen Prozessen, jedoch in größeren Mengen, verwendet.

Edelmetalle werden fast immer aus verbrauchten Katalysatoren zurückgewonnen. Eine Ausnahme bilden Edelmetallkatalysatoren mit sehr geringem Metallgehalt, wie dies bei manchen Umweltkatalysatoren der Fall ist. Die Grenze für ein wirtschaftliches Recycling ist vom aktuellen Preis des Edelmetalls abhängig. Bei Pt-Katalysatoren liegt sie bei ca. 0,01%. Dabei beeinflussen die Art des Trägermaterials und die Menge des anfallenden Katalysators diesen Wert. Bei Umweltkatalysatoren mit sehr geringen PGM-Konzentrationen entscheidet man sich eventuell für die Beseitigung und sucht wegen der geringen Katalysatormengen nicht nach Verwertungsmöglichkeiten. Großverbraucher von PGM-Katalysatoren, wie z.B. Chemieunternehmen, entscheiden sich fast immer für das Recycling und nutzen dabei bestehende Verbindungen zu Recyclingunternehmen.

Üblicherweise wird bereits bei der Entwicklung eines neuen Katalysators aus Edelmetallen ein Metallrückgewinnungsverfahren mitkonzipiert. In den meisten Fällen bestehen langfristige Verträge zwischen Chemieunternehmen und den Herstellern von Edelmetallkatalysatoren, die die Rücknahme der verbrauchten Katalysatoren regeln. Dabei sind die Herstellungskosten von Edelmetallkatalysatoren in vielen Fällen gleichzeitig die Recyclingkosten.

Die Metallpreise bilden die Hauptmotivation für die Rückgewinnung der Edelmetalle, deren Wert in den meisten Fällen dem Fünf- bis Zehnfachen der Kosten des Recycling entspricht [23]. Günstig wirkt sich bei Industriekatalysatoren aus, dass die Anzahl der Verbraucher gering und die Mengen pro Verbraucher relativ groß sind, so dass der Aufwand für das Sammeln vertretbar ist. Dies ist im Gegensatz zu den Automobilkatalysatoren zu sehen, bei denen der Aufwand für das Sammeln der verbrauchten Katalysatoren wesentlich größer ist.

4.2 Recyclingverfahren für verbrauchte Edelmetallkatalysatoren

Beim Recycling von Edelmetallkatalysatoren werden, wenn notwendig, zuerst die Verunreinigungen beseitigt. Dies ist beispielsweise der Fall bei den Reforming-Katalysatoren, indem der Koks durch kontrollierte Verbrennung entfernt wird. Anschließend wird das Metall zurückgewonnen.

Die Edelmetallkatalysatoren werden im Folgenden in zwei Gruppen eingeteilt und deren Recyclingverfahren beschrieben: die PGM- und Silber-Katalysatoren.

4.2.1 Recyclingverfahren für PGM-Katalysatoren

PGM-Katalysatoren sind meistens Trägerkatalysatoren. Dabei verwendet man als Trägermaterial üblicherweise Al_2O_3 , SiO_2 , Zeolithe, ZrO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 oder Aktivkohle. Das Ziel

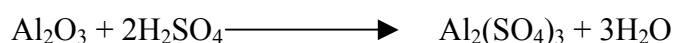
des Recycling solcher Katalysatoren ist die Wiedergewinnung der PGM. Das Trägermaterial kann jedoch in verwertbare Reststoffe umgesetzt werden. Die Auswahl des Recyclingverfahrens hängt von der Art des Katalysators, dem Zielprodukt, aber auch von der Philosophie des Recyclingunternehmens ab. Die Kosten für das Recycling einer Tonne PGM-Katalysators liegen zwischen 3.000 und 6.000 € und sind abhängig von der Zusammensetzung des Katalysators (Anteil PGM, Zusammensetzung der Metalle, Trägermaterial usw.). Für die Rückgewinnung der PGM werden sowohl pyrometallurgische als auch hydrometallurgische Verfahren eingesetzt. Auch kombinierte Verfahren sind üblich (siehe Kap. 4.2.1.1 und Kap. 4.2.1.2). Vollkatalysatoren sind einfacher zu recyceln. Dabei geht es in erster Linie um die Entfernung der Verunreinigungen und die Trennung der einzelnen Metalle.

4.2.1.1 Hydrometallurgische Verfahren

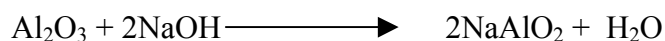
Hydrometallurgische Verfahren sind bei dem Recycling von Edelmetallkatalysatoren am meisten verbreitet und werden immer dann bevorzugt, wenn die Art und die Zusammensetzung des Katalysators dies zulässt. Dies gilt speziell für die Reforming-Katalysatoren, die in größeren Mengen anfallen.

Brennbare Trägermaterialien, wie Aktivkohle, werden verbrannt. Danach werden die Edelmetalle aus der Asche extrahiert. Wenn die Edelmetallkonzentration in der Asche ausreichend hoch ist, wird diese mit Königswasser bzw. Salzsäure/Chlor aufgeschlossen. Bei sehr niedrigen Edelmetallkonzentrationen oder bei hohem Anteil von Inertstoffen ist eine weitere Aufkonzentrierung über einen Schachtofen erforderlich [47]. Der unlösliche, metallfreie Rückstand kann abfiltriert werden. Die Edelmetalle, hauptsächlich Platin und Palladium, werden dann als Kaliumsalze ausgefällt und in einem elektrochemischen Prozess zurückgewonnen (für weitere Verfahren aus dieser Gruppe siehe auch [41], [42]).

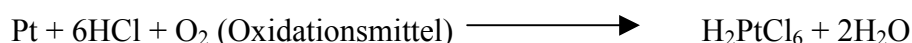
Bei nicht brennbaren Trägermaterialien kann das Trägermaterial bzw. das Metall aufgeschlossen werden. Soll das Trägermaterial, in der Regel Al_2O_3 in der γ -Modifikation, aufgeschlossen werden, so wird Schwefelsäure oder Natronlauge verwendet. Wenn H_2SO_4 eingesetzt wird, entsteht verkaufsfähiges $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:



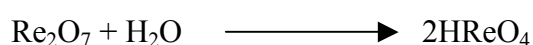
Diese Variante wird wegen des gebildeten Aluminiumsulfats bevorzugt. Bei der Verwendung von Natronlauge entsteht Natriumaluminat, das ebenfalls vermarktet werden kann:



Im Falle der Reforming-Katalysatoren reagiert das Platin nicht mit der Schwefelsäure bzw. der Natronlauge und wird dann aus der Lösung durch die Verwendung eines chlorhaltigen Oxidationsmittels in Form einer Hexachlorplatinsäure abgetrennt:



Ist der Katalysator Re-haltig, so wird das Rhenium in der Säure aufgelöst. Dabei entsteht Perrheniumsäure:



HReO₄ kann mit Ammoniumchlorid zu NH₄ReO₄ umgesetzt und durch einen Ionenaustauscher zurückgewonnen werden.

Das beschriebene hydrometallurgische Verfahren ist für eine Reihe von Fällen ungeeignet [47]:

- Das Trägermaterial, Al₂O₃, ist durch Überhitzung während des Betriebes auf Temperaturen von mehr als 950 °C in die unlösliche α-Modifikation übergegangen.
- Der Katalysator enthält als Aktivkomponenten oder als Verunreinigungen aus dem Prozess höhere Anteile an anderen Metallen, wie z.B. Blei, Arsen, oder Nickel, die ebenfalls in Lösung gehen würden und damit eine Vermarktung der Aluminatlösung unmöglich machen.
- Der Katalysator enthält einen hohen Feinanteil, der schwerlöslich ist.
- Der Katalysatorträger ist unlöslich, wenn er z.B. aus SiO₂, Zeolithen oder Al₂O₃/SiO₂ besteht.

In diesen Fällen wird das Metall aufgeschlossen, oder der verbrauchte Katalysator wird mit Hilfe von pyrometallurgischen Verfahren aufgearbeitet.

Beim Aufschluss des Metalls wird ein Gemisch aus HCl und einem Oxidationsmittel (HNO₃, NaOCl, HOCl, NaClO₃ oder NaBrO₃) verwendet. Auch die Verwendung von Königswasser ist üblich. Die Temperatur stellt dabei einen wichtigen Parameter für die Löslichkeit von Rhenium und Platin dar. Ein weiterer wichtiger Prozessparameter ist die Verweilzeit. Für die Ausfällung sind unterschiedliche Verfahren gebräuchlich. Eines der Verfahren ist die reduzierende Ausfällung mit Natrium- oder Kaliumborhydrid. Das Produkt lässt sich dann abfiltrieren. Weitere Trennverfahren sind die Extraktion und die Membrantrennung (siehe Kap. 5.2.3.4).

Wenn das Trägermaterial im hydrometallurgischen Verfahren seine Zusammensetzung beibehält, wird es als solches im Straßenbau verwendet oder deponiert. Die 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 die fast vollständige Trennung des Metalls ist die Verwertung des Trägermaterials weniger problematisch als bei den Nichtedelmetallkatalysatoren. Außerdem ist die anfallende Menge des Trägermaterials aus dem Recycling von Edelmetallkatalysatoren in seiner ursprünglichen Zusammensetzung nicht sehr groß, da ein Teil in chemische Verbindungen umgesetzt wird.

4.2.1.2 Pyrometallurgische Verfahren

Mit Hilfe von pyrometallurgischen Verfahren werden Katalysatorträger mit niedrigem Schmelzpunkt, wie z.B. Zeolithe, eingeschmolzen, wobei die Edelmetalle in ein Sammlermetall, wie z.B. Blei, eingebunden werden. Das Sammlermetall wird dann abgetrennt und zurückgeführt. Nach elektrolytischer Abtrennung von eventuell vorhandenem Gold und Silber werden die Platin-Metalle in der Platinscheiderei weiterverarbeitet (siehe hierzu Kap. 4.2.1.3 sowie [47]).

Hochschmelzende Katalysatorträger, wie z.B. Al₂O₃, werden in einem Hochtemperatur-Elektroofen aufgeschmolzen. Als Sammlermetall verwendet man Kupfer. Die PGM werden anschließend in nasschemischen Prozessen zurückgewonnen und in die Platinscheiderei geführt (siehe hierzu Kap. 4.2.1.3).

Als Beispiel für die Behandlung von verbrauchten Katalysatoren der PGM wird hier das thermische Plasmagas-Verfahren erwähnt. In diesem Fall wird Eisen oder Kupfer zugegeben, um genügend flüssiges Metall für die Abtrennung der PGM von der Schlacke zu haben (siehe hierzu [13]).

In den oben beschriebenen pyrometallurgischen Verfahren werden die Nichtmetalle und die Nichtedelmetalle (überwiegend: Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Zeolithe und ähnliche Trägermaterialien) in eine glasige, wasserunlösliche Schlacke überführt. Sie kann für die Herstellung von feuerfesten Werkzeugen und abrasiven Materialien verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung als Zuschlagstoff in Nichteisenmetall-Hütten. Außerdem werden sie aufgrund ihrer Eigenschaften im Straßen- und Dammbau eingesetzt (siehe z.B. [22,S.11]).

4.2.1.3 Platinscheiderei

Die Platinscheiderei dient der Raffination der PGM. Hier werden zunächst die Reste der Nichtedelmetalle sowie Silber und Gold durch chemisches Lösen zurückgewonnen. Anschließend werden die PGM voneinander abgetrennt und zu hochreinen Feinmetallen raffiniert. Wie in Abbildung 2 gezeigt wird [47], werden die Metallgemische in Lösung gebracht und aus dieser die PGM durch Einstellen und Fällungsreaktionen sukzessiv als Rohsalze abgetrennt. Wegen der sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften der PGM enthalten die Rohsalze jeweils Anteile aus anderen PGM und müssen daher mehrere komplexe Reinigungsschritte durchlaufen. Schließlich gewinnt man hochreine Endprodukte als Schwamm oder Pulver. Zur Gewährleistung von hohen Ausbeuten an Edelmetallen werden auch die Seitenströme nachbehandelt und die Edelmetalle werden daraus zurückgeführt. Dadurch gelingt es, sehr hohe Ausbeuten zu erreichen. Beispielsweise liegt die Pt-Ausbeute der Reforming-Katalysatoren bei 99%.

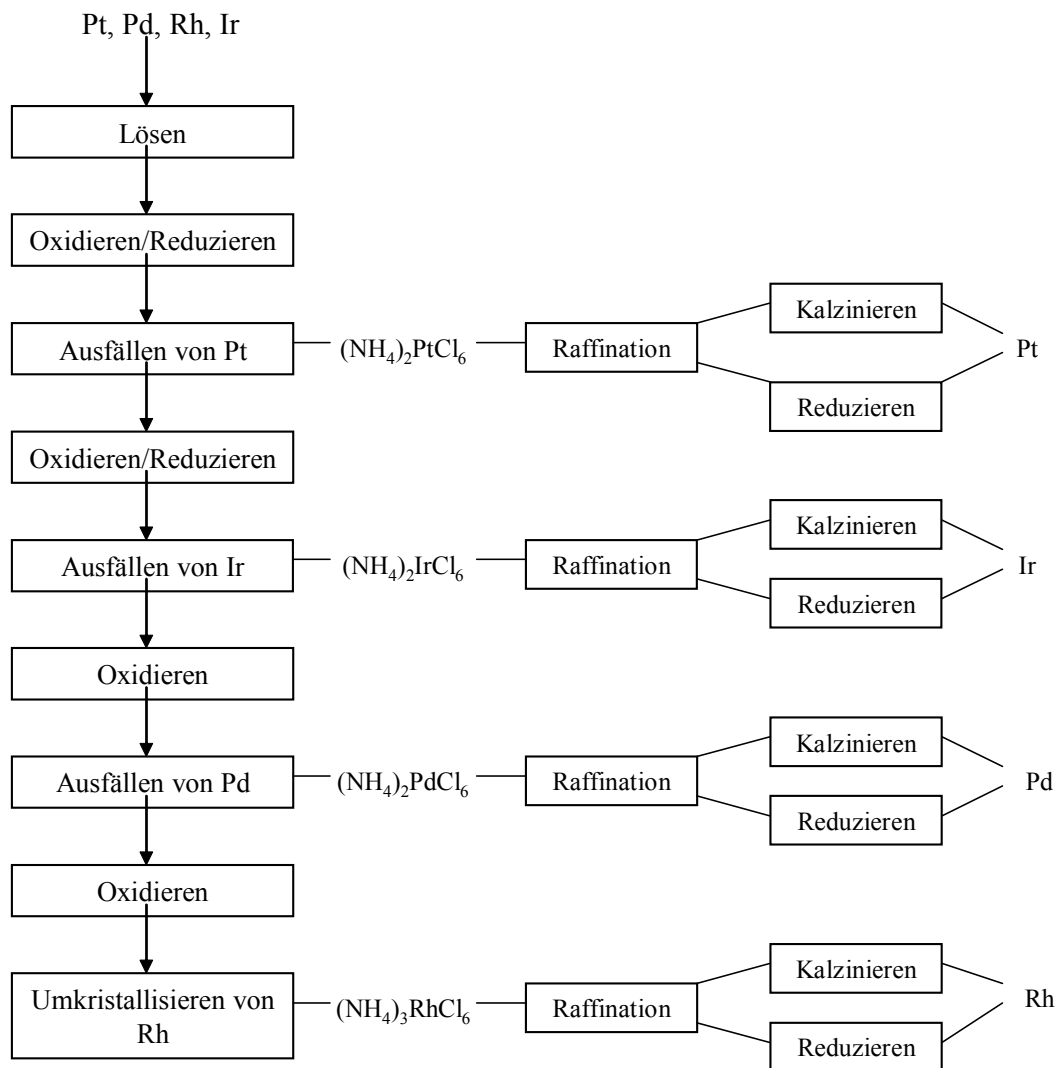


Abbildung 2: Darstellung der Platinscheiderei [47]

4.2.2 Recyclingverfahren für Silber-Katalysatoren

Silber wird als Voll- und auch als Trägerkatalysator verwendet. Im ersten Fall kann das Silber sowohl mit Hilfe von hydrometallurgischen oder als auch von pyrometallurgischen Verfahren zurückgewonnen werden. Bei hydrometallurgischen Verfahren wird das Silber granuliert und mit Hilfe von Schwefelsäure vorraffiniert. Dadurch kann man die Verunreinigungen und die Legierungsmetalle abtrennen. Die Hauptraffination zur Gewinnung von Reinsilber findet in einem elektrochemischen Prozess statt.

Im zweiten Fall wird der Katalysator nasschemisch aufgeschlossen. Dabei verwendet man für den Aufschluss Salpetersäure. Das Trägermaterial wird dann vom Silbernitrat abgetrennt (siehe Abbildung 3). Durch Zugabe von Salzsäure entsteht Silberchlorid (AgCl), das mit Glukose reduziert und aus der Lösung als Silberschwamm zentrifugiert wird. Daraus kann man durch Umschmelzen Silbergranulat oder –barren gewinnen (siehe auch [41]).

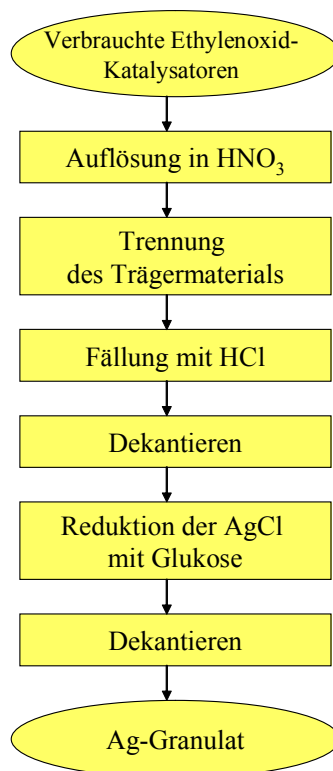


Abbildung 3: Schema eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens für Silber-Träger-Katalysatoren aus der Ethylenoxid-Synthese (für eine Kapazität von 500 – 1.000 t/a)⁶

Auch pyrometallurgische Verfahren sind für die Rückgewinnung von Silber gebräuchlich. Dabei nutzt man die Fähigkeit des Bleis aus, sich mit Silber zu legieren. Beide Metalle werden dann im schmelzfähigen Zustand extrahiert. Die entstandene Blei/Silber-Legierung wird flüssig von der Schlacke getrennt und in einem zweiten, oxidierenden Schmelzprozess der Trennstufe zugeführt. Durch Einblasen von Sauerstoff werden alle Nichtedelmetalle oxidiert und schwimmen über der Edelmetallschmelze. Diese werden abgetrennt und ausgeschleust (siehe z.B. [5,S.25]).

4.3 Recyclingkapazitäten für Edelmetallkatalysatoren

In diesem Kapitel werden die Recyclingkapazitäten für Edelmetallkatalysatoren in Deutschland und im europäischen Ausland untersucht. Diese werden ebenfalls nach PGM- und Silber-Katalysatoren unterteilt.

4.3.1 Recyclingkapazität für PGM-Katalysatoren

Nur zwei Unternehmen besitzen Recyclingkapazitäten für PGM-Katalysatoren in Deutschland. Zielprodukte sind die Edelmetalle oder ihre Salzverbindungen. OMG gehört zu den größten Recyclingunternehmen für PGM in der Welt und verarbeitet auch verbrauchte Katalysatoren aus anderen Ländern. Dies gilt z.B. für die Katalysatoren zur Herstellung von Salpetersäure. Heraeus verfügt über die größten Kapazitäten in Deutschland für PGM-Katalysatoren auf löslichem Trägermaterial.

⁶ Deutsches Patent: P 38 27 605 4 (Quelle: www.hlawchs.de/ecocat.htm vom 22.5.2002)

Größere Mengen von verbrauchten PGM-Katalysatoren werden über die Landesgrenzen Deutschlands in beide Richtungen verbracht, so dass die genannten Kapazitäten keine Aussage über den Anfall der verbrauchten Katalysatoren in Deutschland machen. Dies hängt damit zusammen, dass die Anzahl der Recyclingunternehmen in diesem Bereich auf der ganzen Welt relativ klein ist. Außerdem sind ihre Recyclingkapazitäten auf wenige Standorte konzentriert, um die Größendegression auszunutzen. Es kommt noch dazu, dass die Hersteller von Katalysatoren gleichzeitig die Abnehmer der verbrauchten Katalysatoren sind, bzw. Rücknahmevereinbarungen zwischen Katalysatorherstellern und -abnehmern vorhanden sind. Wenn die Katalysatorhersteller über keine Recyclingkatalysatoren verfügen, empfehlen sie bestimmte Recyclingunternehmen bzw. nehmen die verbrauchten Katalysatoren ab und lassen sie bei den spezialisierten PGM-Recyclingunternehmen verarbeiten. Dabei fallen die Transportkosten wegen des relativ hohen Wertes der verbrauchten PGM-Katalysatoren nicht ins Gewicht.

Die Recyclingunternehmen für PGM verarbeiten in der Regel Edelmetalle aus verschiedenen Quellen. Denn der Anteil der PGM-Industriekatalysatoren ist relativ gering im Vergleich zu ihrem Gesamteinsatz. Beispielsweise lag dieser Anteil im Jahr 1999 weltweit bei ca. 5% [63]. In Tabelle 14 werden die Recyclingunternehmen für PGM-Katalysatoren mit ihren Kapazitäten aufgeführt. Die Stoffflüsse für PGM-Katalysatoren werden in Kap. 8.3.1 behandelt.

Tabelle 14: Recyclingkapazitäten für PGM-Katalysatoren in Deutschland

Unternehmen	Verfahren/Katalysator	Kapazität ⁷
Deutschland		
Heraeus, W. C. GmbH, (GMB-PET)	Hydrometallurgisches Verfahren (hauptsächlich Reforming-Katalysatoren), MPG/Aktivkohle	Größter Recycler in Deutschland für lösliche Trägermaterialien
OMG (ehemals Degussa)	Hydrometallurgisches und pyrometallurgisches Verfahren	Größter Recycler in Deutschland für nicht-lösliche Trägermaterialien
Ausland		
Engelhard (USA)	PGM	Größere Kapazität
Engelhard-CLAL (Paris, Frankreich) ⁸	PGM, vor allem Reforming-Katalysatoren	Größere Kapazität
Johnson Matthey (Brimsdown, GB)	PGM	Größere Kapazität
Umicore (Union Minière, Hoboken, Belgien)	PGM/ pyrometallurgisches Verfahren	Größere Kapazität

4.3.2 Recyclingkapazität für Silber-Katalysatoren

Silber-Katalysatoren werden in wenigen Prozessen, jedoch in größeren Mengen eingesetzt. Die wichtigsten Anwendungen sind Ag-Kristalle für die Herstellung von Formaldehyd und Ag/Al₂O₃ für die Herstellung von Ethylenoxid. Silber-Katalysatoren werden mit dem Ziel recycelt, neben dem Silbermetall verschiedene Arten von Silberverbindungen, wie z.B. Silberoxid, Silberchlorid und Silbersulfat, herzustellen. Das Trägermaterial wird zum größten Teil verwertet. Beim Recycling von Silber-Katalysatoren auf Basis von Al₂O₃ bildet sich ver-

⁷ Die Recyclinganlagen für PGM sind flexibel und können sowohl Industrie- als auch Automobilkatalysatoren verarbeiten. Damit ist die Anlagenkapazität viel größer als die anfallenden Industriekatalysatoren.

⁸ Joint Venture zwischen Engelhard und CLAL, Tochtergesellschaft in Deutschland: Engelhard-CLAL GmbH in Dreieich

kaufsfähiges Aluminiumnitrat. Analog zu den PGM-Katalysatoren werden Silber-Katalysatoren nur von wenigen Unternehmen recycelt, die ebenfalls international agieren. Diese werden in Tabelle 15 aufgelistet. Die Stoffflüsse für Silber-Katalysatoren werden in Kap. 8.3.2 behandelt.

Tabelle 15: Recyclingunternehmen von Silber-Katalysatoren und ihre Kapazitäten

Unternehmen	Verfahren/Katalysator	Kapazität
Deutschland		
Heraeus, W. C. GmbH, (GMB-PET)	Hydrometallurgisch; Ethylenoxid-Katalysatoren	Mehrere hundert t/a
Ausland		
CRI (USA, GB)	Ethylenoxid-Katalysatoren	Größere Kapazitäten
Engelhard (USA)	n.b.	Größere Kapazitäten
Johnson Matthey (UK)	n.b.	Größere Kapazitäten

4.4 Fazit

Ca. 800 t PGM-Katalysatoren und ca. 200 t/a Silber-Katalysatoren fallen durchschnittlich in Deutschland pro Jahr an. Edelmetallkatalysatoren werden fast immer recycelt. Eine Ausnahme bilden PGM-Katalysatoren mit einer Edelmetallkonzentration unter 0,01%. Diese werden deponiert. Bei den recycelten Edelmetallkatalysatoren sind die Gesamtausbeuten sehr hoch und betragen bei PGM-Katalysatoren ca. 96%. Bei Silber-Katalysator liegt die Gesamtausbeute bei ca. 93%. Die Recyclingverfahren sind relativ kompliziert, jedoch ausgereift. Vorhandene Verfahren können weiter optimiert und für neue Katalysatoren angepasst werden. Entwicklungsbedarf besteht nur bei neueren Katalysatoren, die aus mehreren Edelmetallen bestehen bzw. mit Nichtedelmetallen dotiert sind. In Tabelle 16 werden die Recyclingverfahren für PGM zusammengefasst.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Recyclingverfahren für PGM-Katalysatoren [48]

Art des Katalysators/ Trägermaterial	Trennung vom Trägermaterial	Trennung der PGM	Ausbeute [%]
PGM/Aktivkohle	Verbrennung	Aus PGM-Konzentraten	96-99
PGM/ γ -Al ₂ O ₃	Aufschluss mit H ₂ SO ₄ oder NaOH	Aus PGM-Konzentraten	98-99
PGM/ Al ₂ O ₃ (alle Arten), SiO ₂ , ZrO ₂ , BaSO ₄ , CaCO ₃	Pyrometallurgisch	Verwendung von Sammlermetallen	94-98,5
PGM-Netze (Vollkatalysatoren)	-	Aus PGM-Lösung	98-99
Homogene PGM-Katalysatoren	Chemische Trennung oder Verbrennung	Aus PGM-Konzentraten	98-99

Recyclingkapazitäten für PGM und Silber sind sowohl im Inland als auch im Ausland ausreichend vorhanden. Sie sind in den Händen von einigen wenigen hochspezialisierten Unternehmen mit einer begrenzten Anzahl an Standorten für die Recyclingprozesse. Die genannten Katalysatortypen werden daher oft über Landesgrenzen hinweg in beide Richtungen zum Recycling verbracht. Die Transportkosten fallen dabei wegen des hohen Wertes der Katalysatoren kaum ins Gewicht (zu den Stoffflüssen von Edelmetallkatalysatoren siehe Kap. 8.3).

5. Verbleib der verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren

5.1 Einleitung

In Katalysatoren wird eine größere Anzahl von Nichtedelmetallen verwendet. Die wichtigsten unter ihnen sind Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, V, W und Zn. Die Metallmengen im Katalysatorsegment sind bei allen diesen Metallen im Vergleich zum Gesamtmetallverbrauch von untergeordneter Bedeutung. Während Cu in erster Linie in Cu-Legierungen und Zn in der Galvanisierungstechnik Verwendung finden, haben Co, Cr, Mo, Ni, V, W hauptsächlich eine Bedeutung als Legierungsbestandteile. Dabei werden Co und Ni hochlegierten Stählen zugegeben, während Cr, Mo, V und W hauptsächlich bei niedriglegierten Stählen verwendet werden. Die oben genannten Nichtedelmetalle, außer Fe, sind auch in Nichteisenmetalllegierungen gebräuchlich (weiteres hierzu siehe [53,S.225]).

Der Stand des Recycling der oben genannten Nichtedelmetalle ist uneinheitlich und hängt einerseits vom Metall und andererseits von der Metallverwendung ab. In Tabelle 17 sind einige Werte zu den Recyclingraten von ausgewählten Nichtedelmetallen aufgeführt, die einen Eindruck vom Recycling der einzelnen Metallgruppen vermitteln sollen.

Tabelle 17: Recyclingraten einiger Nichtedelmetalle

Metall	Recyclingrate [%]
Aluminium	Westeuropa: 30 % [44] USA: 28 % [44] Japan: 36 % [44]
Kupfer	Deutschland: 58 % [87] Westeuropa: 50 % [44] USA: 60 % [44] Japan: 47 % [44]
Eisen	Deutschland: 35-50 % [34]
Nickel	Deutschland: 35-50 % [34]
Blei	Deutschland: über 50 % [34] Westeuropa: 55 % [44] USA: 59 % [44] Japan: 38 % [44]
Zinn	Deutschland: über 50 % [34]
Zink	Deutschland: 35-50 % [34] Westeuropa: 29 % [44] USA: 27 % [44] Japan: 20 % [44]

Die Recyclingrate kann über den tatsächlichen Rückfluss verbrauchter Metalle in den Wirtschaftsprozess nur für kurzlebige Anwendungen eine genaue Aussage machen. Für langlebige Anwendungen werden die Metalle zu einem bestimmten Zeitpunkt für die Herstellung von Gebrauchsgütern eingesetzt, und gelangen erst nach vielen Jahren in den Wirtschaftskreislauf zurück. Daher ist die aktuelle Recyclingrate kleiner als der tatsächliche Rückfluss

der Metalle in den Wirtschaftskreislauf (vgl. auch [87]). Katalysatoren haben im Durchschnitt eine Lebensdauer von 1 bis 2 Jahren und gelten als kurzlebige Gebrauchsgüter. Die Definition der Recyclingrate ist daher gut anwendbar auf die Katalysatoren.

Die in Tabelle 17 gemachten Angaben gelten trotzdem nicht unbedingt auch für verbrauchte Nichtedelmetallkatalysatoren, da ihre Recyclingkosten höher liegen können, als die Kosten für die Metallrückgewinnung aus anderen Quellen, wie z.B. aus Schrott. Die Ursachen dafür sind:

- heterogene Zusammensetzung,
- in vielen Fällen relativ kleine Metallkonzentrationen,
- komplizierte Metallrückgewinnungstechniken, die in der Regel über mehrere Verfahrensstufen laufen und
- meistens keine vollständige Rückgewinnung der Metalle.

Aus diesen Gründen werden oft nur relativ teure Nichtedelmetalle zurückgewonnen, wie z.B. Cu, Co, Mo, Ni und V, wenn sie in wirtschaftlichen Konzentrationen vorliegen. Die nicht recycelten Nichtedelmetallkatalysatoren werden anderweitig verwertet oder beseitigt.

In Kap. 5.2 werden die Recyclingverfahren für die Nichtedelmetallkatalysatoren beschrieben. Die Recyclingkapazitäten werden in Kap. 5.3 dargestellt. Die Verwertung von verbrauchten Katalysatoren in anderen Verwendungen ist das Thema von Kap. 5.4, während die Beseitigung in Kap. 5.5 vorgestellt wird.

5.2 *Recyclingverfahren für Nichtedelmetallkatalysatoren*

5.2.1 Einleitung

Mit dem Recycling von verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren ist in erster Linie die Rückgewinnung der Metalle gemeint, da dieses die wertvollere Komponente ist. Dies kann in Metallform oder als chemische Verbindung erfolgen. Auch wird in bestimmten Fällen das Recycling des gesamten verbrauchten Katalysators angestrebt, um die Beseitigungskosten des Trägermaterials zu vermeiden.

Wenn die Eigenschaften des wiedergewonnenen Metalls es erlauben, liegt es nahe, dass das Metall wieder für die Herstellung von Katalysatoren eingesetzt wird. Jedoch ist dies eher die Ausnahme, da die verbrauchten Katalysatoren durch spezialisierte Recyclingunternehmen aufbereitet und auf dem Metallmarkt angeboten werden. Das zurückgewonnene Metall kann also in eine beliebige Anwendung gehen. Volkswirtschaftlich und ökologisch betrachtet, sind alle Verwendungen gleichwertig, wenn für sie gleichwertiges Metall eingesetzt werden muss.

Nach der obigen Definition unterscheidet man drei Möglichkeiten für den Einsatz des wiedergewonnenen Metalls:

1. Wiedergewinnung des Metalls zum werkstofflichen Wiedereinsatz: Das Metall wird in metallischer Form in ausreichender Reinheit wiedergewonnen. Es ist dann für den werkstofflichen Einsatz geeignet, wie z.B. für die Herstellung von Werkstoffen. Dies ist oft der Fall bei pyrometallurgischen Verfahren.
2. Wiedergewinnung des Metalls zur Verwendung als Legierungskomponente in der Stahlindustrie und im Hüttenwesen: Das Metall wird als Legierung oder als Metallverbindung zurückgewonnen und für die Herstellung von Edelstählen oder von Nichteisenmetalllegie-

rungen verwendet. Vor allem werden verbrauchte Co-, Mo-, Ni- und V-Katalysatoren für diesen Zweck eingesetzt [66].

3. Wiedergewinnung des Metalls zu Herstellung von Metallverbindungen: Es werden aus den verbrauchten Katalysatoren Metallsalze für die chemische Industrie, einschließlich der Katalysatorherstellung, für die Gewinnung von Metallen sowie für andere Industriezweige hergestellt. Beispiele hierzu sind Kupfersulfat, Kaliummetavanadat und Zinksulfat. Wenn aus den Metallverbindungen anschließend reine Metalle gewonnen werden, wird dieser Punkt eventuell als Vorstufe von Punkt 1. betrachtet.

In Tabelle 18 werden einige Möglichkeiten für die Wiederverwendung der Nichtedelmetalle aus verbrauchten Katalysatoren festgehalten. Ihre Verwendung für die Herstellung von frischen Katalysatoren ist bei allen Metallen möglich und wird daher nicht ausdrücklich erwähnt.

Tabelle 18: Wiederverwendung von Nichtedelmetallkatalysatoren

Metallkatalysator	Wiederverwendung
Co	Herstellung von Edelstählen Co-Verbindungen
Co-Mo	Herstellung von Edelstählen Co- und Mo-Verbindungen
Cu	Werkstoffliches Metall Cu-Verbindungen
Fe	Herstellung von Eisen
Fe-Cr	Herstellung von Edelstählen
Mo	Herstellung von Edelstählen Mo-Verbindungen
Ni	Werkstoffliches Metall Herstellung von Edelstählen Ni-Verbindungen
Ni-Mo	Herstellung von Edelstählen Ni- und Mo-Verbindungen
V	Werkstoffliches Metall Herstellung von V-Schuppen Herstellung von Edelstahl V-Verbindungen
Zn	Werkstoffliches Metall Zn-Verbindungen

Stellt das Trägermaterial auch ein Recyclingziel dar, so gibt es mehrere Möglichkeiten für seine Verwendung:

1. Das Trägermaterial wird ohne Beschädigung vom Metall gelöst und wieder als Trägermaterial verwendet (siehe Kap. 5.2.3.3).

2. Das Trägermaterial wird durch Aufschluss in eine chemische Verbindung überführt, die verwertet werden kann (siehe Kap. 5.2.3).
3. Das Trägermaterial verbleibt in der Schlacke und wird verwertet (siehe Kap. 5.2.4).
4. Das Trägermaterial wird nach dem Aufschluss des Metalls abfiltriert und in seiner ursprünglichen Form verwertet (siehe Kap. 5.2.3.3).

In den Punkten 3. und 4. ist auch die Möglichkeit der Beseitigung gegeben.

Wie in Kap. 2.4.1 erläutert, werden für das Recycling von Nichtedelmetallen aus verbrauchten Katalysatoren zwei Verfahren und ihre Kombinationen eingesetzt:

- Hydrometallurgische Verfahren (siehe Kap. 5.2.3)
- Pyrometallurgische Verfahren (siehe Kap. 5.2.4)
- Gemischte Verfahren (siehe Kap. 5.2.5)

Elektrochemische Verfahren werden auch verwendet. In der Regel werden sie in die hydrometallurgischen bzw. in die pyrometallurgischen Verfahren integriert. Sie werden daher in diesem Kapitel nicht getrennt behandelt.

Bevor die verbrauchten Katalysatoren recycelt werden, müssen in manchen Fällen die Verunreinigungen aus dem Prozess entfernt werden. Dies wird in Kap. 5.2.2 behandelt.

5.2.2 Entfernung von Prozessverunreinigungen

Verschiedenartige Prozessverunreinigungen können an den verbrauchten Katalysatoren haften bleiben. Wenn diese recycelt werden sollen, muss man überprüfen, ob das Recyclingverfahren für die verunreinigten Katalysatoren geeignet ist. Denn viele der Recyclingverfahren können nur für vorbehandelte Katalysatoren eingesetzt werden bzw. haben eine begrenzte Toleranz gegenüber Prozessverunreinigungen. Dies gilt vor allem für kritische Verunreinigungen, wie Schwefel, Phosphor und/oder einige Schwermetalle. Ähnliches gilt für das Deponieren. In diesem Fall muss man die entsprechenden rechtlichen Regelungen befolgen und die Grenzwerte für Eluate und andere Gefahrstoffe durch Vorbehandlung einhalten. Eine solche Vorbehandlung kann relativ aufwändig sein. Die Kosten liegen teilweise höher als die Deponiekosten (siehe Kap. 5.5).

Die Vorbehandlung kann auch eine rechtliche Konsequenz haben, die die Dauer der Abfalleigenschaft betrifft. Denn nach der Vorbehandlung kann der verbrauchte Katalysator, der vor der Vorbehandlung als Abfall eingestuft wird, als Sekundärrohstoff betrachtet werden (siehe hierzu Kap. 9.1.8).

Im Folgenden wird die Vorbehandlung der Hydrotreating-Katalysatoren und der Fetthärtungskatalysatoren, als derjenigen Katalysatorgruppen mit den größten Prozessverunreinigungen, besprochen:

- Verbrauchte Katalysatoren aus dem Hydrotreating sind in der Regel durch Koks, Kohlenwasserstoffe, Feuchtigkeit, Schwefel und Schwermetalle verunreinigt. Diese können bis zu 30% der verbrauchten Katalysatoren ausmachen (für eine genaue Analyse der Zusammensetzung siehe z.B. [9]). Wenn sie nur durch Kohlenwasserstoffe und Koks verunreinigt sind, wie dies bei Hydrotreating-Katalysatoren für Benzin und Mitteldestillate der Fall ist, werden sie in einem Fest- oder Wirbelbett kalziniert. Dabei werden der Koks und die Kohlenwasserstoffe verbrannt. Ist Schwefel in merklichen Mengen vorhanden, bilden sich gasförmige Schwefelverbindungen, die aus dem Abgas entfernt werden müssen. Meistens werden sie mit Calciumoxid neutralisiert, und es entsteht Gips, der eventuell verwertet werden kann. Einen

Teil der benötigten Wärme gewinnt man aus der Verbrennung des Koks und der Kohlenwasserstoffe. Eventuell kann Dampf aus der Überschusswärme für andere Anlagen erzeugt werden. Arsen und Phosphor benötigen spezielle Behandlungsverfahren. Größere Mengen Schwermetalle, meistens Vanadium und Eisen, wie dies bei Hydrotreating-Katalysatoren für schwere Erdölfraktionen der Fall ist, verbleiben in den verbrauchten Katalysatoren, wenn sie dem Recyclingprozess zugeführt werden.

- Verbrauchte Fetthärtungskatalysatoren enthalten bis zu 50% Öle und Fette. Sie müssen meistens vorbehandelt werden, um sie der Entsorgung zuführen zu können. Dabei werden sie thermisch behandelt, und die Prozessverunreinigungen werden verbrannt.

5.2.3 Hydrometallurgische Verfahren

Die hydrometallurgischen Verfahren wurden allgemein in Kap. 2.4.1 und für die Edelmetallkatalysatoren im Besonderen in Kap. 4.2.1.1 dargestellt. Für das Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren wenden diese Verfahren ebenfalls den Aufschluss durch Säuren oder Basen an, um die Bestandteile der verbrauchten Katalysatoren in eine für die Trennung geeignete Form zu bringen. Die Aufschlussverfahren sind vor allem bei geringen Metallgehalten, wie dies bei verbrauchten Katalysatoren oft der Fall ist, gut geeignet. Bei kleineren Mengen von verbrauchten Katalysatoren sind die spezifischen Gesamtkosten geringer als bei pyrometallurgischen Verfahren (siehe z.B. [11,S.31]).

Eine große Anzahl von hydrometallurgischen Recyclingverfahren wurde für verbrauchte Katalysatoren entwickelt und wird teilweise auch in der Praxis eingesetzt. Drei Gruppen können dabei unterschieden werden:

1. Vollständiger Aufschluss
2. Aufschluss des Trägermaterials
3. Aufschluss des Metalls

Diese Verfahren werden in den nächsten Unterkapiteln behandelt. In [35] findet man eine Übersicht über die Recyclingverfahren, die auf einer Literaturrecherche basiert.

5.2.3.1 Vollständiger Aufschluss

Beim vollständigen Aufschluss werden sowohl das Metall als auch das Trägermaterial aufgeschlossen (siehe auch in Kap. 4.2.1.1). Der Vorteil gegenüber dem Teilaufschluss liegt darin, dass das gesamte Metall und eventuell das gesamte Trägermaterial zurückgewonnen werden können. Der Nachteil liegt in der größeren Menge an benötigten Lösemitteln und der aufwändigen nachfolgenden Trennung. Dieses Verfahren wird vor allem eingesetzt, wenn das Metall fast vollständig zurückgewonnen werden soll. Ein Beispiel zu diesen Verfahren findet man in [14].

5.2.3.2 Aufschluss des Trägermaterials

Verschiedene Verfahren sind im Einsatz, die auf dem Aufschluss des Trägermaterials, in der Regel Al_2O_3 , basieren. Dabei werden Schwefelsäure oder Natronlauge verwendet. Im Falle von Schwefelsäure wird $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gebildet, das ein verkaufsfähiges Produkt ist. Das Al_2O_3 muss in der γ -Modifikation vorliegen, damit es aufgeschlossen werden kann. Dieses Verfahren ist dagegen für Al_2O_3 in der α -Modifikation sowie für SiO_2 nicht geeignet. Im Fall von SiO_2 muss man Flusssäure einsetzen, deren Handhabung aus toxikologischen Gründen schwieriger ist.

5.2.3.3 Aufschluss des Metalls

Zum Aufschluss von Nichtedelmetallen in Katalysatoren sind saure und alkalische Aufschlussmittel gebräuchlich. Beispielsweise wird beim Aufschluss von Hydrotreating-Katalysatoren Schwefelsäure verwendet, und man erhält Cobalt- und Nickelsulfat, während das Aluminiumoxid in fester Form abgetrennt wird (siehe z.B. [2]).

Bei einem anderen Verfahren wird ein Gemisch aus Salzsäure und einem Oxidationsmittel verwendet, um das Metall aufzuschließen, das dann aus der Lösung zurückgewonnen wird. Dabei unterscheidet man totales und selektives Auflösen der Metalle. Als Beispiel für das selektive Auflösen ist die selektive Chlorierung bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C zu nennen [8], [37], [36]. Diesem Verfahren wird eine gute Wirtschaftlichkeit für die Rückgewinnung von Co, Mo und Ni zugesprochen [44].

Im Falle von Co, Mo, Ni, V und W auf γ -Aluminiumoxid ist dieses Verfahren nicht ohne Vorbehandlung anwendbar. Zunächst muss das Trägermaterial in die unlösliche α -Form gebracht werden, indem der verbrauchte Katalysator bei 1.000 bis 1.200 °C für 0,5 bis 3 h geröstet wird. Die Metalle werden dann gelöst und das Trägermaterial verbleibt in ungelöster Form [35].

Diese Verfahren werden auch für das Recycling von Vollkatalysatoren eingesetzt, indem das Metall zwecks Beseitigung der Verunreinigungen bzw. der Trennung von anderen Metallen chemisch aufgeschlossen und anschließend gefällt wird. Für die Rückgewinnung der Metalle aus der Lösung werden verschiedene Trennverfahren eingesetzt (siehe Kap. 5.2.3.4).

Es wird über ein Verfahren berichtet, das für Schalenkatalysatoren geeignet ist [78]. Danach wird das Metall hydrometallurgisch aufgelöst, ohne das Trägermaterial zu beschädigen. Dieses wird wieder verwendet, während das Metall zurückgewonnen wird. Beide Komponenten können dann in die Katalysatorherstellung zurückgeführt werden.

5.2.3.4 Trennverfahren

Hydrometallurgische Verfahren ermöglichen die Überführung der Bestandteile von verbrauchten Katalysatoren in trennbare Phasen, um sie anschließend mit Hilfe verschiedener Trennverfahren zurückzugewinnen. Dabei werden folgende Trennverfahren verwendet:

- **Ausfällung:** Durch Zugabe von Fällungsmitteln entstehen unlösliche und damit feste Substanzen, die oft durch gängige Fest-Flüssig-Trennverfahren von der Lösung abgetrennt werden können. Das Zementieren ist eine besondere Form der Ausfällung, bei der ein edleres Metall aus seinen Salzlösungen durch ein unedleres Metall infolge Reduktion als Metall gefällt wird. Dieses Verfahren wird oft zur Gewinnung von Kupfer durch Fällung mit Eisen verwendet.
- **Extraktion:** Die Flüssig-Flüssig-Extraktion beruht auf der unterschiedlichen Affinität der Metalle zu dem Extraktionsmittel. Eine der Verbindungen wird in einem Extraktionsmittel gelöst. Die Trennung aus dem Extraktionsmittel geschieht über verschiedene Flüssig-Flüssig-Trennverfahren, wie z.B. Destillation, Kristallisation usw.
- **Destillation:** Wenn zwei flüssige, mischbare Stoffe voneinander getrennt werden sollen, ist die Destillation ein hierfür geeignetes Verfahren. Außerdem wird es, wie oben erwähnt, zur Trennung des Extraktionsmittels verwendet.

- **Membrantrennung:** Verschiedene Membranarten werden verwendet, um Metallverbindungen aus der Lösung zu trennen. Das Prinzip ist die unterschiedliche Permeabilität der in der Lösung vorhandenen Ionen.
- **Ionenaustausch:** Es werden Kationen- oder Ionenaustauscher verwendet, um Metallsalze zu trennen.
- **Elektrochemische Trennverfahren** (siehe Kap. 2.4.1.3).

Bei der Auswahl eines Trennverfahrens für ein bestimmtes Stoffsystem spielen neben der technischen Eignung sowohl wirtschaftliche und als auch ökologische Faktoren eine Rolle. Die Ausfällung ist das gängigste Verfahren. Der Energieverbrauch ist gering, und die Fällungsmittel sind preiswerte Massenprodukte. Es ist aber aus Gründen des Umweltschutzes problematisch, wenn die festen Stoffe nicht verwertet werden können und deponiert werden müssen. Bei der Destillation entstehen keine chemischen Umwandlungen, jedoch ist sie energieintensiv. Damit ist dieses Verfahren im Sinne der Abfallverwertung günstiger. Die Membrantrennung ist ebenfalls energieintensiv, aber umweltfreundlich. Eine Voraussetzung ist die Verfügbarkeit von geeigneten Membranen. Die Elektrolyse ist energieintensiv, liefert aber reine Metalle. Damit ist die Auswahl der Trennverfahren bei den hydrometallurgischen Verfahren ein entscheidender Schritt, der die Wirtschaftlichkeit und die Umweltfreundlichkeit des gesamten Prozesses bestimmen kann.

5.2.4 Pyrometallurgische Verfahren

Die pyrometallurgischen Verfahren für Nichtedelmetallkatalysatoren ähneln denen für Edelmetallkatalysatoren (siehe auch Kap. 2.4.1 und Kap. 4.2.1.2). Die Verfahren können zusätzlich zu den verbrauchten Katalysatoren Mischungen aus Sekundärrohstoffen und Erzen aufarbeiten. Dadurch ist man von einer minimalen Menge des verbrauchten Katalysators unabhängig. Ihr Nachteil liegt in dem hohen Energieverbrauch und den erheblichen Mengen anfallender Schlacken. In vielen Fällen wird aber die Schlacke verwertet.

Der Hauptunterschied zu den pyrometallurgischen Verfahren für Edelmetallkatalysatoren liegt darin, dass das zurückbleibende Trägermaterial einen höheren Metallgehalt aufweisen kann. Eine vollständige Rückgewinnung würde die Kosten wesentlich erhöhen, und man nimmt bewusst kleinere Mengen der Metalle im verbleibenden Trägermaterial in Kauf. Die Deponierfähigkeit der Reststoffe, aber auch ihre Verwendung im Straßen- und Dammbau hängt von mehreren Faktoren ab. Entscheidend ist die Form, in der die Metalle vorliegen. Wenn sie in den Mineralstoffen eingeschlossen und damit unlöslich sind, spielt die Konzentration keine große Rolle. Sollte dies nicht der Fall sein, muss der Restmetallgehalt so klein sein, dass das Trägermaterial ohne eine weitere Vorbehandlung deponiert oder verwertet werden kann.

Es wurde eine größere Anzahl von pyrometallurgischen Verfahren entwickelt, die sich für verschiedene Metalle eignen. Diese unterscheiden sich hauptsächlich durch die Art der Wärmezufuhr. Drei dieser Verfahren werden im Folgenden beschrieben:

- **Elektrothermisches Verfahren:** Die Wärme wird durch einen Lichtbogen oder durch eine Widerstandsheizung erzeugt. Das Verfahren eignet sich für eine Mischung aus metallhaltigen Roh- und Reststoffen. Diese werden unter Zugabe von Schlackebildnern und Kohle geschmolzen. Die Metallverbindungen werden dabei zu Metallen reduziert und bilden eine schwere geschmolzene Legierung, auf der die Begleitstoffe, unter anderem das Trägermaterial des Katalysators, in Form von Schlacke schwimmen. Die beiden Phasen werden durch Abstechen des Ofens getrennt. Die Legierung wird dann mit den üblichen Verfahren in die einzel-

nen Komponenten zerlegt. Die Schlacke wird im Straßenbau verwendet oder deponiert. Weitere Beispiele zur elektrothermischen Reduktion findet man in [54] und [82].

- **Thermisches Plasmagas-Verfahren:** Das Plasmagas stellt bei diesen Verfahren die Wärmequelle dar. Es stammt aus dem letzten Jahrhundert, hat aber in den letzten Jahrzehnten im Zeichen des Metallrecycling wieder an Bedeutung gewonnen und zeichnet sich durch hohe Temperaturen und eine hohe Betriebsflexibilität aus. Es wird für die Rückgewinnung von Metallen aus verbrauchten Katalysatoren und verschiedenen Arten von Metallschrott eingesetzt. Sein Nachteil liegt in den relativ hohen Betriebskosten. Trotz dieses Nachteils wird von erfolgreichem Einsatz zur Rückgewinnung von Nickel berichtet [13]. Der Katalysator wird zum Ni-Metall reduziert, wobei die toxischen organischen Verbindungen thermisch zersetzt werden. Die restlichen Stoffe können in unlösliche glasartige Schlacke umgewandelt werden.
- **Hochtemperaturschmelzöfen.** Ein solcher Ofen wird verwendet, um Metallgemische zu verdampfen bzw. zu schmelzen. Anschließend werden sie als Legierung abgeführt bzw. getrennt. Solche Verfahren eignen sich auch für verbrauchte Katalysatoren (siehe hierzu [101], [49]). Ein Vorteil dieses Verfahren liegt darin, dass auch kleinere Mengen verarbeitet werden können. Jedoch müssen Höchstkonzentrationen für bestimmte Metalle eingehalten werden, um Betriebsstörungen zu vermeiden.

5.2.5 Gemischte Verfahren

Gemischte Verfahren sind gebräuchlich, wenn das Recyclingziel mit einem einzigen Verfahren nicht oder nicht optimal erreicht wird. Das Recyclingziel bestimmt dann die Kombination der Verfahren und ihre Reihenfolge. Einige wichtige Varianten werden im Folgenden genannt:

- Die verbrauchten Katalysatoren werden in einem ersten Schritt in einem Schmelzofen alkalisch-oxidierend aufgeschlossen. In einem zweiten Schritt wird das Gemisch nass-chemisch aufgearbeitet [8].
- Für Hydrotreating-Katalysatoren wird ein gemischtes Recyclingverfahren angewendet, das in der ersten Stufe einen alkalischen Röstaufschluss vorsieht. Es folgt eine Trennungsstufe, wobei Mo und V bzw. W in der alkalischen Lösung und Ni und Co in der festen Phase verbleiben. Die flüssige Phase wird gereinigt, und Mo und V bzw. W werden mit Hilfe eines Ionenaustauschers voneinander getrennt. Die feste Phase gelangt in einen pyrometallurgischen Prozess zur Abtrennung des Katalysatorträgers. Anschließend werden Ni und Co extrahiert und zur Gewinnung des reinen Metalls durch Elektrolysestufen geschickt [8].

5.2.6 Auswahl des Recyclingverfahrens

Entscheidet man sich für das Recycling des verbrauchten Katalysators, dann muss unter den vielen vorhandenen Recyclingverfahren eine ausgewählt werden. Dabei spielen folgende Faktoren eine Rolle: Zielprodukte des Recycling, Zusammensetzung des verbrauchten Katalysators, Verfügbarkeit über Know-how und wirtschaftliche Überlegungen.

Die Festlegung der Zielprodukte des Recycling ist von großer Bedeutung für die Auswahl des Verfahrens. Dazu sollen in einem ersten Schritt folgende Fragen beantwortet werden:

1. Welches Metall bzw. welche Metalle bilden, z.B. aufgrund ihres Wertes oder ihrer schwierigen Beseitigung, das Hauptziel des Recycling?
2. In welcher Form sollen sie zurückgewonnen werden (in metallischer Form, als Legierung, als Metallsalze usw.)?
3. Wie groß darf der verlorene Metallanteil sein, bzw. wie groß ist die Ausbeute?

4. Was soll mit den Metallen geschehen, die nicht Ziel des Recycling sind (Verbleib im Trägermaterial, im Rückstand usw.)?
5. Was soll mit dem Trägermaterial geschehen, wenn es sich um einen Trägerkatalysator handelt (Verwertung als Salzverbindung, Beseitigung, Verwertung als Schlacke usw.)?

In der Praxis wird zunächst die erste Frage beantwortet. Ein wertvolles Metall bzw. mehrere wertvolle Metalle können als Hauptziel des Recycling festgelegt werden. Der Preis und der Metallgehalt sind die entscheidenden Kriterien dafür. Im Falle von mehreren Metallen ist es natürlich wünschenswert, alle Metalle im verbrauchten Katalysator zurückzugewinnen. Jedoch werden in der Praxis oft nur einzelne Metalle zurückgewonnen, während die restlichen im Trägermaterial bzw. im Rückstand verbleiben. Dies gilt für weniger wertvolle Metalle, für Metalle in geringer Konzentration oder für schwer zu trennende Metalle, da für eine vollständige Rückgewinnung die Kosten wesentlich ansteigen können.

Die Form des zurückgewonnenen Metalls bzw. der zurückgewonnenen Metalle muss dann spezifiziert werden. Dies hängt von der späteren Verwendung der Metalle und damit dem Bedarf auf dem Markt ab. Beispiele hierzu sind die Rückgewinnung als metallischer Werkstoff, als Legierung für die Herstellung von Edelstählen und als Metallsalze. Anschließend wird die Ausbeute als Quotient aus der zurückgewonnenen Metallmenge zur Gesamtmetallmenge im Katalysator für jede Komponente festgelegt.

Die nächste Frage beschäftigt sich mit dem Trägermaterial, das prinzipiell verwertet oder beseitigt werden kann. In den meisten Fällen strebt man eine Verwertung an, um die Beseitigungskosten zu sparen. Eine Voraussetzung dafür ist die Gewährleistung der Gesamtwirtschaftlichkeit.

Nachdem die Recyclingziele festgelegt sind, wird das Recyclingverfahren ausgewählt. Zunächst werden alle geeigneten Recyclingverfahren aufgelistet, die für den untersuchten Katalysator geeignet erscheinen. Bei einer näheren Betrachtung können eventuell einige dieser Verfahren aufgrund der oben erwähnten Recyclingziele bzw. der Verfügbarkeit der Verfahren ausgeschlossen werden. In einem letzten Schritt werden aufgrund von wirtschaftlichen Kriterien die übrig gebliebenen Recyclingverfahren miteinander verglichen. Diese Schritte hängen zusammen, und die Auswahl des Verfahrens wird iterativ durchgeführt (siehe Kap. 9.4).

Der Auswahlprozess kann dabei unterschiedlich aussehen, je nachdem ob er von dem Katalysatoranwender oder von einem Recyclingunternehmen durchgeführt wird. Der Katalysatoranwender hat einen größeren Spielraum, da er zwischen verschiedenen Recyclingunternehmen auswählen kann. Dagegen verfügt ein Katalysatorrecyclingunternehmen in der Regel über eine begrenzte Anzahl von Recyclingverfahren und muss aus seinen Verfahren eine auswählen, wenn es nicht mit anderen Unternehmen kooperieren will. Am Beispiel eines Ni-Katalysators wird der Auswahlprozess in Abbildung 4 veranschaulicht.

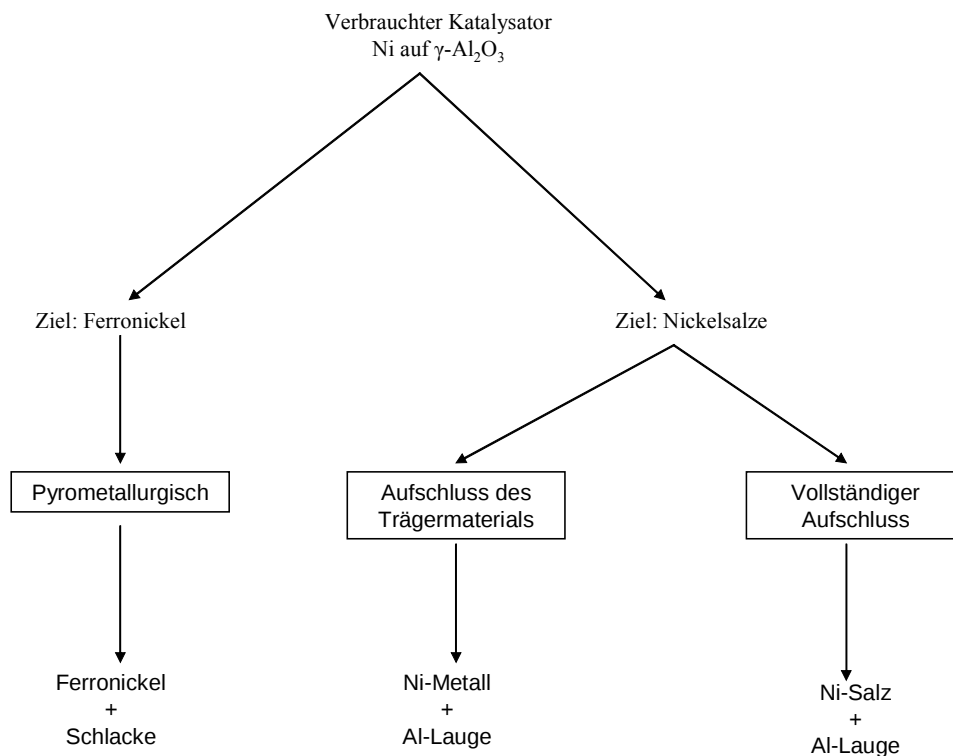


Abbildung 4: Beispiel für die Auswahl eines Recyclingverfahrens

5.3 Recyclingkapazitäten für verbrauchte Nichtedelmetallkatalysatoren

5.3.1 Einleitung

Analog zu Kap. 4.2 werden in diesem Unterkapitel die Recyclingkapazitäten für Nichtedelmetallkatalysatoren untersucht. Die meisten Unternehmen verarbeiten zusätzlich zu den verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren auch andere nichtedelmetallhaltige Reststoffe. Die angegebenen Kapazitäten beziehen sich dann auf die Gesamtmenge der Reststoffe, da in den meisten Fällen diese als die maximal möglichen Kapazitäten für die Verarbeitung von verbrauchten Katalysatoren gelten, wenn sie nicht explizit als solche erwähnt werden. D.h., die verbrauchten Katalysatoren können die anderen metallhaltigen Reststoffe ersetzen.

Die Anzahl der Recyclingunternehmen, die in Deutschland über Recyclinganlagen für verbrauchte Nichtedelmetallkatalysatoren verfügt, ist relativ klein. Die wichtigsten unter ihnen werden mit ihren Produkten und den verbrauchten Katalysatoren in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19: Entsorgungsunternehmen von Nichtedelmetallkatalysatoren in Deutschland

Unternehmen	Arten von Katalysatoren
Aura Metallurgie GmbH	Hydrotreating-Katalysatoren
DK Recycling und Roheisen mbH	Fe
GFE Umwelttechnik GmbH	V
H.C. Starck GmbH Co. KG	W
Hüttenwerke Kayser AG	Cu, Zn
Mansfeld Kupfer und Messing GmbH	Cu
Metallhütte Duisburg GmbH	Zn
Nickelhütte Aue GmbH	Cu, Ni, Hydrotreating-Katalysatoren
Norddeutsche Affinerie AG	Cu, Ni

Da, wie in Kap. 2.3 erwähnt, Katalysatoren regelmäßig auch im Ausland entsorgt werden, werden die wichtigsten europäischen Recyclingunternehmen für verbrauchte Nichtedelmetallkatalysatoren ebenfalls angegeben, wenn sie für den deutschen Markt relevant sind (siehe Tabelle 20).

Tabelle 20: Die wichtigsten Entsorgungsunternehmen für verbrauchte Nichtedelmetallkatalysatoren im europäischen Ausland

Unternehmen	Art von Katalysatoren
Citron S.A. (Rogerville, Frankreich)	Recycling von Metalle, vor allem von Batterien, Hydrotreating-Katalysatoren (CoMo, NiMo)
Eurecat (La Voulte, Frankreich)	Hydrotreating-Katalysatoren (NiMo, CrMo, NiW)
Moxba BV (Almelo, Holland)	Hydrotreating-Katalysatoren (NiMo, Cr-Mo, NiW)
Sadaci (Gent, Belgien)	Hydrotreating-Katalysatoren (NiMo, Cr-Mo, NiW)
Treibacher Industrie AG (Treibach, Österreich)	V, W, Mo-Ni, Mo-Cr, Ni
Umicore (Union Minière, Hoboken, Belgien) ⁹	Cu, Zn

Citron, mit einer Kapazität von 25.000 t/a, verarbeitet unterschiedliche metallhaltige Abfälle, vor allem verbrauchte Batterien. Auch verbrauchte Katalysatoren können nach Angaben des Unternehmen verarbeitet werden. Zu den Mengen der tatsächlich verarbeiteten verbrauchten Katalysatoren sind keine Zahlen bekannt [101]. Es ist aber offensichtlich, dass hier Kapazitäten für verbrauchte Katalysatoren existieren, auch wenn sie nicht in dem Ausmaß ausgenutzt werden. Citron wird nicht mehr unter den einzelnen Katalysatoren erwähnt. Eurecat ist spezialisiert auf die Regenerierung von Hydrotreating-Katalysatoren und bietet Dienstleistungen für das Recycling an. Es wird ebenfalls nicht mehr bei den einzelnen Metallkatalysatoren erwähnt.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Recyclingkapazitäten für Nichtedelmetallkatalysatoren metallweise behandelt. Dabei werden Recyclingverfahren für den jeweiligen Katalysator beschrieben, wenn sie von der allgemeinen Darstellung in Kap. 5.2 abweichen. Zu jedem Katalysatormetall wird ein Mindestgehalt für ein wirtschaftliches Recycling angegeben. Dieser Mindestgehalt gilt für den Fall, dass keine störenden Metalle oder ungünstige Trägermaterialien im Katalysator vorhanden sind und keine Vorbehandlung notwendig ist.

⁹ Cu- und Zn-Recycling wird auch durch die Tochtergesellschaft Metallo-Chimique NV, Beerse, Belgien, durchgeführt.

5.3.2 Chrom-Katalysatoren

Während Cr-haltige Edelstähle wegen der größeren Menge und der relativ einheitlichen Zusammensetzung fast immer in Stahlwerken recycelt werden, werden Cr-Katalysatoren selten aufgearbeitet. Dies gilt sowohl für reine Cr-Katalysatoren als auch für Kombinationen aus Cr und anderen Nichtedelmetallen. Die Gründe liegen in der aufwändigen Aufarbeitung, den relativ kleinen Mengen einheitlicher Cr-Katalysatoren und der hohen Toxizität von bestimmten Cr-Verbindungen.

Beispiele für Metallkombinationen sind Cu-Cr- und Fe-Cr-Katalysatoren. Fe-Cr-Katalysatoren können theoretisch zur Herstellung von Edelstählen eingesetzt werden. Sie werden aber von Stahlwerken nur dann angenommen, wenn keine Gefahr einer Störung der Stahlerzeugung besteht. Cu-Chromat-Katalysatoren werden nur teilweise recycelt (siehe hierzu Kap. 5.3.5). Problematisch ist dann die Verunreinigung des Kupfers durch das Chrom. Daher werden Cr-Katalysatoren wegen des Trägermaterials in Zementwerken verbrannt.

Trotz der beschriebenen Situation wurde immer wieder über Recyclingverfahren für Cr-Katalysatoren berichtet (siehe z.B. [49], [53,S.233]). Dabei handelt es sich sowohl um pyrometallurgische als auch um hydrometallurgische Recyclingverfahren. Die Zielprodukte sind: Ferrochrom mit 52 bis 77% Cr-Metallgehalt, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, Cr_2O_3 und Cr(VI)-Oxid. Die beiden letztgenannten Verbindungen sind Vorprodukte für die Herstellung von Katalysatoren. Ferrochrom spielt eine wichtige Rolle in der Herstellung von Edelstählen. Die dominierenden Verfahren beim hydrometallurgischen Recycling sind das Chlorierungsverfahren, der Aufschluss mit NH_4OH - $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ bzw. NaOH und das Rösten mit Na_2CO_3 [53,S.233]. Die Stoffflüsse der Cr-Katalysatoren werden in Kap. 8.4.2 dargestellt.

5.3.3 Cobalt-Katalysatoren

Das Recycling von Co-Katalysatoren erfolgt sowohl pyrometallurgisch als auch hydrometallurgisch (zum letztgenannten Verfahren siehe z.B. [14]). Die Zielprodukte sind dabei: Tricobalttetraoxid (Co_3O_4), das für die Herstellung von Katalysatoren verwendet wird, und Cobaltsulfate. Im Falle eines hydrometallurgischen Verfahrens wird der Co-Katalysator mit Schwefelsäure aufgeschlossen, und es bilden sich verkaufsfähige Cobaltsulfate. Bei den Hydrotreating-Katalysatoren werden in einem komplexen Verfahren Molybdän und Cobalt zurückgewonnen. Es wird auch über ein hydrometallurgisches Verfahren zum Recycling von Co-Vollkatalysatoren berichtet [95,S.118]. Dabei wird das Metall in einem Lösemittelgemisch, dessen Hauptbestandteil Salpetersäure ist, vollständig aufgelöst. Die Lösung wird dann in mehreren Schritten gereinigt, aufbereitet und erneut zur Herstellung von Katalysatoren verwendet.

Die untere Grenze für ein wirtschaftliches Recycling von Co-Katalysatoren ist die niedrigste unter den Nichtedelmetallkatalysatoren und liegt heute bei ca. 3%. Dieser Wert setzt jedoch eine einfache Rückgewinnung des Metalls voraus. Cobalt, das meistens als Nebenprodukt der Ni-Gewinnung anfällt, ist ein seltenes und teures Metall. In Tabelle 21 werden die Entsorgungsunternehmen und ihre Kapazitäten für Co-Katalysatoren aufgeführt.

Tabelle 21: Recyclingunternehmen, angewandte Verfahren und Kapazitäten für Co-Katalysatoren

Unternehmen	Zielprodukt/Verfahren	Kapazität ¹⁰ [t/a]
Deutschland		
Aura Metallurgie GmbH	Co-Sulfat/ hydrometallurgisches Verfahren	> 10.000 Co-Mo-Hydrotreating-Katalysatoren
Nickelhütte Aue GmbH	Co-Salze, Co-Metall/ gemischtes Verfahren	> 5.000 ¹¹
Andere EU-Länder		
Moxba BV (Almelo, Holland)	Co-Salze/ hydrometallurgisches Verfahren	> 2500 Hydrotreating-Katalysatoren
Treibacher AG (Österreich)	Co-Metall/ pyrometallurgisches Verfahren	mehrere tausend Hydrotreating-Katalysatoren

Die Stoffflüsse der Co-Katalysatoren werden in Kap. 8.4.3 behandelt.

5.3.4 Eisen-Katalysatoren

Eisen liegt in der Regel als Eisenoxid (Fe_2O_3 oder Fe_3O_4) in Katalysatoren vor, oft in Kombination mit Chromoxid (Cr_2O_3). Das Recycling von Fe-Katalysatoren ist einfacher als von vielen anderen Nichtedelmetallkatalysatoren, da sie im Hochofen zur Herstellung von Eisen verwertet werden. Jedoch müssen einige Voraussetzungen erfüllt werden:

1. Die Menge des Katalysators muss groß genug sein, damit sich eine Verwertung wirtschaftlich lohnt. Es wird eine untere Grenze von 5 t angegeben [25]. Ansonsten muss der Auftraggeber die durch die zu geringe Menge zusätzlich entstehenden Kosten übernehmen.
2. Der Fe-Katalysator darf sowohl aus wirtschaftlichen als auch aus technischen Gründen eine Fe-Konzentration von 30% nicht unterschreiten. Diese Bedingung ist für viele Fe-Katalysatoren erfüllt, wie z.B. für Katalysatoren für die Herstellung von Ammoniak bzw. Styrol und für die CO-Hochtemperaturkonvertierung bei der Herstellung von Synthesegas. Bei kleinen Mengen kann auf diese Bedingung verzichtet werden. Jedoch muss der Auftraggeber die durch die geringe Menge zusätzlich entstehenden Kosten übernehmen.
3. Die Konzentration der anderen Komponenten in den verbrauchten Katalysatoren muss in einem bestimmten Bereich liegen [25]:
 - SiO_2 soll zwischen 20 und 70% liegen.
 - CaO soll nicht über 20% liegen.
 - MgO und Al_2O_3 sollen jeweils nicht über 5% liegen.
 - Bei hohem P-Gehalt sollen Cr und Cu niedrig sein und umgekehrt bei hohem Cr-Gehalt P und Cu niedrig bzw. bei hohem Cu-Gehalt P und Cr niedrig.
 - Die Summe von Na_2O und K_2O soll nicht über 1% liegen.
 - Auch für weitere Metalle sind obere Grenzen einzuhalten.

¹⁰ Die Kapazität bezieht sich auf die Einsatzstoffe.

¹¹ Fetthydrierungs-Katalysatoren (Ni/Cu/Co), Raney-Katalysatoren (Ni/Cu/Co), Co-Mo-Hydrotreating-Katalysatoren

Phosphor kann in bestimmten Grenzen und unter Berücksichtigung der oben genannten Bedingungen nützlich sein, da man P-haltiges Eisen für Spezialanwendungen herstellen kann.

Obwohl diese Bedingungen nicht aus technischen Gründen streng eingehalten werden müssen, führen sie bei Überschreitung zur Verteuerung der Entsorgung im Hochofen. Verbrauchte Katalysatoren stellen im Hochofen nur einen sehr kleinen Anteil der Gesamteisenmenge dar, so dass der organisatorische Aufwand bedeutend sein kann. Daher ist eine Entsorgung von Fe-Katalysatoren in den meisten Fällen mit Zuzahlungen an den Hochofenbetreiber verbunden.

Ist eine Wertkomponente in bedeutender Menge im Fe-Katalysator vorhanden und soll sie zurückgewonnen werden, dann werden andere Entsorgungskonzepte eingesetzt. In diesem Falle geht es nicht mehr um die Rückgewinnung des Eisen, sondern der anderen Komponenten. Im Falle von Chrom kann Ferrochrom für die Stahlindustrie hergestellt werden (siehe Kap. 5.3.2). In Tabelle 22 wird das einzige bedeutende Entsorgungsunternehmen für Fe-Katalysatoren mit seiner Kapazität angegeben. Die Stoffflüsse der Fe-Katalysatoren werden in Kap. 8.4.4 dargestellt.

Tabelle 22: Recyclingunternehmen, angewandte Verfahren und Kapazitäten für Fe-Katalysatoren

Unternehmen	Zielprodukt/Verfahren	Kapazität ¹² [t/a]
DK Recycling	Fe/ Hochofen	Gesamteisenkapazität 400.000 ¹³

5.3.5 Kupfer-Katalysatoren

Das Recycling von Kupfer ist mit einer Recyclingrate von über 58% in Deutschland weit fortgeschritten [87]. Die Kapazität aus den verschiedenen Sekundärrohstoffen liegt bei mehreren hunderttausend Tonnen pro Jahr. Im Jahre 2000 wurden 409.000 t Kupfer aus Sekundärrohstoffen zurückgewonnen (siehe auch [65] [87]).

Sowohl pyrometallurgische als auch hydrometallurgische Recyclingverfahren werden für Cu-Katalysatoren angewandt. Die Zielprodukte sind dabei: Kupfermetall, Kupferoxychlorid und Kupfer(II)-sulfat. Bei den pyrometallurgischen Verfahren werden die verbrauchten Katalysatoren mit anderen Cu-haltigen Sekundärrohstoffen in einen Schachtofen eingeführt. Die meisten Nichteisenmetalle schmelzen dabei, während Eisen und Aluminium in der Schlacke verbleiben. Das Rohkupfer wird dann elektrolytisch zur Gewinnung von Reinkupfer weiter verarbeitet.

Nach hydrometallurgischen Verfahren werden verbrauchte Cu-Katalysatoren, wie z.B. Kupferchlorid-Katalysatoren, mit Schwefelsäure aufgeschlossen und zu Kupfer(II)-sulfat und Salzsäure umgesetzt.

Die untere Grenze für ein wirtschaftliches Recycling liegt heute bei ca. 20%, wenn nicht weitere wertvolle Metalle in den verbrauchten Katalysatoren für ein Recycling sprechen. Analog zu den Eisen-Katalysatoren stellen die Cu-Katalysatoren nur einen sehr kleinen Anteil der Sekundärrohstoffe dar. Das Risiko für eine Störung des Recyclingprozesses und der organisatorische Aufwand sind Hindernisse auf dem Wege eines intensiveren Recycling der Cu-Katalysatoren. In Tabelle 23 werden die Entsorgungsunternehmen und ihre Kapazitäten für

¹² Die Kapazität bezieht sich auf die Einsatzstoffe.

¹³ Unterschiedliche Arten von Sekundärrohstoffen werden verarbeitet.

Cu-Katalysatoren aufgeführt. Die Stoffflüsse der Cu-Katalysatoren werden in Kap. 8.4.5 dargestellt.

Tabelle 23: Recyclingunternehmen, angewandte Verfahren und Kapazitäten für Cu-Katalysatoren

Unternehmen	Zielprodukt/Verfahren	Kapazität ¹⁴ [t/a]
Deutschland		
Hüttenwerke Kayser AG	Cu-Metall/ pyrometallurgisches und elektrolytisches Verfahren	Gesamtkapazität für alle Sekundärrohstoffe: ca. 280.000 t/a
Mansfeld Kupfer und Messing GmbH	Cu-Metall/ pyrometallurgisches Verfahren	Sehr große Kapazität
Nickelhütte Aue GmbH	Cu-Salze/hydrometallurgisches Verfahren	Cu-Chromat-Katalysatoren: kleine Kapazität
Norddeutsche Affinerie AG	Cu-Metall/ pyrometallurgisches Verfahren und elektrolytisches Verfahren	Gesamtkapazität für alle Sekundärrohstoffe: ca. 140.000 t/a
Andere EU-Länder		
Umicore (Hoboken, Belgien)	Cu-Metall/ pyrometallurgisches Verfahren und elektrolytisches Verfahren	Sehr große Kapazität

5.3.6 Molybdän-Katalysatoren

Molybdän-Katalysatoren werden sowohl pyro- als auch hydrometallurgisch verarbeitet. Die Zielprodukte sind dabei: Ferromolybdän, Molybdänoxid und Ammoniumdimolybdat. Die beiden ersten Produkte werden in der Stahlherstellung verwendet, während das letzte Produkt ein Einsatzstoff für die Herstellung von Katalysatoren ist.

Mengenmäßig sind vor allem die Hydrotreating-Katalysatoren von Bedeutung. Sie enthalten einen Anteil an Molybdän von ca. 14 % und werden daher meistens recycelt. Ist Molybdän das Hauptziel des Recycling, werden die Hydrotreating-Katalysatoren nach Entfernung der Verunreinigungen mit Hilfe von hydrometallurgischen Verfahren wieder aufbereitet. Die untere Grenze für ein wirtschaftliches Recycling liegt unter günstigen Bedingungen heute bei ca. 3%. Störend wirkt sich für die Rückgewinnung des Molybdäns die Anwesenheit von Wolfram aus [68]. Zusätzlich wird das Recycling von Hydrotreating-Katalysatoren durch die Vorbehandlungskosten und den Aufwand für die Trennung der anderen Metallkomponenten belastet. Eine Darstellung der verwendeten Recyclingverfahren für Hydrotreating-Katalysatoren findet man in [68]. In Tabelle 24 werden die Entsorgungsunternehmen und ihre Kapazitäten für Mo-Katalysatoren dargestellt.

¹⁴ Die Kapazität bezieht sich auf die Einsatzstoffe.

Tabelle 24: Recyclingunternehmen, angewandte Verfahren und Kapazitäten für Mo-Katalysatoren

Unternehmen	Zielprodukt/Verfahren	Kapazität ¹⁵ [t/a]
Aura Metallurgie GmbH	Mo-Salze/ hydrometallurgisches Verfahren	10.000 Hydrotreating-Katalysatoren
Andere EU-Länder		
Moxba BV (Almelo, Holland)	Mo-Salze/ hydrometallurgisches Verfahren	2.500 Hydrotreating-Katalysatoren
Sadaci (Gent, Belgien)	Mo-Oxid, Ferromolybdän, Natrium-molybdat/ pyrometallurgisch	3.000 Hydrotreating-Katalysatoren
Treibacher AG (Österreich)	Mo-Metall, Ferromolybdän/ pyrometallurgisches Verfahren	2.000 Hydrotreating-Katalysatoren

Mit den neuen Anlagen der Aura Metallurgie GmbH übersteigt die vorhandene Kapazität den Bedarf aus Deutschland mit ca. 2.000 t/a bei weitem. Eine Auslastung der Anlagen kann nur durch die Verbringung aus dem Ausland erreicht werden. Wegen der Konkurrenzsituation kommt es trotzdem vor, dass Hydrotreating-Katalysatoren ins Ausland verbracht werden.

Treibacher AG verwendet ein pyrometallurgisches Verfahren. Dabei werden die Hydrotreating-Katalysatoren in flüssigem Eisen geröstet. Nickel und Molybdän werden zu Metallen reduziert, während Vanadium als Vanadiumpentoxid (V_2O_5) in der Calciumaluminat-Schlacke abgetrennt wird. Die Fe-Ni-Mo-Schmelze wird zerkleinert und als Granulat an die Stahlindustrie verkauft. In einem weiteren Prozessschritt wird die V-haltige Schlacke in einem Lichtbogenofen geschmolzen und mit Aluminium reduziert, so dass metallisches Vanadium für die Bildung von Ferrovanadium entsteht [83]. Das zurückbleibende Calciumaluminat wird in der Stahlindustrie eingesetzt. Die Stoffflüsse der Mo-Katalysatoren werden in Kap. 8.4.6 dargestellt.

5.3.7 Nickel-Katalysatoren

Nickel-Katalysatoren werden sowohl mit hydrometallurgischen (siehe hier z.B. [14]) als auch mit pyrometallurgischen Recyclingverfahren (siehe hier z.B. [49]) aufgearbeitet. Die Zielprodukte sind dabei: Ferronickel, Nickelkarbonat, Nickelnitrat, Nickelsulfat, Nickelchlorid usw. Manchmal wird Nickel als Ni/Co-Konzentrate oder als Ni/Co-Legierung zurückgewonnen, die in der Stahlindustrie weiter verwendet werden.

Die untere Grenze für ein wirtschaftliches Recycling von Ni-Katalysatoren liegt heute bei ca. 10%, wenn nicht weitere wertvolle Metalle in den verbrauchten Katalysatoren für ein Recycling sprechen. In Tabelle 25 werden die Entsorgungsunternehmen und ihre Kapazitäten für Ni-Katalysatoren in Deutschland aufgeführt.

¹⁵ Die Kapazität bezieht sich auf die Einsatzstoffe.

Tabelle 25: Recyclingunternehmen, angewandte Verfahren und Kapazitäten für Ni-Katalysatoren

Unternehmen	Zielprodukt/Verfahren	Kapazität ¹⁶ [t/a]
Deutschland		
Aura Metallurgie GmbH	Ni-Sulfat/ hydrometallurgisches Verfahren	10.000 ¹⁷ Hydrotreating-Katalysatoren
Nickelhütte Aue GmbH	Ni-Salze, Ni-Stein, Nickellegierungen/ gemischtes Verfahren	> 20.000 ¹⁸ für verschiedene Ni-Katalysatoren
Norddeutsche Affinerie AG	Ferronickel/ pyrometallurgisches Verfahren	n.b.
Andere EU-Länder		
Moxba BV (Almelo, Holland)	Ni-Salze/ hydrometallurgisches Verfahren	> 2500 Hydrotreating-Katalysatoren (NiMo, NiW), Ni, Ni-Cu
Treibacher AG (Österreich)	Ferronickel/ pyrometallurgisches Verfahren	> 15.000 Ni-Katalysatoren

Nickelhütte Aue GmbH besitzt die größte Kapazität für Ni-Katalysatoren in Deutschland und verarbeitet auch größere Mengen aus anderen EU-Ländern und dem restlichen Ausland. Die Schlacke aus dem pyrometallurgischen Prozessteil wird im Straßenbau verwendet. Aura Metallurgie GmbH ist dagegen auf Hydrotreating-Katalysatoren spezialisiert, bei deren Recycling Molybdän das Hauptprodukt und Nickel eines der Nebenprodukte ist. Damit sind in Deutschland ausreichende Kapazitäten für Ni-Katalysatoren vorhanden.

Weitere Kapazitäten sind in anderen europäischen Ländern vorhanden, die auch für verbrauchte Ni-Katalysatoren aus Deutschland zur Verfügung stehen. Treibacher AG gehört zu den größten Ni-Recyclingunternehmen in Europa, setzt pyrometallurgische Verfahren ein und verarbeitet auch verbrauchte Ni-Katalysatoren aus der Fetthärtung, der Erdölverarbeitung sowie Raney-Ni. Das Hauptprodukt ist Ferronickel, das den Stahlwerken als Rohstoff für die Herstellung von rostfreien und hitzebeständigen Stählen dient. Das Trägermaterial verbleibt in der Schlacke, die durch Zusatz von verbranntem Kalk in CaAlMg-Silikat überführt wird, welche nach dem Erstarren zerkleinert und im Straßenunterbau als Schotterersatz verwendet wird (siehe [82]). Die Stoffflüsse der Ni-Katalysatoren werden in Kap. 8.4.7 dargestellt.

5.3.8 Vanadium-Katalysatoren

Größere Mengen Vanadium werden aus Schlacke, Flugasche, Rückständen der Erdöldestillation und verbrauchten Katalysatoren zurückgewonnen. Die Zielprodukte sind: V-Metall, Ferrovandium, Vanadiumpentoxid, Vanadiumtrioxid, Vanadium-Schuppen, Ammoniumpolyvanadat, Ammoniummetavanadat und Natriumvanadat. Ferrovandium ist die übliche Form für die Zugabe von Vanadium zur Herstellung von Edelstählen. Aber auch Vanadiumpentoxid wird für diesen Zweck eingesetzt. Die wichtigste nicht metallurgische Verwendung von Vanadium ist die Herstellung von Katalysatoren.

Für die hydrometallurgische Aufarbeitung von V-Katalysatoren, eventuell mit anderen V-haltigen Rückständen, werden diese zunächst mit Soda geröstet, um sie in wasserlösliches Natriumvanadat zu überführen. Auch andere Bestandteile werden in wasserlösliche Komponenten umgewandelt. Beispielsweise werden Chrom und Silizium in Natriumchromate bzw. -silikate umgesetzt. Nach dem Rösten wird mit Wasser gelaugt, um die genannten Bestandteile

¹⁶ Die Kapazität bezieht sich auf die Einsatzstoffe.

¹⁷ Nur als Hydrotreating-Katalysatoren in der genannten Zusammensetzung

¹⁸ Fetthydrierungs-Katalysatoren (Ni/Cu/Co), Raney-Katalysatoren (Ni/Cu/Co) Ni-Mo-Hydrotreating-Katalysatoren

in Lösung zu bringen. Der V-haltigen Lösung wird Ammoniumsulfat und Schwefelsäure zugesetzt. Dabei fällt Ammoniumpolyvanadat, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{12}$, aus. Es wird filtriert, getrocknet und thermisch zu V_2O_5 kalziniert bzw. in reduzierter Atmosphäre zu V_2O_5 umgewandelt. Das Oxid kann dann zu Ferrovandium weiterverarbeitet werden (siehe z.B. [95]). Auch pyrometallurgische Verfahren werden zur Herstellung von Ferrovandat eingesetzt. Die untere Grenze für ein wirtschaftliches Recycling von Vanadium liegt heute bei ca. 5%. In Tabelle 26 werden die Entsorgungsunternehmen und ihre Kapazitäten für V-Katalysatoren aufgeführt.

Tabelle 26: Recyclingunternehmen, angewandte Verfahren und Kapazitäten für V-Katalysatoren

Unternehmen	Zielprodukt/Verfahren	Kapazität ¹⁹ [t/a]
Deutschland		
GfE Umwelttechnik	Vanadiumchemikalien/ hydrometallurgisches Verfahren	kleinere Kapazität
Andere EU-Länder		
Treibacher AG (Österreich)	Ferrovandium/ pyrometallurgisches Verfahren	> 6000 V-Katalysatoren
Sadaci (Belgien)	Ferrovandium/ pyrometallurgisches Verfahren	3000 Hydrotreating-Katalysatoren

Treibacher AG in Österreich ist das größte Recyclingunternehmen für Vanadium in Europa. Das Zielprodukt ist Ferrovandium mit unterschiedlichen V-Konzentrationen, das mit Hilfe von pyrometallurgischen Verfahren hergestellt wird. Sadaci in Belgien verarbeitet auch V-Katalysatoren zu Ferrovandium. Die Stoffflüsse der V-Katalysatoren werden in Kap. 8.4.8 dargestellt.

5.3.9 Wolfram-Katalysatoren

Wolfram ist schwierig zurückzugewinnen und liegt außerdem in vielen Fällen in kleineren Mengen und Konzentrationen in Katalysatoren vor (siehe z.B. [14]). Die untere Grenze für ein wirtschaftliches Recycling liegt heute bei ca. 13%, wenn nicht weitere wertvolle Metalle in den verbrauchten Katalysatoren für ein Recycling sprechen. Aus den genannten Gründen werden nur die Hydrocracking-Katalysatoren recycelt, wenn der Metallgehalt höher als die untere genannte Grenze liegt. In Tabelle 27 werden die Entsorgungsunternehmen und ihre Kapazitäten für W-Katalysatoren aufgeführt. Die Stoffflüsse der W-Katalysatoren werden in Kap. 8.4.9 dargestellt.

¹⁹ Die Kapazität bezieht sich auf die Einsatzstoffe.

Tabelle 27: Recyclingunternehmen, angewandte Verfahren und Kapazitäten für W-Katalysatoren

Unternehmen	Zielprodukt/Verfahren	Kapazität ²⁰ [t/a]
Deutschland		
H.C. Starck GmbH Co. KG	W-Salze/ hydrometallurgisches Verfahren	Mittlere Kapazität
Andere EU-Länder		
Moxba BV	W-Salze/ hydrometallurgisches Verfahren	n.b.

5.3.10 Zink-Katalysatoren

Zink weist eine gute Rezyklierfähigkeit auf, die auf die niedrige Schmelztemperatur von 420 °C und die niedrige Siedetemperatur von 920 °C zurückzuführen ist. Jedoch ist der niedrige Zinkpreis ein Hindernis auf dem Wege zu einer hohen Recyclingrate.

Für das Recycling von Zn-Abfällen und Zn-Sekundärrohstoffen stehen eine Reihe von Verfahren zur Verfügung. Zielprodukte sind dabei Zn-Metall, Zn-Legierungen und Zn-Salze, überwiegend in Form von Zinkoxid, Zinkchlorid und Zinksulfat. Die meisten Verfahren sind pyrometallurgisch und nutzen die relativ niedrige Schmelz- bzw. Siedetemperatur des Zinks aus. Man unterscheidet Verfahren, die nur Zn verarbeiten, und andere die gleichzeitig Zn, Pb, Cu, Cd und Edelmetalle zurückgewinnen, wobei verschiedene Ofentypen verwendet werden. Verarbeitet man reine Zn-Verbindungen, ist das Produkt Zn-Metall. Im Fall von mehr als einem Metall gewinnt man Zn-Legierungen, die eventuell weiterverarbeitet werden. Verbraachte Katalysatoren müssen eventuell aufkonzentriert werden, wenn sie geringe Metallgehalte aufweisen.

Zinkoxid kann sowohl durch pyrometallurgische als auch durch hydrometallurgische Verfahren hergestellt werden. Bei der letzten Gruppe werden die Zn-haltigen Rückstände in einer Mineralsäure (Schwefel- oder Salzsäure) oder in einer Lauge (Ammoniak oder Natronlauge) aufgeschlossen. Das Zink wird nach einer Reinigungsstufe als Hydroxid oder Karbonat ausgefällt und durch Kalzinierung in Zinkoxid umgesetzt. Für die Gewinnung von reinem Zink verwendet man nach dem Aufschluss mit Schwefelsäure einen Elektrolyseprozess.

Die untere Grenze für ein wirtschaftliches Recycling liegt heute bei ca. 30%, wenn nicht weitere wertvolle Metalle in den verbrauchten Katalysatoren für ein Recycling sprechen. Beimengungen mit Kalium oder Quecksilber erschweren das Recycling und müssen entfernt werden. Recyclingunternehmen lehnen oft kleinere Mengen verbrauchter Zn-Katalysatoren ab, vor allem wenn sie unerwünschte Bestandteile enthalten, so dass die Recyclingrate bei Zn-Katalysatoren trotz der guten Rezyklierbarkeit relativ gering ist. In Tabelle 28 werden die Entsorgungsunternehmen und ihre Kapazitäten für Zn-Katalysatoren dargestellt. Die Stoffflüsse der Zn-Katalysatoren werden in Kap. 8.4.10 dargestellt.

²⁰ Die Kapazität bezieht sich auf die Einsatzstoffe.

Tabelle 28: Recyclingunternehmen, angewandte Verfahren und Kapazitäten für Zn-Katalysatoren

Unternehmen	Zielprodukt/Verfahren	Kapazität ²¹ [t/a]
Deutschland		
Metallhütte Duisburg GmbH	Zn-Metall/ pyrometallurgische Verfahren	140.000 t/a
Metallhütte Kayser AG	Zn-Metall/ pyrometallurgische Verfahren	Sehr große Kapazität
Andere EU-Länder		
Umicore (Hoboken, Belgien)	Zn-Metall/ pyrometallurgische Verfahren	Sehr große Kapazität
Umicore Zinc Chemicals (Hoboken, Belgien)	Zn-Salze/ hydrometallurgisches Verfahren	Gesamtkapazität: 160.000 t/a

5.3.11 Andere Nichtedelmetallkatalysatoren

Zu dieser Gruppe von Nichtedelmetallkatalysatoren gehören Wismut, Zinn, Magnesium, Mangan und die Seltenerdmetalle. Diese werden selten verwendet und damit wegen der kleinen anfallenden Mengen auch selten recycelt. Die Stoffflüsse der anderen Nichtedelmetallkatalysatoren werden in Kap. 8.4.11 dargestellt.

5.4 Nichtedelmetallkatalysatoren: Verwertung in anderen Verwendungen

In dieser Untersuchung werden alle Verwendungen, die nicht zum Recycling gehören, zur Verwertung in anderen Verwendungen zugerechnet (zur Definition des Recycling siehe Kap. 2.4.1). Diese werden in den folgenden Unterkapiteln besprochen.

5.4.1 Wiedereinsatz von verbrauchten Katalysatoren

Verbrauchte Katalysatoren können in der Prozessindustrie im selben oder in anderen Prozessen wieder eingesetzt werden, wenn sie eine noch ausreichende Restaktivität besitzen. Im Falle von Festbettkatalysatoren kann die Aktivität ungleichmäßig in den Schichten des Katalysators abnehmen, da die oberen Schichten einer höheren Belastung unterliegen und daher relativ schnell ihre Aktivität einbüßen, während die unteren Schichten noch über ausreichende Aktivität verfügen. Dagegen ist die Restaktivität bei den Wirbelschicht- und einigen Festbettreaktoren gleichmäßig verteilt.

Im Folgenden werden einige Beispiele zum Wiedereinsatz von verbrauchten Katalysatoren in selben oder anderen Prozessen angegeben:

- Verbrauchte Katalysatoren können in einer weiteren Schicht desselben Reaktors oder eines anderen Reaktors untergebracht werden, um den Umsatz bei nachlassender Aktivität der anderen Schichten zu gewährleisten. Dies bietet sich bei ungleichmäßiger Deaktivierung in Festbettkatalysatoren an. Diese Methode wird oft bei den Entstickungskatalysatoren in Großkraftwerken verwendet. In der chemischen Industrie stellt diese Methode heute eher die Ausnahme dar. Mit steigenden Kosten der Entsorgung könnten solche Lösungen attraktiver werden.
- Die verbrauchten Katalysatoren werden in anderen katalytischen Prozessen bzw. in Prozessstufen desselben Prozesses mit geringeren Anforderungen an die Katalysatoren

²¹ Die Kapazität bezieht sich auf die Einsatzstoffe.

eingesetzt. Beispielsweise werden verbrauchte Katalysatoren aus dem Hydrotreating für schwere Fraktionen in einem ähnlichen Prozess für leichtere Fraktionen verwendet, in dem niedrigere Temperaturen herrschen [88], [16]. Auch werden die Hydrotreating-Katalysatoren für die der Hydrocracking-Prozessstufe nachgeschalteten Prozessstufe nach einer Regenerierung für weniger scharfe Betriebsbedingungen, z.B. für die Entschwefelung von Naphtha oder Diesel-Kraftstoff, eingesetzt [86]. Solche Anwendungen dürften bei den heutigen Anforderungen an Kraftstoffe in Deutschland nicht mehr relevant sein. Auch können die Katalysatoren der Hydrierung von ungesättigten Fetten für ähnliche Prozesse mit geringeren Anforderungen eingesetzt werden.

Diese Art der Verwertung spielt insgesamt eine untergeordnete Rolle in Deutschland. Meistens wird sie betriebs- oder konzernintern durchgeführt, so dass selten Daten bekannt gegeben werden. Es wird aber auch darüber berichtet, dass verbrauchte Katalysatoren exportiert werden, um sie in ähnlichen Prozessen im Ausland einzusetzen. Dies gilt vor allem für Osteuropa und die Entwicklungsländer. In erster Linie kommen Hydrotreating-Katalysatoren hierfür in Frage.

5.4.2 Verwertung in Düngemitteln

In den USA und einigen europäischen Ländern werden verbrauchte Nichtedelmetallkatalysatoren nach einer Aufarbeitung Düngemitteln als mineralische Nährstoffe für die Landwirtschaft zugemischt [66]. Vor allem gilt dies für Cu-, Fe-, Mg-, Mn- und Zn-Katalysatoren. Mehrere tausend Tonnen verbrauchter Katalysatoren werden auf diese Art jedes Jahr, vor allem in den USA, verwertet. Eine Voraussetzung für eine solche Verwertung ist die Beseitigung der Verunreinigungen aus den Prozessen. Die Zusammensetzung muss außerdem dem Bedarf des Bodens an Mineralien entsprechen. Daher ist die Akzeptanz für diese Verwertungsmöglichkeit sehr begrenzt. Ihr Einsatz ist abnehmend. In Deutschland ist eine solche Verwendung nicht bekannt.

5.4.3 Verwertung von Trägerkatalysatoren in Zementwerken

Verbrauchte Metallkatalysatoren auf Basis von Aluminiumoxid oder Zeolithen können auch in Zementwerken verwertet werden. Dies geschieht analog zur Verwertung von Zeolithen aus dem katalytischen Kracken (siehe Kap.6.2). Eine solche Verwertung ist aber nur bei sehr kleinen Metallgehalten im verbrauchten Katalysator möglich, die im Klinker eingebunden werden. Es werden Metallgehalte unter 0,3% als zulässig genannt [18]. Katalysatoren mit höheren Metallgehalten müssen in kleineren Mengen eindosiert werden, um diese Forderung zu erfüllen. Es wird über Styrol- und andere Cr-haltigen Katalysatoren berichtet, die auf diese Weise verwertet werden. Diese Art der Verwertung ist billiger als das Deponieren, da die Kosten für die Vorbehandlung entfallen.

5.4.4 Verwertung von verbrauchten Katalysatoren als Bergversatzmaterial

Die Verwendung von verbrauchten Katalysatoren als Bergversatzmaterial wird nach den heutigen rechtlichen Regelungen als Verwertung in anderen Verwendungen betrachtet und für diese Untersuchung so übernommen (siehe Kap. 9.1.7 und Kap. 9.1.8). Diese Art der Verwertung ist jedoch ökologisch umstritten. Der wesentliche Nachteil im ökologischen Sinne ist, dass das Metall unwiderruflich verloren geht. Die neue „Verordnung Bergversatz“ von 2002 legt jedoch obere Grenzen für die Konzentration einiger Metalle fest (siehe Tabelle 58). Im Vergleich zur Verbringung in Deponien liegt der Vorteil in der Erfüllung einer Stützfunktion

in stillgelegten Bergwerken. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit des Auswaschens der Schwermetalle wesentlich geringer als bei normalen Deponien bedingt durch die stillgelegte Geologie der Bergwerke.

Die Verwendung von Abfällen als Bergversatzmaterial ist beträchtlich in Deutschland. Nach einer Erhebung des Länderausschusses Bergbau wurden 1994 rund 1,72 Mio. Tonnen bergbaufremde Reststoffe als Versatzmaterial in untertägige Bergwerke eingebracht. Ein Fünftel dieser Menge waren Sonderabfälle [121]. Mittlerweile wird mehr Sonderabfall als Versatzmaterial in Bergwerken als in Untertagedeponien eingebracht [121]. Der BVSE stellt fest, dass es einen verstärkten Trend gegeben hat, bergbaufremde Abfälle als Versatzmaterial heranzuziehen [121].

Die Kosten für die Verwertung als Bergversatzmaterial sind relativ gering und liegen heute bei ca. 100 bis 150 €/t. Dieser Betrag kann bei starken Verunreinigungen der verbrauchten Katalysatoren dadurch steigen, dass sie mit anderem Abfall bzw. mit Zement vermischt werden müssen. Für verbrauchte Entschwefelungskatalysatoren aus der Erdölraffination, die in der Regel bis zu 30% ihres Gewichtes mit Kohlenstoff, Schwefel und Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind, kann der zusätzliche Betrag bei weiteren 100 €/t liegen. Die Gesamtkosten sind unter Umständen niedriger als bei der Beseitigung in einer Deponie, da im letzten Fall eine Vorbehandlung notwendig wäre, die 400 bis 500 €/t kosten kann (siehe Kap. 5.5). Aus diesen Gründen stellt die Verwendung von verbrauchten Katalysatoren als Bergversatzmaterial wirtschaftlich eine attraktive Alternative zum Recycling, aber auch zum Deponieren in Übertage- oder Untertagedeponien dar.

Die oben beschriebene Situation ist darauf zurückzuführen, dass die Versatzmaßnahmen nach dem bergrechtlichen Betriebsplanverfahren genehmigt werden, während Untertagedeponien nach dem Abfallrecht zugelassen werden. Der Unterschied bei den Genehmigungsverfahren führt dazu, dass im Zuge von Versatzmaßnahmen auch Sonderabfälle verbracht werden können. Allerdings müssen folgende Bedingungen erfüllt werden [121]:

1. Der Versatz muss bergbaulich notwendig sein. D.h., der Versatz muss den allgemein anerkannten Regeln der Sicherheit entsprechen.
2. Der für den Versatzzweck eingesetzte bergwerkfremde Abfall muss bauphysikalisch geeignet sein. Folgende Bedingungen müssen dabei erfüllt sein: Eine Aufbereitung oder Konditionierung ist nicht notwendig, um die Stützwirkung zu erreichen. Im Falle einer Mischung mit anderen Stoffen übernimmt der Abfall eine notwendige bauphysikalische Funktion, wobei die Summe der insgesamt eingesetzten Abfälle mindestens einen Anteil von 50% ausmachen muss. Oder der Abfall wird als Bindemittel oder Anmachflüssigkeit verwendet.
3. Der Bergwerkbetreiber erzielt durch die Verwendung von bergwerkfremden Abfällen einen wirtschaftlichen Vorteil.
4. Eine Gefährdung des Bergwerks darf durch das Versatzmaterial nicht entstehen. Folgendes muss ausgeschlossen werden: Freisetzung von Gasen, hohe Konzentrationen an toxischen Schwermetallen und PCDD/F, hoher Anteil organischer Komponenten und Lösungsangriff auf das Wirtsgestein.

Diese Anforderungen finden ihren Ausdruck in den „Technischen Regeln für den Einsatz von bergbaufremden Abfällen als Versatz“, die folgende Punkte regeln:

- die Zusammensetzung und den Schadstoffgehalt der Abfälle,
- die Verwertungsverfahren und ihre Zuordnung zu den Verwertungsklassen,

- den Langzeitsicherheitsnachweis,
- die Qualitätssicherung und
- die Dokumentation.

Für den Versatz nach diesem Prinzip legen die Technischen Regeln keine Grenzwerte fest.

Die neue „Verordnung Bergversatz“ vom 1.8.2002, für die eine Übergangsfrist bis 2006 gilt, sieht eine andere Behandlung der verbrauchten Katalysatoren vor. Es dürfen danach in Zukunft nur Abfälle, die bestimmte Grenzwerte einhalten, zum Zwecke der Herstellung von Versatzmaterial bzw. zum unmittelbaren Einsatz als Versatzmaterial eingesetzt werden. Vor allem werden strenge Eluatgrenzwerte festgelegt, so dass in vielen Fällen eine Vorbehandlung von verbrauchten Katalysatoren notwendig sein wird. Die Funktionsfähigkeit dieser rechtlichen Regelung muss sich aber noch erweisen (siehe Kap. 9.1.7).

5.4.5 Andere Verwertungsmöglichkeiten

Für spezielle Katalysatoren sind weitere Verwertungsmöglichkeiten vorhanden. Als Beispiel wird hier eine Möglichkeit für die Verwertung von Entstickungskatalysatoren angegeben:

Verbrauchte Entstickungskatalysatoren werden manchmal zur Herabsetzung der Schmelztemperatur der Schlacke bei Schlackeflussöfen eingesetzt, da die Schmelztemperatur des Katalysators niedriger als die der Flugasche ist [104]. Die Metalle und die Schadstoffe werden in der verglasten Schlacke eingebunden, die in der Baustoffindustrie oder als Strahlmittel verwendet wird.

5.5 Beseitigung von Nichtedelmetallkatalysatoren

Die Beseitigung von Nichtedelmetallkatalysatoren war lange Zeit die vorherrschende Methode. Trotz der großen Fortschritte beim Recycling und bei der Verwertung von Katalysatoren werden noch immer bedeutende Mengen von verbrauchten Katalysatoren beseitigt. Die Beseitigung ist bei geringem Metallgehalt die vorherrschende Methode. Aber auch bei relativ hohen Metallgehalten werden verbrauchte Katalysatoren manchmal aufgrund der niedrigeren Kosten beseitigt.

In einigen Fällen, wenn die verbrauchten Katalysatoren stark verunreinigt sind, werden sie vor der Beseitigung vorbehandelt. Toxische Komponenten werden chemisch umgewandelt, gelöst oder bei höheren Temperaturen in Sonderabfallverbrennungsanlagen verbrannt. Auch selbstentzündliche, selbstgänglich brennbare, brandfördernde oder explosibele Komponenten werden entfernt. Die Grenzwerte für die Eluate müssen außerdem eingehalten werden. Anschließend können sie wie folgt beseitigt werden:

1. Deponieren auf Übertagedeponien für Industrie- bzw. Sonderabfälle (Deponie für nicht gefährliche Abfälle und Deponie für gefährliche Abfälle) und
2. Deponieren in Untertagedeponien.

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

Werden die Katalysatoren als besonders überwachungsbedürftige Abfälle (Sonderabfall) eingestuft, so werden sie entweder in oberirdischen Sonderabfalldeponien oder in speziellen

Untertagedeponien entsorgt. (Beispiel für die Verbringung von verbrauchten Katalysatoren in Untertagedeponien siehe [3]). Dabei werden die verbrauchten Katalysatoren nach Stoffklassen getrennt und in verschiedenen Räumen zusammengefasst. Verbrauchte Katalysatoren, die als überwachungsbedürftige Abfälle eingestuft werden, können auf Deponien für gewerbliche Abfälle verbracht werden.

In der TA Abfall sind die Anforderungen an Untertagedeponien festgelegt. Als Untertagedeponien für die Abfallbeseitigung sind in Deutschland ausschließlich Hohlräume im Salinar zugelassen. Die verbrauchten Katalysatoren dürfen nicht selbstentzündlich oder selbstgänglich brennbar oder explosibel sein. Wie oben erwähnt, kann man dies bei vielen verbrauchten Katalysatoren erst durch eine Vorbehandlung erreichen.

Die Gefahren, die mit der Aufbringung von verbrauchten Katalysatoren auf Deponien verbunden sind, können aus dem Katalysatormaterial oder aus den Prozessverunreinigungen resultieren. Als Verunreinigungen sind organische Verbindungen und Schwermetalle zu nennen. Wenn 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 Erdölfractionen mit Fe, Ni, V u.a. aus dem Rohöl verunreinigt. Wenn ihre Konzentrationen hoch sind, müssen sie beim Beseitigungskonzept mit berücksichtigt werden. Sie müssen dann mit Zement vermischt oder in Glas eingegossen werden. Damit geht es bei der Betrachtung von Gefahrstoffen hauptsächlich um die Schwermetalle. Grenzwerte für Schwermetalle in Deponien sind gesetzlich festgelegt bzw. empfohlen worden, um Grundwasser und Boden vor einer Kontamination zu schützen (siehe z.B. [121], [35]).

Die Kosten für die Verbringung von verbrauchten Katalysatoren in Deponien hängen von der Art der Deponie ab. Sie liegen heute in Deutschland je nach Art der Deponie, ohne Vorbehandlung, zwischen 100 und 400 € pro Tonne. Berücksichtigt man jedoch die Kosten für die Beseitigung von Verunreinigungen bzw. zur Vorbereitung für die Deponie, wie z.B. Neutralisation, Abkapselung usw., die darin nicht enthalten sind, ergeben sich höhere Zahlen. Diese Kosten können somit zwei- bis dreimal höher liegen als die reinen Deponiekosten. Damit können die Beseitigungskosten für verbrauchte Katalysatoren letztendlich zwischen 300 und 1.000 € pro Tonne liegen. Diese Beträge können in vielen Fällen gleich hoch sein wie die Kosten für das Recycling. Die Verwendung als Bergversatzmaterial kann unter Umständen preisgünstiger als die Beseitigung sein (siehe hierzu Kap. 5.4.4).

5.6 Fazit

Nichtedelmetallkatalysatoren bilden die wichtigste Gruppe unter den Industriekatalysatoren mit mehr als 20.000 t/a. Nur ein Teil der verbrauchten Katalysatoren wird recycelt, der Rest wird anderweitig verwertet oder beseitigt. Das Hauptziel des Recycling ist die Rückgewinnung der Metalle. Das Trägermaterial wird bei manchen Recyclingverfahren in eine verwertbare Form überführt.

Für das Recycling sind sowohl hydrometallurgische als auch pyrometallurgische Verfahren gebräuchlich. In manchen Fällen müssen die Prozessverunreinigungen vor dem Recycling entfernt werden. Recyclingverfahren sind für die meisten Nichtedelmetallkatalysatoren in ausreichender Kapazität in Deutschland bzw. in anderen EU-Staaten verfügbar und nicht voll ausgelastet. Die Anzahl der Recyclingunternehmen ist relativ begrenzt. Einige der Recyclingunternehmen sind spezialisiert auf das Recycling von verbrauchten Katalysatoren, andere sind

Metallverwertungsunternehmen für Sekundärrohstoffe, die auch verbrauchte Katalysatoren verwerten.

Teilweise werden die verbrauchten Nichteismetallkatalysatoren in anderen Verwendungen verwertet. In Deutschland ist die Verwendung als Bergversatzmaterial relativ verbreitet. Diese ökologisch umstrittene Verwertungsmethode ist preisgünstiger als das Deponieren.

Werden verbrauchte Katalysatoren nicht verwertet, so werden sie in Deponien beseitigt. In diesem Falle müssen die verbrauchten Katalysatoren so behandelt werden, dass sie die Umwelt nicht mehr belasten.

6. Verbleib der verbrauchten Säure-Basen-Katalysatoren

6.1 Einleitung

Säure-Basen-Katalysatoren sind feste Katalysatoren und unterscheiden sich dadurch von den Mineralsäuren und den anderen Basen. Sie bilden der Menge nach die zweitwichtigste Gruppe nach den Nichtedelmetallkatalysatoren und werden sowohl als Aktivkomponente als auch als Trägermaterial eingesetzt. In diesem Kapitel werden nur die Aktivkomponenten behandelt, da das Trägermaterial im Rahmen der Metallrückgewinnung untersucht wird.

Die Zeolithe stellen die wichtigsten Katalysatoren innerhalb dieser Gruppe dar. Inzwischen sind zahlreiche Modifikationen der Zeolithe im Einsatz. Sie werden oft mit verschiedenen Metallen, wie z.B. Platin, Palladium oder Nickel, dotiert, wobei ein Gehalt bis zu 0,5% erreicht wird. Ca. 90% der Zeolithe werden dabei im katalytischen Cracken verwendet. Ein weiteres Einsatzgebiet stellt die Petrochemie dar. In die Fein- und die Spezialchemikalien finden sie erst langsam Eingang.

Die anderen Säure-Basen-Katalysatoren sind nicht-leitende Metall- und Halbmetalloxide. Die wichtigsten unter ihnen sind Na_2O , MgO , Al_2O_3 und SiO_2 . 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, wie z.B. P_2O_5 , auf Trägermaterial (weiteres hierzu [105]).

Die Bedeutung der Zeolithen und der anderen Säure-Basen-Katalysatoren nimmt kontinuierlich zu. Zukünftig werden eventuell viele Metall-, Mineralsäure- und Lewis-Säure-Katalysatoren durch sie ersetzt werden können. Beispiele für die Anwendung von Zeolithen und anderen Säure-Basen-Katalysatoren sind in Tabelle 29 aufgeführt (für weitere Prozesse siehe z.B. [21]).

Tabelle 29: Beispiele für die Verwendung von Zeolith- und anderen Säure-Basen-Katalysatoren

Einsatzbereich	Prozess
Raffinerieprozesse	Dewaxing-Prozesse Diesel-Kraftstoff aus Olefinen Hydrocracking Katalytisches Cracken MTG-Prozess (methanol to gasoline)
Chemische Prozesse	Cumol aus Benzol und Propen Disproportionierung von Toluol Ethylbenzol aus Ethen und Benzol (Mobil-Badger-Prozess) MTO-Prozess (methanol to olefin) Xylol-Isomerisierung zur Gewinnung von höheren p-Xylol-Anteilen in C8-Aromaten Aromaten aus Paraffinen
Umweltprozesse	Abgasentstickung

In Kap. 6.2 werden die Zeolithe aus dem katalytischen Cracken und in Kap. 6.3 die anderen Säure-Basen-Katalysatoren behandelt.

6.2 Zeolithe aus dem katalytischen Kracken

Wie oben erwähnt, ist das katalytische Kracken die wichtigste Anwendung der Zeolithe mit ca. 8.500 t/a. Diese werden nach Verlust ihrer Aktivität bzw. als Abrieb aus dem Prozess ausgebracht. Der Abrieb, der ca. 10% der Gesamtmenge des verbrauchten Katalysators betragen kann, entsteht während des Betriebs der Anlage und wird kontinuierlich abgetrennt [35].

Zeolithe werden in-situ regeneriert, bis sie irreversibel deaktiv sind. Ein Recycling ist nicht gebräuchlich, da in vielen Fällen die Poren verstopft sind. Außerdem ist ihr Wert im Vergleich zu den Metallkatalysatoren gering. Ein Recycling von Zeolith-Katalysatoren wird nur praktiziert, wenn sie in größeren Mengen mit Edelmetallen dotiert sind. In diesem Falle werden sie analog zum Recycling von Edelmetallkatalysatoren behandelt. Zu den Zeolith-Katalysatoren werden in vielen Fällen Metalle im ppm-Bereich (bis zu 10.000 ppm) zugesetzt. Die Metallverunreinigungen durch den Prozess können jedoch höher liegen.

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

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. Es wurde gegen diese Art der Verwertung argumentiert, da es zu Auswaschung der Schwermetalle kommen kann. Die Verwertung von verbrauchten Zeolith-Katalysatoren in der Herstellung von Ziegelsteinen wurde vorgeschlagen und auf seine Eignung in Deutschland untersucht [99]. Konkrete Anwendungen sind nicht bekannt geworden.

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, hauptsächlich Spanien und Frankreich, analog verwertet. Die hohen Temperaturen sorgen dafür, dass die Verunreinigungen verbrannt werden. Die Schwermetalle in den Zeolithen aus dem Erdöl werden im Klinker eingebunden. Der Anteil von Nickel und Vanadium liegt typischerweise bei 1.500 ppm (siehe [102]). 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. Verschiedene Angaben werden zu der maximalen Menge der Schwermetalle gemacht: 1-2% der Zeolithe [114], [99] bzw. 6% der Zeolithe [102].

In einer internen Studie der wichtigsten Zeolith-Hersteller in Europa wurden die Umweltaspekte bei 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 Verwertung von Zeolithen in der Zementindustrie wird auch in den USA [35] und Japan praktiziert [80] (zu den technischen Einflussfaktoren auf die Verwertung von Zeolithen siehe Kap. 9.2.3).

Es sind weitere Versuche bekannt geworden, die Zeolithe aus dem katalytischen Kracken zu verwerten. Sie können beispielsweise als Rohstoff in der Keramikindustrie verwendet werden. Auch wird über die Herstellung von 4A-Zeolithe aus den verbrauchten Zeolithen berichtet [28].

6.3 Andere Säure-Basen-Katalysatoren

Die Menge der anderen Säure-Basen-Katalysatoren ist relativ gering im Vergleich zu den Zeolithen aus dem katalytischen Cracken und wird auf 1.000 t/a geschätzt. In der Regel sind sie wesentlich weniger durch Prozessverunreinigungen belastet. In Tabelle 29 werden Beispiele für die Anwendung von Säure-Basen-Katalysatoren angegeben.

Die Handhabung der verbrauchten Säure-Basen-Katalysatoren ist nicht einheitlich. Meistens werden sie im Straßen- und Dammbau bzw. in der Keramikindustrie verwertet. Bei kleinen Mengen und hoher Kontamination durch Schwermetalle werden sie nach einer Vorbehandlung in Deponien beseitigt.

6.4 Fazit

Säure-Basen-Katalysatoren stehen mengenmäßig mit ca. 10.000 t/a an zweiter Stelle hinter den Nichtedelmetallkatalysatoren. Sie werden in anderen Verwendungen verwertet oder beseitigt. Ein Recyclingpotenzial ist wegen des geringen Wertes der Katalysatoren und der in der Natur vorhandenen Mengen an Rohstoffen kaum vorhanden. Damit stellt sich in erster Linie die Frage nach der Art der Verwertung in anderen Verwendungen. Eine sinnvolle Verwertung ist also das Ziel, um eine mögliche Umweltbelastung durch die Beseitigung zu vermeiden und um Beseitigungskosten einzusparen.

Zeolithe aus dem katalytischen Cracken werden in Zementwerken verbrannt. Verwertungskapazitäten dafür sind in Deutschland und im europäischen Ausland ausreichend vorhanden. Zur Zeit gibt es keine Alternative zu diesem Verwertungsverfahren. Vorschläge für weitere Verwertungsmöglichkeiten, wie die Verwertung im Straßenbau und zur Herstellung von Ziegelsteinen, haben sich nicht durchgesetzt. Die Handhabung der anderen verbrauchten Säure-Basen-Katalysatoren ist nicht einheitlich. Sie werden im Straßen- und Dammbau bzw. in der Keramikindustrie verwertet bzw. auf Deponien beseitigt.

7. Logistische Strukturen für die Entsorgung von verbrauchten Katalysatoren

7.1 Einleitung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den logistischen Strukturen für die Entsorgung von verbrauchten Katalysatoren in Deutschland und über die nationalen Grenzen hinweg. Verschiedene Akteure können an diesem Prozess beteiligt sein. Das Verständnis des Zusammenwirkens der Akteure ist wichtig für die Analyse der Einflussfaktoren auf das Recycling von verbrauchten Katalysatoren und für die Diskussion möglicher Maßnahmen zur Förderung des Recycling.

Im Extremfall, der aber sehr oft zu beobachten ist, sind folgende Akteure während des Lebenszyklus eines Katalysators beteiligt:

- der Katalysatorhersteller,
- der Katalysatoranwender und
- ein oder mehrere Katalysatorentsorger.

Die Transportunternehmen werden in dieser Aufzählung nicht berücksichtigt, da sie die Eigenschaften der Katalysatoren nicht beeinflussen. In Kap. 7.2 werden die Beziehungen zwischen den Akteuren behandelt. Das Zusammenwirken der Akteure ist Gegenstand von Kap. 7.3.

7.2 Die Beziehungen zwischen den Akteuren in der Katalysatorwirtschaft

7.2.1 Allgemeines

Während in den Anfängen der chemischen Industrie Hersteller, Anwender und Entsorger von Katalysatoren identisch waren, nämlich die Chemieunternehmen selber, sind die Strukturen heute viel differenzierter und komplexer. Nur in Ausnahmefällen, meistens bei großen Chemieunternehmen, sind die drei Funktionen noch in einer Hand, und dies nur für bestimmte Katalysatoren. Mengenmäßig wird der größte Teil der Katalysatoren durch spezialisierte Katalysatorunternehmen oder durch Katalysatorabteilungen von Erdöl-, Chemie-, Engineering- und Anlagenbauunternehmen auf den Markt gebracht. Dabei unterscheidet man drei Gruppen von Katalysatorherstellern:

- **Prozessentwickler:** Dies können Erdöl-, Chemie-, Engineering- und Anlagenbauunternehmen sein. Prozesse mit den dazugehörigen Katalysatoren werden durch diese Unternehmen entwickelt und eventuell auf Lizenzbasis angeboten. Es handelt sich dann um patentierte Katalysatortechnologien. Dabei können die Katalysatoren ausschließlich für den eigenen Bedarf oder für den Markt hergestellt werden.
- **Katalysatorentwickler:** Diese Gruppe von Unternehmen entwickelt Katalysatoren für neue oder existierende Prozesse, meistens in Zusammenarbeit mit Chemie- und Erdölunternehmen.
- **Katalysatorhersteller:** Diese Unternehmen sind Hersteller von Massenkatalysatoren, die nicht mehr patentgeschützt sind, oder von Spezialkatalysatoren im Kundenauftrag. Die Kunden können Unternehmen aus den beiden oben genannten Gruppen sein.

7.2.2 Die Beziehungen zwischen den Katalysatorherstellern und -anwendern

Im Basis- und Industriechemikaliensektor sind nur in Ausnahmefällen Hersteller und Anwender von Katalysatoren identisch. Dies ist der Fall, wenn der Prozess durch den Anwender entwickelt und der Anwender über eine eigene Katalysatorentwicklung und -produktion verfügt. Dabei können Geheimhaltungsgründe für die eigene Herstellung sprechen.

In manchen Fällen sind die Katalysatorhersteller Geschäftsbereiche oder Tochtergesellschaften von Chemieunternehmen, wie z.B. bei der BASF und Degussa oder Erdölgesellschaften, wie z.B. Katalena. Diese Fälle sind vor allem in der Erdölverarbeitung, der Petrochemie und bei den anorganischen Prozessen zur Herstellung von Basischemikalien sowie bei Umweltprozessen zu beobachten.

In den meisten Fällen wird der Katalysator von spezialisierten Katalysatorherstellern entwickelt und hergestellt, eventuell in Zusammenarbeit mit Chemie- und Erdölunternehmen. Der Katalysator wird dann entweder unabhängig vom angewandten Prozess verkauft, oder er bildet einen Teil der Lizenz für den Prozess.

Bei Feinchemikalien und Spezialitäten sind folgende Möglichkeiten gegeben:

- Hersteller und Anwender von Katalysatoren sind identisch. Dieser Fall ist sehr verbreitet. Spezielles Know-how, Geheimhaltungsgründe und die kleine benötigte Katalysatormenge sind dafür maßgeblich.
- Hersteller und Anwender von Katalysatoren sind nicht identisch: Inzwischen wird eine große Anzahl von Katalysatoren für Standardreaktionen, wie z.B. Hydrierung und selektive Oxidation, durch Katalysatorhersteller angeboten.

7.2.3 Die Beziehung zwischen Katalysatoranwendern und -entsorgern

Auch die Entsorgung wird heute überwiegend durch spezialisierte Entsorgungsunternehmen bewerkstelligt. Nur einige wenige der großen Chemieunternehmen, wie z.B. die BASF, verfügen über eigene Sondermüllverbrennungsanlagen und -deponien. Aber auch diese Unternehmen schalten in vielen Fällen Entsorgungsunternehmen ein, um Abfälle zu entsorgen. Dafür spricht das spezielle Know-how der Entsorgungsunternehmen sowie die Konzentration auf die eigene Kernkompetenz. Bei kleineren Unternehmen ist es durchweg üblich, Entsorgungsunternehmen mit diesen Aufgaben zu beauftragen.

Der Katalysatorentsorger kann auch ein zugelassener Altmetallhändler sein, der im Auftrage des Katalysatoranwenders nach einer Entsorgungsmöglichkeit sucht. Er arbeitet dann mit verschiedenen Entsorgungsunternehmen zusammen. In manchen Fällen wird die ganze Abfallentsorgung in die Hand eines einzigen Entsorgungsunternehmens gegeben. Der Katalysatoranwender sieht seinen Vorteil bei dieser Konstellation darin, die Suche nach geeigneten Entsorgungsunternehmen an den Altmetallhändler abzugeben. Dieser Vorteil ist um so größer, je kleiner die anfallende Katalysatormenge und je vielfältiger sie ist. Es ist hier zu bemerken, dass verbrauchte Katalysatoren nur einen kleinen Anteil der Abfälle in der chemischen Industrie und in der Erdölverarbeitung ausmachen.

Der Altmetallhändler kann aber nicht eigenmächtig handeln, sondern nur im Auftrage des Abfallerzeugers (siehe hierzu Kap. 9.1.2), der den Entsorgungsweg bestimmen und kontrollieren kann. Der Katalysatoranwender kann für die gewünschte Entsorgungsrouten einen Verwertungsnachweis von dem Altmetallhändler verlangen. Jedoch hat das Entsorgungsunternehmen aufgrund der rechtlichen Grundlage einen relativ großen Spielraum, so dass es die

Form der Verwertung oder der Beseitigung bis zu einem gewissen Grad mit entscheidet. Da es in vielen Fällen einen Fixpreis für die Entsorgung nimmt, sucht es die billigste, noch zulässige Möglichkeit, die nicht unbedingt die ökologisch sinnvollste ist. Dies gilt vor allem für Katalysatoren, deren Beseitigung billiger als ihr Recycling ist.

7.3 Zusammenwirken der Akteure

In diesem Kapitel wird das Zusammenwirken zwischen Katalysatoranwendern und –entsorgern und die dabei auftretenden Probleme besprochen.

7.3.1 Möglichkeiten des Zusammenwirkens der Akteure

Ausgehend von den oben beschriebenen Beziehungen zwischen Herstellern, Anwendern und Entsorgern von Katalysatoren, kommen verschiedene Modelle der Zusammenarbeit in Frage. Diese bestimmen die logistischen Strukturen der Entsorgung von verbrauchten Katalysatoren.

- Modell 1: Der Katalysatorhersteller schließt mit dem -anwender einen Vertrag über die Rücknahme des Katalysators. Dabei kann der Katalysator von dem Hersteller geleast sein, oder der Anwender kauft den Katalysator und sichert sich ein Rückgaberecht für den verbrauchten Katalysator (siehe Kap. 10.4).
- Modell 2: Der Katalysatoranwender entsorgt die verbrauchten Katalysatoren in eigener Regie. Es kann auch sein, dass der Katalysatoranwender gleichzeitig -hersteller ist. Dieses Modell gilt für einige große Unternehmen mit eigener Entsorgungskapazität, z.B. mit eigenen Deponien.
- Modell 3: Der Katalysatoranwender übergibt die verbrauchten Katalysatoren an ein zugelassenes Entsorgungsunternehmen bzw. einen zugelassenen Altmetallhändler. Dies ist die am meisten verbreitete Form (siehe Kap. 9.1.2).

7.3.2 Probleme beim Zusammenwirken der Akteure

Die Auswahl des Entsorgungsunternehmens ist eines der Hauptprobleme beim Zusammenwirken der Akteure. Der Katalysatoranwender sucht ein zugelassenes Entsorgungsunternehmen, das in Deutschland ein Entsorgungsfachbetrieb im Sinne der EfbV sein muss. In anderen europäischen Ländern gelten ähnliche Regelungen. Das Hauptkriterium für die Zulassung ist die Überwachung durch eine akkreditierte technische Überwachungsorganisation. Der Entsorgungsfachbetrieb darf dann Abfälle einsammeln, befördern, lagern, behandeln, verwerten oder beseitigen. Dabei kann er eine oder mehrere der genannten Tätigkeiten selbständig ausüben (§2, EfbV).

Ein Entsorgungsfachbetrieb kann einen weiteren Entsorgungsfachbetrieb mit einer Entsorgungstätigkeit beauftragen. Die Verantwortlichkeit des erstgenannten Betriebes für die ordnungsgemäße Ausführung der Tätigkeiten bleibt hiervon unberührt (§7, Absatz 2, EfbV). Das beauftragte Entsorgungsunternehmen kann aber auch ein für diese Tätigkeit nicht zugelassenes Unternehmen mit der Ausführung von Tätigkeiten beauftragen: „Der Entsorgungsfachbetrieb darf Dritte, die hinsichtlich ihrer jeweiligen Tätigkeiten nicht als Entsorgungsfachbetriebe zertifiziert sind, in einem insgesamt unerheblichen Umfange mit der Ausführung von zertifizierten Tätigkeiten beauftragen. Der Entsorgungsfachbetrieb hat in jedem Fall durch eine sorgfältige Auswahl und ausreichende Kontrolle eine fach- und sachgerechte Ausführung dieser Tätigkeiten sicherzustellen.“ (§7, Absatz 3, EfbV).

Die Zulassung eines Entsorgungsunternehmens erfolgt nach Abfallschlüssel. Einem bestimmten Abfallschlüssel können viele unterschiedliche Katalysatoren zugeordnet werden. Dies bedeutet aber nicht, dass das Entsorgungsunternehmen aus technischen Gründen in der Lage ist, den Katalysator tatsächlich zu recyceln. Es kann ihn an ein anderes Entsorgungsunternehmen weitergeben.

Es tritt auch der Fall ein, dass das beauftragte Entsorgungsunternehmen nur einen Teil des verbrauchten Katalysators verwerten kann, z.B. nur eine Metallkomponente. Den Rest, z.B. in Form eines Rückstandes, gibt es an ein anderes Entsorgungsunternehmen weiter, das in der Lage ist, die anderen Komponenten zurückzugewinnen.

Durch die genannten vielfältigen Möglichkeiten ist die Einflussnahme des Katalysatoranwenders begrenzt. Eine Kontrolle wird vor allem durch die Einschaltung von mehr als einem Entsorgungsunternehmen erschwert, obwohl die Verantwortung beim ersten Entsorgungsunternehmen verbleibt. Vor allem ist es ein Transparenzproblem (siehe hierzu Kap. 9.1.2). Es reicht, wenn es nur ein „schwarzes Schaf“ in der Kette gibt, um den Auftrag des Katalysatoranwenders zu missachten.

Das Entsorgungsunternehmen kann auch den Auftrag missinterpretieren, oder es wählt den billigsten Weg der Entsorgung, der nicht im Sinne des Katalysatoranwenders ist. Vor allem ist eine Kontrolle schwierig, wenn die verbrauchten Katalysatoren über die Landesgrenzen verbracht werden, um in einem anderen Land entsorgt zu werden.

Es kommt hinzu, dass durch die Zulassung als Entsorgungsfachbetrieb noch keine absolute Aussage über die Zuverlässigkeit hinsichtlich einer umweltfreundlichen Entsorgung vorliegt. Aus diesen Gründen überzeugen sich manche Katalysatoranwender, vor allem größere Unternehmen, von der Zuverlässigkeit und der Fachkompetenz des beauftragten Entsorgungsunternehmens, indem sie ein Audit in beauftragten Entsorgungsunternehmen durchführen. Dabei sind zwei Aspekte von Bedeutung: die technische Kompetenz, wie die Verfügbarkeit von geeigneten Entsorgungsanlagen für den jeweiligen Katalysator, und die Zuverlässigkeit.

Ein wichtiges Instrument zur Gewährleistung einer sachgemäßen Entsorgung ist das Verlangen eines Entsorgungsnachweises, der die gesamte Kette der Entsorgung nachweisen soll. Eine solche Forderung ist im Interesse des Katalysatoranwenders, der bis zum Abschluss der Entsorgung die Verantwortung trägt.

7.3.3 Längerfristige Lagerung von verbrauchten Katalysatoren

Entsorgungsunternehmen und Altmetallhändler lagern in bestimmten Fällen verbrauchte Katalysatoren für die Verwertung mehr oder weniger lang, um nach einer günstigen Entsorgungsmöglichkeit zu suchen. Dies kann damit zusammenhängen, dass sie eine geeignete Menge zusammenstellen wollen, die der Menge einer Charge oder gar einer Kampagne entspricht. Dadurch wird die Wirtschaftlichkeit des Recycling verbessert.

Manchmal wartet das Entsorgungsunternehmen höhere Metallpreise ab, wie beispielsweise bei Ni- und V-Katalysatoren. Die stark fluktuierenden Ni- bzw. V-Preise bilden die Grundlage für eine solche Geschäftspolitik. Diese Gründe führen dazu, dass verbrauchte Katalysatoren Monate oder Jahre gelagert werden. Mit längerer Lagerdauer wird jedoch die Logistikkette weniger transparent (siehe auch Kap. 9.1.8).

In Deutschland existieren bereits strenge Anforderungen an die Abfallablagerung, die ihren Ausdruck in der TA Sonderabfall aus dem Jahr 1991 und der Verordnung über Deponie und Langzeitlager vom 01.08.2002 finden.

In anderen europäischen Ländern gelten andere Regelungen, so dass gelegentlich verbrauchte Katalysatoren für die Verwertung länger gelagert werden können. Die neue EU-Deponie-Richtlinie 1999/31/EG trägt diesen Unterschieden Rechnung und will einheitliche Standards für Deponien bzw. für das Ablagern von Abfällen in der EU schaffen.

7.3.4 Grenzüberschreitende Verbringungen innerhalb der EU

Aufgrund der verteilten Kapazitäten und der unterschiedlichen Kosten für die Entsorgung und die Beseitigung ist es üblich, verbrauchte Katalysatoren über die Landesgrenzen hinweg zu verbringen. Hierfür werden im Folgenden einige Beispiele beschrieben:

- Für Hydrotreating-Katalysatoren aus der Erdölverarbeitung gibt es nur wenige Recyclingbetriebe, die in Deutschland, Belgien, Holland, Österreich und Frankreich konzentriert sind (siehe Kap. 5.3.6). Diese stehen außerdem in Konkurrenz zueinander. Daher werden verbrauchte Katalysatoren dieser Art oft über die Grenzen hinweg verbracht. Die Transportkosten liegen im Durchschnitt bei 100 €/t für Transporte innerhalb der EU und sind damit relativ niedrig im Vergleich zu den übrigen Kosten der Entsorgung.
- Für bestimmte Nichtedelmetalle ist die Konzentration des Recycling weit fortgeschritten, so dass die verbrauchten Katalysatoren zum Recycling in andere Länder verbracht werden müssen. Als Beispiel sei hier das Recycling von Vanadium genannt. Das größte Recyclingunternehmen für Vanadium in Europa, Treibacher AG in Österreich, besitzt eine Kapazität von mehreren tausend Tonnen pro Jahr (siehe Kap. 5.3.8). Ein weiteres Beispiel stellen die Ni-Katalysatoren dar. Nur wenige Unternehmen in der EU verfügen über Recyclinganlagen für dieses Metall (siehe Kap. 5.3.7). Ca. 7.000 t/a Ni-Katalysatoren werden über die deutschen Grenzen in andere EU-Länder oder umgekehrt transportiert.
- Ähnliches gilt für die Edelmetallkatalysatoren. Größere Recyclingkapazitäten sind auf wenige Unternehmen bzw. wenige Standorte konzentriert. Dies sind, wie in Kap. 4.3 erwähnt, oft auch die Hersteller von Edelmetallkatalysatoren. Daraus ergeben sich zwangsläufig Transporte von einem EU-Land ins andere.

7.3.5 Grenzüberschreitende Verbringungen in die bzw. aus der EU

Die Verteilung von Recyclingkapazitäten für verbrauchte Katalysatoren stellen einen wichtigen Grund für die grenzüberschreitende Verbringung in die bzw. aus der EU dar. Im Folgenden werden einige Beispiele hierzu genannt:

- Verschiedene verbrauchte Katalysatoren werden aus Mittel- und Osteuropa in die EU zum Zwecke des Recycling verbracht. Zu nennen sind hier V-Katalysatoren, Ni-Mo-Katalysatoren aus der Erdölverarbeitung und Ni-Katalysatoren aus der Fetthärtung.
- Katalysatorrecyclingunternehmen in der EU und den USA konkurrieren miteinander. Dies gilt sowohl für Edel- als auch für Nichtedelmetallkatalysatoren und führt dazu, dass verbrauchte Katalysatoren in beide Richtungen transportiert werden. Die Transportkosten über den Ozean liegen bei ca. 120 €/t und sind damit im Vergleich zu den Gesamtrecyclingkosten niedrig.
- Verbrauchte Katalysatoren werden zum Zwecke der Verwertung aus der EU hinaus verbracht. Nicht kontaminierte verbrauchte Katalysatoren können ohne Vorbehandlung als

Sekundärrohstoff eingestuft werden, wenn sie eine entsprechende Eigenschaft aufweisen. Kontaminierte verbrauchte Katalysatoren werden dagegen vorbehandelt und dann als solche eingestuft. Zu nennen sind hier die Hydrotreating-Katalysatoren, die nach Verbrennung der Verunreinigungen aus dem Prozess als Sekundärrohstoff gelten. Für den Grad der Vorbehandlung gibt es keine einheitliche rechtliche Regelung und liegt damit im Ermessen des Entsorgungsunternehmens und der lokalen Behörden. In diesem Falle ist der Katalysatoranwender nicht mehr verantwortlich für den Verbleib des Katalysators.

Das Baseler Übereinkommen und die OECD-Vereinbarungen regeln eindeutig den Export von Abfall, jedoch schaffen Definitionsfragen und unklare Regelungen Freiräume, die von manchen Entsorgungsunternehmen ausgenutzt werden (siehe Kap. 9.1.5).

7.4 Fazit

Die Beziehungen zwischen den Akteuren der Katalysatorwirtschaft beeinflussen stark die logistischen Strukturen für den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren. Diese wiederum bilden die Basis für die Ermittlung der Stoffflüsse.

Die Analyse der logistischen Strukturen des Verbleibs von verbrauchten Katalysatoren zeigt, dass die Katalysatoranwender in den meisten Fällen Entsorgungsunternehmen bzw. Altmetallhändler mit der Entsorgung beauftragen. Entsorgungsunternehmen beauftragen in manchen Fällen ihrerseits weitere Unternehmen mit Teilaufgaben. Die Altmetallhändler suchen geeignete Entsorgungsunternehmen und fungieren damit nur als Vermittler. Dadurch kann die Transparenz des Entsorgungsweges beeinträchtigt werden.

In einigen Fällen entsorgen die Katalysatoranwender die verbrauchten Katalysatoren in eigener Regie. Auch werden teilweise verbrauchte Katalysatoren durch die Katalysatorhersteller zurückgenommen. Dies gilt beispielsweise für die Edelmetallkatalysatoren, für die Zeolithe aus dem katalytischen Cracken, für einen Teil der Entstickungskatalysatoren und für Katalysatoren für die Herstellung von Feinchemikalien.

8. Stoffflüsse der verbrauchten Katalysatoren

8.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden im Rahmen einer Input-Output-Analyse die Stoffflüsse der frischen und verbrauchten Katalysatoren in Deutschland erfasst. Ihr Verbleib nach Art der Verwendung wird ermittelt. Neben einer Gesamtbilanz werden auch Bilanzen für die einzelnen Katalysatoren bzw. für ihre Metalle aufgestellt.

Basis der Bilanzen sind Durchschnittswerte der abgesetzten und der verbrauchten Katalysatoren über die letzten Jahre, da sowohl der Absatz als auch der Verbrauch von Jahr zu Jahr variieren kann. Maßgeblich dafür sind die jährliche Produktionsänderung in der chemischen Industrie und die teilweise längeren Standzeiten von Katalysatoren.

Auch über einen längeren Zeitraum sind die Bilanzen oft nicht ausgeglichen, da die Masse eines frischen Katalysators von der des verbrauchten Katalysators durch die unterschiedliche Zusammensetzung abweichen kann. Auf der einen Seite finden Verluste der Aktivkomponenten und des Trägermaterials statt. Auf der anderen Seite werden die Katalysatoren durch Verunreinigungen aus dem Prozess angereichert. Bei Vollkatalysatoren aus reinem Metall überwiegen meistens die Verluste, wie z.B. bei den Pt- und Ag-Katalysatoren. Diese beiden Einflüsse sind von einem Prozess zum anderen sehr unterschiedlich, so dass das Gewicht eines verbrauchten Katalysators größer oder kleiner als das des frischen Katalysators sein kann.

Trotz der genannten Abweichungen sollen für eine Schätzung der Mengen verbrauchter Katalysatoren die Mengen der frischen Katalysatoren zugrunde gelegt werden, da Statistiken zu verbrauchten Katalysatoren im Gegensatz zu frischen Katalysatoren relativ wenig veröffentlicht werden. Dies impliziert die Annahme, dass die Gewichtsabnahme und –zunahme sich näherungsweise ausgleichen. Außerdem wird vorausgesetzt, dass trotz mehrjähriger Standzeiten bei manchen Katalysatoren, die Einsatzmenge von frischen und die Anfallsmenge von verbrauchten Katalysatoren gleich sind.

Unsicherheiten bestehen nicht nur bei den Angaben zu den verbrauchten Katalysatoren, sondern auch zu den frischen. Die Gründe dafür wurden in Kap. 2.3 erwähnt. Daher sind Lücken in der Katalysatorbilanz unvermeidbar. Es kommt hinzu, dass die Statistiken nicht auf einheitlichen Annahmen basieren, weil sie für verschiedene Zwecke erhoben werden. Unter den genannten Annahmen handelt es sich also bei der Aufstellung der Stoffflüsse um eine erste Näherung.

In Kap. 8.2 werden die Gesamtstoffflüsse dargestellt. In Kap. 8.3, Kap. 8.4 bzw. Kap. 8.5 werden die Stoffflüsse der einzelnen Katalysatorgruppen - Edelmetallkatalysatoren, Nicht-edelmetallkatalysatoren und Säure-Basen-Katalysatoren - behandelt.

8.2 Gesamtstoffflüsse der verbrauchten Katalysatoren

In diesem Kapitel werden die Gesamtstoffflüsse wiedergegeben, die aus Statistiken von Bund und Ländern sowie von veröffentlichten Angaben der Katalysatoranwender ermittelt wurden. Diese Daten sind stark aggregiert. Vor allem fehlen Angaben zu den einzelnen Katalysatorarten.

8.2.1 Verbrauchte Katalysatoren in den Statistiken des Bundes und der Länder

Produktionszahlen zu frischen Katalysatoren werden durch das Statistische Bundesamt in der Fachserie 4 veröffentlicht. Dabei werden die „Reaktionsauslöser und die Katalysatoren“ zusammengefasst [32]. Für das Jahr 2001 betrug die Produktion 97.877 t. Da diese Angabe auch die Reaktionsauslöser (Initiatoren) enthält, kann man daraus keine Aussage über die Produktionsmenge der Katalysatoren ableiten. Außerdem handelt es sich um Produktions- und nicht um Absatzmengen in Deutschland, da der oben angegebene Wert den Export und Import nicht berücksichtigt.

Statistiken zu Abfällen und damit auch zu den verbrauchten Katalysatoren werden sowohl durch das Statistische Bundesamt als auch durch die statistischen Landesämter erstellt. Bis 1998 wurde in den meisten Fällen der LAGA-Abfallkatalog verwendet. Daten aus den Jahren 1990 und 1993 werden in Tabelle 30 exemplarisch wiedergegeben.

Tabelle 30: Statistiken zu verbrauchten Katalysatoren aus den Jahren 1990 und 1993 [29], [30]

Branche	Jahr	LAGA-Abfall-schlüssel	Menge [t]
Katalysatoren und Kontaktmassen aus der Mineralölverarbeitung	1990	59507	2.770
Katalysatoren und Kontaktmassen aus der chemischen Industrie	1990	59507	4.921
Katalysatoren und Kontaktmassen aus dem produzierenden Gewerbe insgesamt	1990	59507	7.884
Katalysatoren und Kontaktmassen aus der chemischen Industrie	1993	59507	5.704
Katalysatoren und Kontaktmassen aus der Mineralölverarbeitung	1993	59507	2.410
Katalysatoren und Kontaktmassen aus dem produzierenden Gewerbe insgesamt	1993	59507	8.676

Die Gesamtmenge pro Jahr liegt nach Tabelle 30 zwischen 7.000 t/a und 9.000 t/a. Dabei wird nach Erdölverarbeitung und chemischer Industrie differenziert. Es ist offensichtlich, dass diese Zahlen zu niedrig sind. Eine Reihe von Faktoren können die Angaben beeinflusst haben:

- Die Datenerhebung ist eventuell nicht vollständig.
- Die Abgrenzung der einzelnen Abfallarten ist nicht eindeutig.
- Die Ermittlung der Daten ist nicht genau oder die Angaben sind falsch.
- Eine eventuelle Vermischung von verschiedenen Abfallsorten durch den Abfallerzeuger macht eine saubere statistische Erhebung nicht mehr möglich.

In späteren Statistiken werden die vierzifferigen EAK-Abfallschlüssel eingeführt, die eine größere Differenzierung erlauben. Die erfassten Katalysatoren sind dann dem EAK-Abfallschlüssel 0503 für „Abfälle der Öltraffination, Erdgasreinigung und Kohlepyrolyse“ und dem EAK-Abfallschlüssel 0612 für „Abfälle aus anorganischen chemischen Prozessen“ zugeordnet. Diese werden durch das Statistische Bundesamt in der Fachserie 19 (Umwelt, Reihe 1) differenziert veröffentlicht nach:

- „Aufkommen der betrieblichen Abfälle“ (4) und
- „Verbleib der betrieblichen Abfälle“ (5).

Für diese Erhebung wurden Erzeuger von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen und Unternehmen der Entsorgungswirtschaft befragt. In Tabelle 31 werden die Angaben für das Jahr 1999 wiedergegeben.

Tabelle 31: Statistiken zum Aufkommen und zur Entsorgung von verbrauchten Katalysatoren aus dem Jahr 1999 [31]

Bezeichnung der verbrauchten Katalysatoren	EAK-Abfallschlüssel	Menge [t]	Davon
Aufkommen betrieblicher Abfälle			
Verbrauchte Katalysatoren (Abfälle aus Ölraffination, Erdgasreinigung und Kohlepyrolyse)	0503	7.800	- Nicht behandelte Abfälle, im eigenen Betrieb angefallen: 3.200 t - Nicht behandelte Abfälle, von Dritten übernommen: 1.200 - Behandelte Abfälle: 3.500 t - Aus innerbetrieblicher Behandlung entstandene Abfälle: 400 t
Abfälle aus der Herstellung, Anwendung und Regeneration von Katalysatoren (Abfälle aus anorganischen chemischen Prozessen)	0612	4.300	- Nicht behandelte Abfälle, im eigenen Betrieb angefallen: 700 t - Nicht behandelte Abfälle, von Dritten übernommen: 0,0 t - Behandelte Abfälle: 3.700 t - Aus innerbetrieblicher Behandlung entstandene Abfälle: 400 t
Summe		12.100	
Herkunft von Abfällen in Anlagen der Entsorgungswirtschaft			
Verbrauchte Katalysatoren (Abfälle aus Ölraffination, Erdgasreinigung und Kohlepyrolyse)	0503	1.200	- Aus dem Inland: 700 t - Aus dem Ausland: 500 t
Abfälle aus der Herstellung, Anwendung und Regeneration von Katalysatoren (Abfälle aus anorganischen chemischen Prozessen)	0612	200	- Aus dem Inland: 0,0 t - Aus dem Ausland: 200 t
Summe		1.400	

In dieser Aufstellung fehlen die Edelmetallkatalysatoren und die Katalysatoren aus der Herstellung von organischen Grundchemikalien (EAK: 070105 bzw. 070106), von Kunststoffen (EAK: 070205 bzw. 070206), von organischen Farbstoffen und Pigmenten (EAK: 070305 bzw. 070306), von organischen Pestiziden (EAK: 070405 bzw. 070406), von Pharmazeutika (EAK: 070405 bzw. 070506), von Fetten, Schmiermitteln, Seifen usw. (EAK: 070605 bzw. 070606), von Feinchemikalien (EAK: 070705 bzw. 070706) und von der Entfernung von NO_x (100110 und 190109).

Ein Vergleich der in Tabelle 31 unter dem EAK-Abfallschlüssel 0503 angegebenen Menge aus dem Jahre 1999 mit den Mengen aus den Jahren 1990 und 1993, die in Tabelle 30 unter dem LAGA-Abfallschlüssel 59507 angegeben sind, zeigt, dass es größere Abweichungen gibt. Die Gründe dafür sind unbekannt, können aber auf ungenaue Angaben oder unsystematische Erhebungen zurückgeführt werden.

Auch ein Vergleich mit der durch den Autor ermittelten Menge der verbrauchten Katalysatoren aus der Erdölverarbeitung, die ca. 11.000 t/a betragen, zeigt größere Abweichungen. Dies gilt vor allem für den Vergleich mit den Daten aus den Jahren 1990 und 1993.

Die Angaben für die chemische Industrie sind für einen Vergleich nicht brauchbar, da der EAK-Abfallschlüssel 0612 nicht nur die verbrauchten Katalysatoren berücksichtigt, sondern auch Abfälle aus der „Herstellung, Anwendung und Regeneration von Katalysatoren von anorganischen chemischen Prozessen“. Die in Tabelle 31 hierfür gemachten Angaben scheinen aber sehr niedrig zu sein.

In einer Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes wurden die Sonderabfälle durch Auswertung der Abfallbegleitscheine für das Jahr 1988 ermittelt [112]. Die Menge der verbrauchten Katalysatoren wurde mit 4.700 t angegeben. Dieser Wert scheint, auch unter Berücksichtigung der Tatsache, dass ein Teil der Katalysatoren üblicherweise innerbetrieblich entsorgt wird, sehr niedrig zu sein.

Das Statistische Bundesamt veröffentlicht auch Daten zum Verbleib der verbrauchten Katalysatoren, die in Tabelle 32 für das Jahr 1999 wiedergegeben werden.

Tabelle 32: Statistiken zum Verbleib der verbrauchten Katalysatoren aus dem Jahr 1999 [31]

Bezeichnung der verbrauchten Katalysatoren	EAK-Abfallschlüssel	Menge [t]	Verbleib
Verbrauchte Katalysatoren (Abfälle aus Ölraffination, Erdgasreinigung und Kohlepyrolyse)	0503	4.800	- In Produktionsprozessen oder anderweitig im Betrieb eingesetzt: 400 t - An weiterverarbeitende Betriebe/Altstoffhandel abgegeben: 2.900 t - Entsorgt in eigenen Deponien/Verbrennungsanlagen: 1.300 t - Zur Abfallbeseitigung abgegeben: 200 t - Noch nicht der Entsorgung zugeführt: 0,0 t
Abfälle aus der Herstellung, Anwendung und Regeneration von Katalysatoren (Abfälle aus anorganischen chemischen Prozessen)	0612	1.100	- In Produktionsprozessen oder anderweitig im Betrieb eingesetzt: 0,0 t - An weiterverarbeitende Betriebe/Altstoffhandel abgegeben: 400 t - Entsorgt in eigenen Deponien/ Verbrennungsanlagen: 400 t - Zur Abfallbeseitigung abgegeben: 300 t - Noch nicht der Entsorgung zugeführt: 0,0 t
Summe		5.900	

Für den EAK-Abfallschlüssel 0503 entnimmt man, dass der größte Teil von ca. 60% an weiterverarbeitende Betriebe bzw. Altstoffhandel abgegeben wurde. Ca. 27% wurden dagegen in eigenen Deponien bzw. Verbrennungsanlagen beseitigt. Andere Verbleibmöglichkeiten sind zu vernachlässigen.

Abfallstatistiken der Bundesländer erfassen teilweise auch die verbrauchten Katalysatoren. Exemplarisch werden Angaben zu verbrauchten Katalysatoren (LAGA-Abfallschlüssel: 59507) aus dem Entsorgungsbericht des Landesumweltamtes von Nordrhein-Westfalen für das Jahre 1998 präsentiert. Diese Katalysatoren wurden als Sonderabfall entsorgt [26] (siehe Tabelle 33).

Tabelle 33: In Nordrhein-Westfalen entsorgte verbrauchte Katalysatoren (Sonderabfälle) [26]

Bezeichnung	Jahr	LAGA- Abfall- schlüssel	Menge [t]	Davon
Katalysatoren und Kontaktmassen	1997	59507	1.873	n.b.
Katalysatoren und Kontaktmassen	1998	59507	3.575	- CPB ²² : 1056 t - Verbrennung: 1.613 t - Deponie: 906 t - Untertageverbringung: 0,0 t - Zwischenlager usw.: 0,0 t

Beide Angaben erscheinen zu niedrig zu sein, wenn man berücksichtigt, dass ca. 25% der chemischen Produktion in Deutschland in diesem Bundesland angesiedelt ist. Neben den oben erwähnten Fehlerquellen können weitere dadurch entstehen, dass nach dem Begleitscheinverfahren Abfälle doppelt erfasst werden können (vom Primärerzeuger zum Entsorger und vom Sekundärerzeuger zum Entsorger). Außerdem werden kleine Mengen unter 0,5 t nicht erfasst.

Die grenzüberschreitende Verbringung von verbrauchten Katalysatoren wird durch das Umweltbundesamt, und zwar nur für den notifizierten Teil erfasst. In Tabelle 34 werden die exportierten, die importierten und die durch Deutschland verbrachten verbrauchten Katalysatoren angegeben.

Tabelle 34: Grenzüberschreitende Verbringung von verbrauchten Katalysatoren im Jahre 2000 [43]

Abfall	Jahr	Export [t]	Import [t]	Transit [t]
Alle Arten von verbrauchten Katalysatoren zum Zwecke der Verwertung	1999	126	980	1660
Alle Arten von verbrauchten Katalysatoren zum Zwecke der Verwertung	2000	16	1244	6332

Man kann aus Tabelle 34 entnehmen, dass die verbrachten verbrauchten Katalysatoren von einem Jahr zum anderen stark variieren können. Außerdem sind die Importzahlen wesentlich höher als die Exportzahlen. Dies deutet auf eine starke Recyclingindustrie in Deutschland hin. Die erfassten verbrauchten Katalysatoren sind regelmäßig zur Verwertung vorgesehen. Dabei erfolgt die Verwertung nach

- R4 nach Anhang II b der Richtlinie 75/442/EWG: Verwertung/Rückgewinnung von Metallen und Metallverbindungen und
- R 8 nach Anhang II b der Richtlinie 75/442/EWG: Rückgewinnung von Katalysatorbestandteilen

Die verbrauchten Katalysatoren stammen fast ausschließlich aus EU-Ländern und der Schweiz bzw. werden dahin verbracht. Diese Katalysatoren sind der gelben Liste zugeordnet. Die Menge der transportierten Katalysatoren aus der grünen Liste ist nicht bekannt. In Tabelle 35 werden zur Veranschaulichung die importierten Katalysatoren, differenziert nach Ländern und Beseitigungsart, aufgeführt.

²² CPB: chemische, physikalische oder biologische Behandlung

Tabelle 35: Importierte verbrauchte Katalysatoren im Jahre 2000 [43]

EAK- Abfall- schlüssel	Abfallart	Menge [t]	Ausfuhrstaat	Art der Beseiti- gung oder Ver- wertung
050301	Verbrauchte Katalysatoren, edelme- tallhaltig	34	Großbritannien	R4
050302	Andere verbrauchte Katalysatoren	45	Belgien	R4
050302	Andere verbrauchte Katalysatoren	120	Großbritannien	R4
050302	Andere verbrauchte Katalysatoren	117	Luxemburg	R4
050302	Andere verbrauchte Katalysatoren	76	Niederlande	R4
050302	Andere verbrauchte Katalysatoren	148	Niederlande	R8
050302	Andere verbrauchte Katalysatoren	54	Schweiz	R4
050302	Andere verbrauchte Katalysatoren	33	USA	R4
061202	Andere verbrauchte Katalysatoren	348	Österreich	R5 ²³
070106	Andere verbrauchte Katalysatoren	140	Großbritannien	R4
070106	Andere verbrauchte Katalysatoren	111	Niederlande	R4
070606	Andere verbrauchte Katalysatoren	18	Niederlande	R4
Summe		1.239		

8.2.2 Verbrauchte Katalysatoren in den Umweltberichten der Unterneh- men

Eine weitere Quelle für globale Statistiken zu verbrauchten Katalysatoren bilden Angaben von Katalysatoranwendern. Die Umweltberichte und die Umwelterklärungen von Katalysatoranwendern enthalten manchmal Angaben zu den verbrauchten Katalysatoren, die jedoch nicht nach Katalysatorgruppen differenziert sind (siehe beispielsweise [22], [110], [115]). Neben dem Problem der Unvollständigkeit fallen verbrauchte Katalysatoren zeitlich nicht gleichmäßig an. Einige Beispiele hierzu werden in Tabelle 36 aufgeführt.

Tabelle 36: Angaben zu verbrauchten Katalysatoren aus Umweltberichten einiger Katalysatoranwender

Unternehmen/ Geltungsbereich	Katalysator verbrauch [t/a]	Jahr	Bemerkungen	Spezifischer Katalysator- verbrauch	Quelle
Raffinerie Harburg (Shell)	207	1998	Durchsatz 4,9 Mio. t/a, FCC vorhanden		[116]
Raffinerie Harburg (Shell)	97	1997			[116]
Deutsche Shell (alle deutsche Raffinerien)	366	1999	Durchsatz 14,5 Mio. t/a		[110]
BP Schmierstoff GmbH	27	Durchschnitt (1995-2000)	Durchsatz 630.000 t/a		[109]
Summe	697		Kapazität der Raffi- nerien = ca. 20 Mio. t/a	30 t_{Kat.}/ Mio. t_{Erdöl}	

Informationen aus einigen großen Chemieunternehmen zeigen, dass die Recyclingrate bei den großen Verbrauchern überdurchschnittlich hoch ist und teilweise 80% erreicht. Diese Angaben lassen sich nicht verallgemeinern, da die unternehmensspezifische Recyclingrate auch von der Umweltpolitik des Unternehmens abhängt.

²³ Verwertung/ Rückgewinnung anderer anorganischer Stoffe

8.3 Stoffflüsse der verbrauchten Edelmetallkatalysatoren

Die Edelmetallkatalysatoren werden in diesem Kapitel differenziert nach den beiden Gruppen PGM- und Silber-Katalysatoren behandelt.

8.3.1 PGM-Katalysatoren

PGM-Katalysatoren finden in mehreren hundert Prozessen Anwendung. Der wichtigste Prozess mit ca. 300 t/a stellt das Reforming in der Erdölverarbeitung dar. Andere PGM-Katalysatoren in der Erdölverarbeitung liegen bei ca. 150 t/a. In der chemischen Industrie stellen die Salpetersäure-Katalysatoren in Form von Netzen den größten Verbraucher bezogen auf die Metallmenge mit ca. 1 t/a dar. Pt-Katalysatoren für Silicon-Herstellung liegen bei ca. 15 t/a. Eine kleinere Menge von ca. 200 kg/a wird bei der Blausäure-Herstellung verbraucht. Weitere wichtige Prozesse mit PGM-Katalysatoren gehören zur organischen Chemie (z.B. PGM auf Aktivkohle mit ca. 200 t/a, bezogen auf die verbrauchten Katalysatoren²⁴) sowie zu den homogenen Katalysatoren auf Rh-Basis und den Katalysatoren für Umweltprozesse mit ca. 30 t/a (siehe hierzu [46]). Die Gesamtmenge wird damit auf 800 t/a geschätzt. Dazu zählen auch Katalysatoren mit einem sehr geringen Gehalt an PGM (unter 0,02%) die oft für Abgas- und Abluftreinigung verwendet werden. Die mengenmäßig bedeutenden Prozesse werden in Tabelle 37 zusammengestellt.

²⁴ Die Menge der frischen Katalysatoren liegt bei ca. 70 t/a, die durch die Verunreinigungen aus den Prozessen ihr Gewicht mehr als verdoppeln.

Tabelle 37: Mengenmäßig bedeutende Prozesse mit PGM-Katalysatoren

Einsatzbereich	Prozess/Produkt
Raffinerieprozesse	Hydrocracking Isomerisierung Katalytisches Reforming
Prozesse der chemischen Industrie	1-Butanol α -Olefine aus Ethen (homogene Katalyse) Acetaldehyd aus Ethen (homogene Katalyse) Adiponitril Aldehyde aus Ethen Benzol und p-Xylol im Refoming-Reaktor Benzol aus Hexan Butyraldehyd (homogene Katalyse) C ₈ -Aromaten-Isomerisierung Caprolactam Cyanwasserstoff aus Methan + Ammoniak Cyclohexan aus Benzol Cyclohexanon/ol aus Phenol Essigsäure aus Methanol (homogene Katalyse) Essigsäureanhydrid aus Ammoniak (homogene Katalyse) Ethylen aus Acetylen gesättigte Aldehyde und Alkohole aus ungesättigten Aldehyden bzw. Alkoholen Isobuten aus Butan MTBE aus Methanol Propylen aus Methylacetylen Salpetersäure aus Ammoniak Tetraphthalsäure Toluylendiisocyanat Vinylacetat aus Ethen Vinylchlorid Wasserstoffperoxid (Antrachinon-Verfahren)
Umweltprozesse	Abgas- und Abluftreinigung

PGM-Katalysatoren werden auch bei der Herstellung von Feinchemikalien, Spezialitäten und Zwischenprodukten eingesetzt. Hauptsächlich handelt es sich dann um selektive Oxidation und Hydrierungsreaktionen. Die eingesetzte Katalysatormenge ist relativ klein, die Metallkonzentrationen können aber hoch sein. Die Wachstumsrate ist in diesem Segment relativ groß.

PGM-Katalysatoren werden fast immer recycelt. Eine Ausnahme bilden Katalysatoren mit sehr kleinen Metallgehalten (siehe Kap. 4.2.1). Die Rückgewinnung von PGM ist inzwischen soweit ausgefeilt, dass in manchen Prozessen nur minimale Verluste entstehen. Als Beispiel seien hier die Reforming-Katalysatoren genannt, bei denen nur 1% des im Katalysator gebundenen Platins jährlich aus der Primärproduktion ergänzt werden muss [23]. Es wird von Wiedergewinnungsraten beim Recycling von 97 bis 99% bei Palladium und 98 bis 99% bei Platin berichtet [23]. Das Trägermaterial wird zum größten Teil verwertet (siehe Kap. 4.2.1).

Abgesehen von kleinen Verlusten schließt sich also der Stofffluss der PGM-Katalysatoren. Die Verluste dürften insgesamt unter 4% liegen. Dabei sind alle Arten von Verlusten enthal-

ten: Verluste im Prozess, Verluste durch Beseitigung von Katalysatoren mit geringen Metallgehalten und Verluste beim Recycling.

Ein wesentlicher Teil der PGM-Katalysatoren wird in Deutschland recycelt, der Rest im europäischen Ausland, vor allem in Frankreich, Belgien, Holland und Großbritannien und zu geringen Teilen in den USA (siehe Kap. 4.3.1). Die insgesamt zurückgewonnene Menge an Edelmetallen wird auf 3 t/a geschätzt.

8.3.2 Silber-Katalysatoren

Silber-Katalysatoren werden überwiegend für Oxidationsreaktionen verwendet und ebenfalls fast vollständig recycelt, obwohl der Silberpreis um ein Vielfaches geringer als der PGM-Preis ist (siehe Kap. 4.2.2). Der Verbrauch konzentriert sich auf zwei Prozesse: Formaldehyd-Herstellung (Ag-Netze oder -Kristalle) und Ethylenoxid-Herstellung (Ag/ α - Al_2O_3). Für die Formaldehyd-Herstellung ist der Verbrauch gering und liegt unter einer Tonne pro Jahr. Dagegen ist der Verbrauch für die Ethylenoxid-Herstellung hoch und liegt bei ca. 170 t/a bei einem Metallgehalt von 10 bis 16%. Der Verbrauch an Silber-Katalysatoren wird für Deutschland insgesamt auf 200 t/a geschätzt. Die Verluste liegen unter 7%. Das Trägermaterial wird zum größten Teil verwertet. Beim Recycling von Silber-Katalysatoren auf Basis von Al_2O_3 bildet sich verkaufsfähiges Aluminiumnitrat. Das zurückgewonnene Metall wird auf 8 t/a geschätzt.

Weltweit sind ca. 700 t Silber als Katalysatoren in Gebrauch²⁵. Der jährliche weltweite Verbrauch für Katalysatoren wird auf weniger als 154 Tonnen Silber pro Jahr geschätzt [5,S.352], [47]. Die wichtigsten Recyclinganlagen sind im europäischen Ausland angesiedelt (siehe Kap. 4.3.2).

In Tabelle 38 wird eine zusammenfassende Darstellung des Verbleibs der Edelmetallkatalysatoren angegeben.

Tabelle 38: Zusammenfassende Darstellung des Verbleibs der verbrauchten Edelmetallkatalysatoren

Land	Recyclingrate des Metalls [%]	Recyclingrate des Trägermaterials [%]	Gesamtmenge der verbrauchten Katalysatoren [t/a]
PGM-Katalysatoren	> 96	sehr hoch	Ca. 800
Silber-Katalysatoren	> 93	sehr hoch	Ca. 200
Summe			1.000

8.4 Stoffflüsse der verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren

8.4.1 Einführung

Zur Untersuchung der Stoffflüsse werden in diesem Kapitel die Mengen der Katalysatormetalle zugrunde gelegt, um eine mehrfache Erfassung bei Mehrkomponentenkatalysatoren zu vermeiden (siehe hierzu Kap. 5). Dabei werden nur diejenigen Metalle berücksichtigt, deren Konzentrationen in den verbrauchten Katalysatoren für die Untersuchung relevant sind. Für jedes untersuchte Metall X kann dann eine Metallrecyclingrate als Quotient aus der zurückgewonnenen Metallmenge und der Metallmenge in den verbrauchten Katalysatoren, auf ein Jahr bezogen, gebildet werden:

²⁵ Quelle: Silver Institute, <http://www.silverinstitute.org/uses.html#Catalysts> vom 31.10.2002

Metallrecyclingrate für das Metall X =
(zurückgewonnene Metallmenge/ Metallmenge in den verbrauchten Katalysatoren) . 100 [%]

Durch Bildung des Mittelwertes für alle untersuchten Metalle erhält man eine Gesamtmetallrecyclingrate:

Gesamtmetallrecyclingrate = $\sum$ Metallrecyclingraten für alle untersuchten Metalle/ Anzahl der untersuchten Metalle [%]

Die Gesamtmetallrecyclingrate ist immer kleiner als die Gesamtkatalysatorrecyclingrate. Die letzte wird für alle untersuchten Katalysatoren, ebenfalls auf ein Jahr bezogen, wie folgt, definiert:

Gesamtkatalysatorrecyclingrate =
(Menge aller recycelten Katalysatoren/ Menge aller anfallenden Katalysatoren) . 100 [%]

Dafür sind zwei Gründe maßgeblich. Erstens ist beim Recycling die Metallrückgewinnung immer unvollständig. Die Ausbeute liegt meistens zwischen 85 und 95%. Zweitens werden oft nur ein oder wenige Metalle zurückgewonnen, während die restlichen im Rückstand verbleiben. Die diesbezügliche Ausbeute ist dann gleich dem Anteil der recycelten Metalle zu der Gesamtmetallmenge. Aus diesen beiden Angaben kann man für jeden Katalysator eine Gesamtausbeute definieren:

Gesamtmetallausbeute für einen Katalysator Y =
(Ausbeute der recycelten Metalle x Anteil der recycelten Metalle) . 100 [%]

Die Gesamtmetallausbeute für den Katalysator Y kann auch als Quotient aus der zurückgewonnenen Metallmenge und dem Gesamtmetalleinsatz gebildet werden:

Gesamtmetallausbeute für den Katalysator Y =
(zurückgewonnene Metallmenge/ Gesamtmetalleinsatz) . 100 [%]

Die Gesamtmetallausbeute ist von einem Katalysator zum anderen sehr unterschiedlich. Für diese Untersuchung wird schätzungsweise ein Durchschnittswert von 80% festgelegt.

Bei den in den nachfolgenden Unterkapiteln angegebenen Katalysatoren kann es sich um Mehrkomponenten-Katalysatoren handeln. Mengenmäßig werden sie dann bei verschiedenen Katalysatormetallen berücksichtigt, so dass ihre Summe höher als der Gesamtverbrauch ist.

Die Genauigkeit der anfallenden verbrauchten Katalysatoren sowie der eingesetzten und der zurückgewonnenen Metallmengen liegt bei $\pm 25\%$.

8.4.2 Chrom-Katalysatoren

Chrom wird oft als Aktivkomponente für die Dehydrierungskatalysatoren alleine oder in Kombination mit anderen Metallen, wie z.B. Nickel, verwendet. Eine gängige Form ist Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3). Wichtige Beispiele zur Anwendung von Cr-Katalysatoren sind in Tabelle 39 dargestellt.

Tabelle 39: Wichtige Anwendungen von Cr-Katalysatoren

Anwendung/Prozess	Katalysator
Amine aus Nitroverbindungen	Cu-Cr
Butadien, 1,3- aus Butan	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
Butadien, 1,3- aus Buten	Cu-Cr
Dealkylierung von Toluol	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (Cr ₂ O ₃ :22%)
Fettalkohole	Cu-Chromat (Cr: ca. 30%)
Hexamethyldiamin	Ni-Cr
Isobuten aus Isobutan	Cr ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃
Methanisierung von CO und CO ₂	Ni- Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (Cr: ca. 27-33%)
Methanol aus Synthesegas	Zn- und Cr-Oxide
Styrol aus Ethylbenzol	Fe ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃ (Cr: 3-4%)
Synthesegas: CO-Hochtemperaturkonvertierung	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ /MgO (Cr: 7%)

Die größte Menge an Chrom wird für die Herstellung von Fettalkoholen verbraucht. Der Metallanteil bei den Cr-Katalysatoren liegt durchschnittlich bei ca. 10%. Die in Katalysatoren insgesamt eingesetzte Cr-Menge beläuft sich auf ca. 50 t/a. Das zurückgewonnene Metall ist sehr gering. Der Verbleib der Cr-Katalysatoren wird in Kap. 5.3.2 behandelt.

8.4.3 Cobalt-Katalysatoren

Die Katalysatorherstellung stellt bei Cobalt mit ca. 9% des Gesamtverbrauchs eine wichtige Anwendung dar [55]. Co-Katalysatoren werden überwiegend für Polymerisation, Hydrierung und Dehydrierung verwendet. Cobalt, meistens in Form von Co-Acetat mit einer niedrigen Metallkonzentration, ist das am meisten verwendete Nichtedelmetall in der homogenen Katalyse. Auch in der heterogenen Katalyse ist eine relativ geringe Co-Konzentration, meistens unter 5%, charakteristisch. Wichtige Beispiele zur Anwendung von Co-Katalysatoren werden in Tabelle 40 aufgeführt.

Tabelle 40: Wichtige Anwendungen von Co-Katalysatoren

Anwendung	Katalysator
Adipinsäure	Co-CO-N-Liganden (homogene Katalyse)
Butandiol aus Butyrdiol	Raney-Co
Butyraldehyd	HM(CO) ₄ (PPh ₃) ₃ (M = Co, Rh, Ru) (homogene Katalyse)
Cyclohexanon und Cyclohexanol aus Cyclohexan	Co-Acetat (homogene Katalyse)
Dimethylterephthalat	Co- + Mn- Salze (homogene Katalyse)
Entschwefelung von Erdgas (Umwandlung von Schwefelverbindungen in H ₂ S)	Co-Sulfid (ca. 2,5%)
Essigsäureanhydrid aus Acetaldehyd	Co-Acetat (homogene Katalyse)
Hydrocracking	Co-Ni
Hydrotreating von Benzin und Mitteldestillate	Co-Mo (3-5% Co)
Isophthalsäure aus m-Xylol	Co-Acetat (homogene Katalyse)
Phenol	Co-Salz (homogene Katalyse)
Synthesegas: CO-Konvertierung, partielle Oxidation z	Co-Mo-Sulfid
Terephthalsäure aus p-Xylol	Co-Mn-Acetat (homogene Katalyse)
Toluoldiamin aus Dinitrotoluol	Raney-Co

Die wichtigsten Co-Katalysatoren sind die Co-Mo-Hydrotreating-Katalysatoren, die teilweise einen Co-Gehalt 3-5% aufweisen. Ein ähnlicher Metallgehalt ist auch für die Hydrocracking-Katalysatoren üblich, die jedoch in viel kleineren Mengen anfallen. Die Gesamtmenge der beiden Katalysatoren liegt bei ca. 2.200 t/a mit einer Co-Menge von ca. 50 t/a. Berück-

sichtigt man auch andere Anwendungen, kommt man auf ca. 80 t/a. Das zurückgewonnene Metall wird auf 50 t/a geschätzt. Der Verbleib der Co-Katalysatoren wird in Kap. 5.3.3 behandelt.

8.4.4 Eisen-Katalysatoren

Eisen-Katalysatoren werden meistens für Dehydrierungs- und Oxidationsreaktionen verwendet. Wichtige Beispiele hierzu sind in Tabelle 41 dargestellt.

Tabelle 41: Wichtige Anwendungen von Fe-Katalysatoren

Anwendung	Katalysator
Ammoniak aus Synthesegas	Fe ₂ O ₃ (Fe: 72 - 78%)
Formaldehyd aus Methanol	Fe-Mo-Oxide (Fe: 12%)
Styrol aus Ethylbenzol	Fe ₃ O ₄ -Cr ₂ O ₃ (Fe: 66%)
Synthesegas: CO-Hochtemperaturkonvertierung	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ /MgO (Fe: 55%)

Mengenmäßig spielen die Katalysatoren für Ammoniak und Styrol eine wichtige Rolle. Formaldehyd wird zwar in großen Mengen hergestellt, es sind aber auch andere Katalysatoren gebräuchlich.

Fe-Katalysatoren werden oft im Hochofen recycelt. Ausnahme bilden Katalysatoren, die einen Metallgehalt unter 30% aufweisen, stark kontaminiert sind oder ungünstige Metallkombinationen aufweisen (siehe Kap. 5.3.3). Styrol- und CO-Konvertierungskatalysatoren werden nur teilweise recycelt, da das Chrom den Betrieb des Hochofens stören kann. Verbrauchte Katalysatoren mit einem Cr-Gehalt oberhalb von 10% werden kaum noch im Hochofen recycelt. Auch unterhalb dieser Grenzen werden die verbrauchten Katalysatoren nur teilweise verwertet.

Andere Fe-Katalysatoren, wie z.B. für die Herstellung von Ammoniak und Formaldehyd, werden dagegen recycelt. Insgesamt werden über 1.200 t/a Fe-Katalysatoren eingesetzt, von denen ca. 700 t/a recycelt werden. Der Durchschnittsmetallgehalt liegt bei über 50%. Damit liegt die Eisenmenge für die Katalysatorherstellung bei über 600 t/a, von der ca. 350 t/a zurückgewonnen werden. Hinderlich wirkt sich, trotz des hohen Metallgehalts, der niedrige Preis des Eisens und die hohe Cr-Konzentration in den Katalysatoren aus. Eisenherstellungsunternehmen können eventuell den Aufwand im Vergleich zum Nutzen als ungerechtfertigt groß ansehen. Der Verbleib der Fe-Katalysatoren wird in Kap. 5.3.4 behandelt.

8.4.5 Kupfer-Katalysatoren

Kupfer wird als Katalysator überwiegend für Oxidation, Isomerisierung und Hydrierung verwendet. Dabei sind die Kupferverbindungen Kupfer(II)-oxid (CuO) und Kupfer(II)-chlorid (CuCl₂) (überwiegend für Oxidationsprozesse) am meisten gebräuchlich. Cu-Katalysatoren sind auch in der homogenen Katalyse üblich. Die Mengen sind aber relativ klein. Wichtige Beispiele zur Anwendung von Cu-Katalysatoren sind in Tabelle 42 dargestellt.

Tabelle 42: Wichtige Anwendungen von Cu-Katalysatoren

Anwendung	Katalysator
Acetaldehyd	Cu(II)-Cl ₂ - + Pd(II)Cl ₂ -Lösung (homogene Katalyse)
Adipinsäure	Cu-Salze (homogene Katalyse)
Aminen aus Nitrilen	Raney-Cu
Butadien, 1,3- aus Buten	Cu-Cr
Butandiol, 1,4-	Cu-Acetylid/ Trägermaterial
Entschwefelung von Erdgas	Cu-Mo-Sulfide/ Al ₂ O ₃
Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid)	Cu-, + Co-Acetat (homogene Katalyse)
Ethylhexanol, 2-	CuO/Trägermaterial
Fetthärtung	Ni-Cu/Kieselgur
Gesättigte Fettalkohole aus Fettsäuren/Fettsäureestern	Cu-Chromat (ca. 35 - 39% Cu)
Methanol aus Synthesegas	Cu-Zn/Al ₂ O ₃
Methylethylketon	CuO/ ZnO
Phenol	Co-Salz (homogene Katalyse)
Phenol aus Benzeosäure	Cu
Synthesegas, CO-Niedertemperaturkonvertierung	CuO-ZnO/Al ₂ O ₃ (CuO: 33-58% und ZnO: 31-51%)
Vinylchlorid aus Ethen + Chlorwasserstoff + Sauerstoff über 1,2-Dichlorethan	CuCl ₂ /Al ₂ O ₃ (Cu: 4%)

Die Menge der Cu-Katalysatoren wird insgesamt auf 2.000 t/a geschätzt. Der größte Verbrauch fällt bei der Herstellung von Fettalkoholen mit knapp 1.000 t/a an. Der CuO-Anteil liegt zwischen 33-39%. Auch die Herstellung von 1,2-Dichlorethan spielt mit ca. 300 t/a eine wichtige Rolle. Jedoch ist hier der Metallgehalt relativ niedrig.

Cu-Katalysatoren werden oft recycelt. Ausnahme bilden die Katalysatoren mit einem kleinen Cu-Gehalt. Auch wirkt eine ungünstige Kombination mit anderen Metallen nachteilig auf das Recycling. Z.B. werden Cu-Katalysatoren von manchen Recyclingunternehmen nicht angenommen, wenn der Cr-Gehalt über 5% ist. In diesem Fall verzichtet man auf ein Recycling, oder ein anderes Recyclingverfahren wird ausgewählt, das eine Zuzahlung seitens des Katalysatoranwenders notwendig macht. Dies gilt für die Cu-Chromat-Katalysatoren, die in den meisten Fällen nicht recycelt werden. Der Verbrauch an Kupfer für die Herstellung von Katalysatoren liegt bei ca. 500 t/a. Davon werden ca. 200 t/a Kupfer zurückgewonnen. Der Verbleib der Cu-Katalysatoren wird in Kap. 5.3.5 behandelt.

8.4.6 Molybdän-Katalysatoren

Molybdän wird für die Hydrierung, Dehydrierung und Reduktion als Katalysator eingesetzt. Dabei stellt die Katalysatorherstellung mit ca. 8% eine wichtige Verwendung des Molybdäns dar [55]. Wichtige Beispiele zur Anwendung von Mo-Katalysatoren sind in Tabelle 43 dargestellt.

Tabelle 43: Wichtige Anwendungen von Mo-Katalysatoren

Anwendung	Katalysator
Acrylnitril aus Propen und Ammoniak	Bi-Molybdat
Acrylsäure	MoO ₃ /Trägermaterial
Entschwefelung von Erdgas	MoO ₃ /Al ₂ O ₃ (MoO ₃ 13-21%), NiO-MoO ₃ /Al ₂ O ₃ (MoO ₃ 18 %, NiO 3,5%) oder Cu-Mo-Sulfide/Al ₂ O ₃
Entstickung von Abgasen aus Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen und Chemieanlagen	MoO ₃ /TiO ₂ (5-10%)
Formaldehyd	Fe-Mo-Oxide (Mo: 55 %)
Hydrocracking	Ni-Mo-Sulfide
Hydrotreating	Mo-Co-Sulfide oder Mo-Ni-Sulfide (Mo: 13 - 15%)
Maleinsäureanhydrid durch Benzol-Oxidation	V ₂ O ₅ -MoO ₂ / Al ₂ O ₃
Propylenoxid	Mo-Verbindungen
Synthesegas (Partielle Oxidation), CO-Konvertierung	Co-Mo-Sulfid

Die größte Menge der Mo-Katalysatoren machen die Hydrotreating-Katalysatoren mit ca. 2.000 t/a aus, bei denen der Mo-Anteil im Durchschnitt bei 14% liegt. Für Westeuropa wird das Aufkommen auf 10.000 t/a geschätzt. An zweiter Stelle stehen die Hydrocracking-Katalysatoren mit ca. 200 t/a, die nur etwa zur Hälfte Molybdän enthalten. Das Molybdän wird zum größten Teil aus den Hydrotreating- und Hydrocracking-Katalysatoren zurückgewonnen. Bei pyrometallurgischen Verfahren verbleibt es bei manchen Verfahren in der Schlacke.

Die insgesamt in Katalysatoren eingesetzte Mo-Menge beläuft sich auf ca. 400 t/a. Das zurückgewonnene Metall wird auf weniger als 300 t/a geschätzt. Zum Vergleich sei hier erwähnt, dass in den USA im Jahre 1993 ca. 2.250 Tonnen Molybdän aus verbrauchten Katalysatoren zurückgewonnen wurden [53,S.246]. Der Verbleib der Mo-Katalysatoren wird in Kap. 5.3.6 behandelt.

8.4.7 Nickel-Katalysatoren

Nickel ist mengenmäßig der bedeutendste Katalysator und findet vor allem bei der Hydrierung, Dehydrierung und Isomerisierung Anwendung. Der Markt für die Hydrierungs- und Dehydrierungsprozesse wird durch die Ni-Katalysatoren beherrscht. Wichtige Beispiele zur Anwendung von Ni-Katalysatoren werden in Tabelle 44 zusammengestellt.

Tabelle 44: Wichtige Anwendungen von Ni-Katalysatoren

Anwendung	Katalysator
Alkohole aus Aldehyden	NiO/Trägermaterial
Adiponitril	Ni-Komplexe (homogene Katalyse)
Amine aus Alkoholen	Raney-Ni
Aromaten-Konvertierung in Benzin	Ni/ Al ₂ O ₃ und SiO ₂ (Ni: ca. 50%)
Butanol, n- (1-Butanol) aus Butyraldehyd	Raney-Ni
Cyclohexan aus Benzol	Raney-Ni oder Ni-NiO/Trägermaterial
Butandiol aus Butyrdiol	Raney-Ni
Cyclohexanol aus Phenol	Ni/Al ₂ O ₃
D-Sorbitol aus Dextrose	Raney-Ni
Ethylhexanol, 2-	NiO/Träger
Hexamethyldiamin aus Adiponitril	Ni-Cr oder Ni-Fe /Al ₂ O ₃ oder Raney-Ni
Hydrierung von Ölen und Fetten	Raney-Ni oder Ni-NiO/Trägermaterial
Hydrocracking	NiMo-Sulfide
Hydrofinishing	NiO-WO ₃ /Al ₂ O ₃ (NiO: 5%)
Hydrotreating	NiMo-Sulfide (Ni: 3-5%)
Methanisierung von CO und CO ₂	Ni/Al ₂ O ₃ (NiO: 20 - 45%)
Paraffine aus Olefinen	Ni/Al ₂ O ₃
Synthesegas (Primärreformer)	Ni/ Al ₂ O ₃ (NiO: 20 - 56%)
Synthesegas (Sekundärreformer)	Ni/ Al ₂ O ₃ (NiO ca. 5 - 20%)
TDI (Toluylendiisocyanat)	Raney-Ni
Toluoldiamin aus Dinitrotoluol	Raney-Ni

Durchschnittlich fallen ca. 9.000 t/a verbrauchte Ni-Katalysatoren in Deutschland an. Der größte Teil stammt aus der Fetthydrierung. Es kommen weitere Mengen an Katalysatoren mit Nickel als Zweit- oder Drittkomponente hinzu. Vor allem spielen dabei die Hydrotreating- und Hydrocracking-Katalysatoren mit einigen hundert t/a eine wichtige Rolle.

Ni-Katalysatoren mit einem Massenanteil von mehr als 10% Ni-Metall werden heute meistens recycelt. Sie machen den größten Teil der Ni-Katalysatoren aus, wie z.B. aus der Fetthärtung. Ni-haltige Hydrotreating-Katalysatoren werden meistens aufgearbeitet, da der Gesamtmetallgehalt, einschließlich Molybdän, bei ca. 18% liegt. Raney-Ni-Katalysatoren werden immer recycelt. Der Ni-Verbrauch für Katalysatoren wird für Deutschland auf 1.000 t/a geschätzt. Bei einem Gesamtverbrauch von ca. 111.000 t/a²⁶ liegt der Verbrauch im Katalysatorsektor bei weniger als 1%. Davon werden weniger als 700 t/a zurückgewonnen. Bei Trägerkatalysatoren wird das Trägermaterial oft im Straßenbau verwendet. Der Verbleib der Ni-Katalysatoren wird in Kap. 5.3.7 behandelt.

8.4.8 Vanadium-Katalysatoren

Die zweitwichtigste Verwendung für Vanadium, nach der Herstellung von Edelstählen, ist die Katalysatorherstellung. V-Katalysatoren werden überwiegend für selektive Oxidation in Form von Vanadumpentoxid (V₂O₅) eingesetzt. Wichtige Beispiele hierfür sind in Tabelle 45 aufgelistet.

²⁶ Quelle: International Nickel Study Group (<http://www.insg.org/curstats.htm> vom 3.11.2002)

Tabelle 45: Wichtige Anwendungen von V-Katalysatoren

Anwendung	Katalysator
Acrylnitril aus Propen und Ammoniak	V ₂ O ₅
Adipinsäure aus Cyclohexanon + Cyclohexanol	V-Salze (homogene Katalyse)
Benzeonitril aus Toluol + Ammoniak	V ₂ O ₅ -MoO ₃ /Al ₂ O ₃
Entstickung von Abgasen aus Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen und Chemieanlagen	V ₂ O ₅ /TiO ₂ (1% Metalloxid), V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ (5-10% Metalloxid)
Isophthalnitril aus m-Xylol + Ammoniak	V ₂ O ₅ -MoO ₃ /Al ₂ O ₃
Maleinsäureanhydrid aus Benzol	V ₂ O ₅ -MoO ₃ /Trägermaterial (30 – 70%)
Maleinsäureanhydrid aus n-Butan, Buten oder Benzol	V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ /Trägermaterial
Phthalnitril aus o-Xylol + Ammoniak	V ₂ O ₅ -Sb ₂ O ₅
Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol oder Naphthalin	V ₂ O ₅ /TiO ₂ V ₂ O ₅ -K ₂ S ₂ O ₇ /SiO ₂
Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid (Schwefelsäure)	V ₂ O ₅ auf Trägermaterial
Terephthalnitril aus p-Xylol + Ammoniak	V ₂ O ₅ -Sb ₂ O ₅

Die Menge der V-Katalysatoren wird auf ca. 4.000 t/a geschätzt. Sie stehen mengenmäßig an zweiter Stelle hinter den Ni-Katalysatoren. Die wichtigsten V-Katalysatoren sind die Entstickungskatalysatoren, die den Katalysatormarkt in diesem Segment dominieren, die Schwefelsäure-, die Maleinsäureanhydrid-, und die Phthalsäureanhydrid- Katalysatoren.

Verbrauchte V-Katalysatoren werden in vielen Fällen recycelt. Zu nennen sind die Katalysatoren aus der Herstellung von Phthalsäureanhydrid, die einen relativ hohen Metallgehalt und günstige Eigenschaften für das Recycling aufweisen [54].

Dagegen werden die verbrauchten Katalysatoren aus den Entstickungsprozessen wegen des geringen Metallgehalts und der Prozessverunreinigungen beseitigt. Auch die verbrauchten Katalysatoren aus der Schwefelsäure-Herstellung werden meistens nicht recycelt. Der Grund liegt in den großen Metallverlusten im Prozess. Der Metallgehalt liegt dann beim verbrauchten Katalysator nur noch bei 2 bis 3% im Vergleich zu 4 bis 9% V₂O₅ beim frischen Katalysator [10,S.16]. Der Katalysator erhält außerdem durch den Betrieb ungünstige Eigenschaften für das Recycling und hohe Anteile an Prozessverunreinigungen, wie z.B. As, Pb, P, Sb, Cu, Zn, Hg und Cd. Werte höher als 0,1% für diese Komponenten können ein Recycling sehr schwierig gestalten. Vor allem ist As unerwünscht. Für P wird ein Höchstwert von 0,5% angegeben [10,S.16]. Es wurden Verfahren für das Recycling von V-Katalysatoren aus der Schwefelsäure-Herstellung entwickelt bzw. für diesen Zweck angepasst (siehe z.B. [39]). Der geringe Metallgehalt verhindert jedoch ein wirtschaftliches Recycling, das heute nur bei höheren Beseitigungskosten erreicht werden kann. Wenn die V-Katalysatoren aus der Schwefelsäureproduktion beseitigt werden sollen, dann werden sie meistens in Glas oder Zement gegossen und dann deponiert, um das Auswaschen der Schwermetalle zu verhindern. Es wird auch darüber berichtet, dass sie mit Kalk neutralisiert und dann auf Sonderabfalldeponien verbracht werden.

Die eingesetzte Menge an Vanadium wird auf 300 t/a geschätzt, davon beanspruchen die Entstickungskatalysatoren den größten Anteil. Das zurückgewonnene Metall wird auf weniger als 120 t/a geschätzt. Der Verbleib der V-Katalysatoren wurde in Kap. 5.3.8 behandelt.

8.4.9 Wolfram-Katalysatoren

Wolfram wird meistens als W-Mo-Katalysator für die hydrierende Entschwefelung, vor allem von Erdöl, verwendet. Die Entstickungskatalysatoren stellen eine weitere wichtige Verwendung dar. Außerdem wird es für Dehydrierung, Isomerisierung, Polymerisation und

Hydratation eingesetzt. Wichtige Beispiele zur Anwendung von W-Katalysatoren sind in Tabelle 46 dargestellt.

Tabelle 46: Wichtige Anwendungen von W-Katalysatoren

Anwendung	Katalysator
Entstickung von Abgasen aus Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen und Chemieanlagen	V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ (5-10%)
Hydrocracking	Ni-W-Sulfide/ Al ₂ O ₃
Hydrofinishing	NiO-WO ₃ /Al ₂ O ₃ (WO ₃ : 22%)
Hydrotreating	Ni-W-Sulfide/ Al ₂ O ₃

Der Gesamtanfall an W-Katalysatoren liegt in Deutschland unter 1.000 t/a. Der Metallanteil in den W-Katalysatoren beträgt ca. 50 t/a. Der größte Teil davon sind Entstickungskatalysatoren, die nicht recycelt werden. Die Hydrotreating-Katalysatoren enthalten in Deutschland nur selten Wolfram. Die Hydrocracking-Katalysatoren basieren dagegen in den meisten Fällen auf Wolfram. Beide zuletzt genannten Katalysatoren werden nur dann recycelt, wenn der Metallgehalt über 13% liegt. Aus diesen Gründen ist das zurückgewonnene Metall relativ gering. Der Verbleib der V-Katalysatoren wird in Kap. 5.3.9 behandelt.

8.4.10 Zink-Katalysatoren

Zink-Katalysatoren bestehen meistens aus ZnO als Aktivkomponente, das für die Entschwefelung von Erdgas und schwefelhaltigen Abgasen in der chemischen Industrie und zur Herstellung von einigen Basis- und Industriechemikalien verwendet wird. Außerdem wird es in Kombination mit Kupferoxid für verschiedene Synthesen eingesetzt. Wichtige Beispiele hierzu sind in Tabelle 47 dargestellt.

Tabelle 47: Wichtige Anwendungen von Zn-Katalysatoren

Anwendung	Katalysator
Caprolactam aus Cyclohexan	ZnO
Cyclohexanon aus Cyclohexanol	ZnO (Alkali)
Entschwefelung	ZnO/Al ₂ O ₃
Gesättigte Fettalkohole aus Fettsäuren/Fettsäureestern	Cu-ZnO
Methanol aus Synthesegas	Zn-Cr-Oxide oder Cu-Zn-Oxide/Al ₂ O ₃
Methylethylketon aus sec.-Butanol	ZnO oder CuO/ ZnO
Synthesegas: CO-Niederdruckkonvertierung	CuO-ZnO/Al ₂ O ₃ (CuO: 33-39% und ZnO: 45-51%)

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 oft recycelt. Die Gesamtmenge der gemischten Katalysatoren liegt bei einigen hundert Tonnen pro Jahr und werden in Anlagen für das Recycling von Zn-Schrott mitverwertet. Die eingesetzte Metallmenge liegt bei ca. 150 t/a. Das zurückgewonnene Metall ist relativ gering. Der Verbleib der Zn-Katalysatoren wird in Kap. 5.3.10 behandelt.

8.4.11 Andere Nichtedelmetallkatalysatoren

Magnesium, Mangan, Quecksilber, Wismut und Zinn sind weitere wichtige Katalysatormetalle. Sie werden oft nicht recycelt. Zinn ist ein wertvolles Metall und wird recycelt, wenn die Rahmenbedingungen es erlauben, wie z.B. bei homogenen Katalysatoren und größeren Katalysatormengen. Quecksilber wird meistens aus Umweltschutzgründen zurückgewonnen.

Die anderen Katalysatoren fallen in kleinen Mengen an, so dass ein Recycling in den meisten Fällen nicht wirtschaftlich ist.

Die Seltenerdmetalle sind als Promotoren gebräuchlich. Lanthan hat die größte Bedeutung in dieser Metallgruppe und wird zur Dotierung von Zeolithen verwendet. Zum Beispiel können die Zeolithe für das katalytische Cracken bis zu 5% Seltenerdmetalle enthalten [90]. Cer wird auch in kleineren Mengen für die Dotierung von Katalysatoren eingesetzt. Jedoch werden diese Katalysatoren nicht recycelt (siehe Kap. 6.2). Auch werden Seltenerdmetalle zur α -Form des Aluminiumoxids zugegeben, das als Trägermaterial verwendet wird, um die Oberflächenaktivität oberhalb von 1.000 °C zu erhöhen. Von den Seltenerdmetallen wird nur Lanthan in einigen Fällen zurückgewonnen. Die Mengen sind jedoch gering im Vergleich zu den anderen Nichtedelmetallen. Der Verbleib der anderen Nichtedelmetallkatalysatoren wird in Kap. 5.3.11 behandelt.

8.4.12 Zusammenfassende Darstellung der Stoffflüsse der verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren

Die Stoffflüsse werden in diesem Unterkapitel zusammengefasst und in Tabelle 48 wiedergegeben. Dabei werden die geschätzten Metallmengen in den Katalysatoren und die zurückgewonnenen Mengen angegeben.

Tabelle 48: Durchschnittlicher Metallverbrauch in Nichtedelmetallkatalysatoren mit dem jeweils zurückgewonnenen Anteil

Nichtedelmetallkatalysator	Metallverbrauch in den Katalysatoren	Zurückgewonnene Menge
Chrom	ca. 50 t/a $\pm 25\%$	ca. 25 t/a $\pm 25\%$
Cobalt	ca. 80 t/a $\pm 25\%$	ca. 50 t/a $\pm 25\%$
Eisen	ca. 600 t/a $\pm 25\%$	ca. 350 t/a $\pm 25\%$
Kupfer	ca. 500 t/a $\pm 25\%$	ca. 200 t/a $\pm 25\%$
Molybdän	ca. 400 t/a $\pm 25\%$	ca. 300 t/a $\pm 25\%$
Nickel	ca. 1000 t/a $\pm 25\%$	ca. 700 t/a $\pm 25\%$
Vanadium	ca. 300 t/a $\pm 25\%$	ca. 120 t/a $\pm 25\%$
Wolfram	ca. 50 t/a $\pm 25\%$	Nur geringe Mengen
Zink	ca. 200 t/a $\pm 25\%$	Nur geringe Mengen
Andere Nichtedelmetalle	ca. 200 t/a $\pm 25\%$	Nur geringe Mengen
Summe	3.280 t/a	1.745 t/a

Damit kommt man auf eine durchschnittliche Metallrecyclingrate von ca. 50%. Legt man eine Gesamtmetallausbeute von 80% zugrunde, erhält man eine Katalysatorrecyclingrate von 62% (siehe hierzu Kap. 8.4.1).

Die Verteilung auf die verschiedenen Anwendungen ist ungleichmäßig. Katalysatoren in der Erdölverarbeitung haben eine höhere Katalysatorrecyclingrate von über 80%. Die Umweltprozesse, die durch die Entstickung von Großkraftwerken beherrscht werden, weisen eine sehr niedrige Recyclingrate von fast Null auf. Dagegen liegen die Katalysatoren der chemischen Industrie leicht über dem Durchschnitt. In Tabelle 49 werden die Nichtedelmetallkatalysatoren in Abhängigkeit von den einzelnen Anwendungsbereichen nach Gesamtmenge, Metallmenge und Recyclingrate differenziert.

Tabelle 49: Zusammenfassende Darstellung des Verbleibs der verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren

Land	Gesamtmenge [t/a]	Metallmenge [t/a]	Katalysatorrecyclingrate [%]
Erdölverarbeitung	ca. 2.200	ca. 400 $\pm 25\%$	über 80
Chemische Industrie	ca. 13.000	ca. 2.980 $\pm 25\%$	65 – 70
Umweltprozesse	ca. 6.000	ca. 200 $\pm 25\%$	sehr klein
Summe	21.200		55-70

Katalysatoren, die für das Recycling bestimmt sind, werden überwiegend in Deutschland verwertet. Ein Teil wird aber auch in anderen europäischen Ländern recycelt. Beispiele für solche Katalysatoren sind Edelmetall-, Hydrotreating- und V-Katalysatoren. Die verbrauchten Katalysatoren, die für die Beseitigung vorgesehen sind, verbleiben, von einigen Ausnahmen abgesehen, in Deutschland.

8.5 Stoffflüsse der verbrauchten Säure-Basen-Katalysatoren

Der Gesamtanfall von verbrauchten Säure-Basen-Katalysatoren liegt bei ca. 10.000 t/a. Die Zeolithe des katalytischen Crackens haben einen Verbrauch von ca. 8.500 t pro Jahr. Diese werden fast vollständig in Zementwerken verbrannt. Man schätzt, dass ca. 3.000 t/a in Deutschland und der Rest in anderen EU-Ländern verwertet werden. Der Verbleib der Säure-Basen-Katalysatoren wird in Kap. 6 behandelt.

In anderen Anwendungen liegt der Verbrauch an Zeolithen bei ca. 500 t/a. Der Verbrauch an weiteren Säure-Basen-Katalysatoren beträgt ca. 1.000 t/a. Beide letztgenannten Gruppen werden uneinheitlich verwertet und entsorgt. Eine Zusammenstellung des Verbrauchs und des Verbleibs von Säure-Basen-Katalysatoren in Deutschland wird in Tabelle 50 angegeben.

Tabelle 50: Verbrauch der Säure-Basen-Katalysatoren in Deutschland

Katalysator	Verbrauch [t/a]	Verbleib
Zeolithe für das katalytische Cracken	8.500	Verwertung in Zementwerken
Andere Zeolithe	500	Verwertung oder Beseitigung
Andere Säure Basen-Katalysatoren	1.000	Verwertung oder Beseitigung
Summe	10.000	

8.6 Fazit

Der Verbrauch an Katalysatoren wird zur besseren Veranschaulichung noch einmal in Tabelle 51 nach Katalysatorart zusammengefasst.

Tabelle 51: Katalysatorverbrauch nach Katalysatorart

Art des Katalysators	Katalysatorverbrauch[t/a]	Verbleib des verbrauchten Katalysators
Edelmetallkatalysatoren	Ca. 1.000	Metalle werden recycelt, Trägermaterial verwertet
Nichtedelmetallkatalysatoren	Ca. 21.000	Metalle werden partiell recycelt, Trägermaterial verwertet oder beseitigt
Zeolithe und andere Säure-Basen-Katalysatoren	Ca. 10.000	Zeolithe werden zum größten Teil in Zementwerken verbrannt. Andere Säure-Basen-Katalysatoren werden verwertet oder beseitigt
Andere Katalysatoren	Ca. 7.000	Kein einheitlicher Verbleib
Summe	Ca. 39.000	

Der Verbleib der verbrauchten Metallkatalysatoren wird differenziert nach Katalysatorart in Tabelle 52 dargestellt. Während die Edelmetallkatalysatoren fast vollständig recycelt werden, beträgt bei Nichtedelmetallkatalysatoren die Metallrecyclingrate ca. 50%. Auf den Katalysator bezogen beträgt sie schätzungsweise 62%. Dabei ist die Recyclingrate von einem Metall zum anderen, von einem Anwendungsbereich zum anderen und von einem Unternehmen zum anderen sehr unterschiedlich.

Tabelle 52: Zusammenfassende Darstellung des Verbleibs der verbrauchten Metallkatalysatoren bezogen auf das Metall

Katalysatorgruppe	Metallrecyclingrate [%]	Katalysatorrecyclingrate [%]
Edelmetallkatalysatoren	Ca. 96	Fast 100
Nichtedelmetallkatalysatoren	Ca. 50	Ca. 62

Die Säure-Basen-Katalysatoren werden generell nicht recycelt, dafür aber zum größten Teil verwertet. Der Verbleib dieser Katalysatoren wird in Tabelle 53 dargestellt.

Tabelle 53: Zusammenfassende Darstellung des Verbleibs der verbrauchten Säure-Basen-Katalysatoren

Katalysatorgruppe	Recyclingrate [%]	Verwertungsrate [%]	Beseitigungsrate [t/a]
Säure-Basen-Katalysatoren	0	Ca. 90	Ca. 10

In einer Gesamtdarstellung wird in Tabelle 54 der Verbleib der verbrauchten Katalysatoren, differenziert nach Anwendungsbereichen, angegeben.

Tabelle 54: Gesamtdarstellung der Katalysatoren, differenziert nach Anwendungsbereichen

Bereich	Teilbereich	Jahres- verbrauch [t/a]	Verbleib
Erdölverarbeitung Durchsatz = 117 Mio. t/a	Katalytisches Kracken	8.500	Verwertung in Zementwerken
	Hydrotreating mit Rückstand- hydrierung	2.000	Metallrückgewinnung, Verwer- tung von Trägermaterial
	Hydrocracking	200	Metallrückgewinnung, Verwer- tung von Trägermaterial
	Reformierung	300	Metallrückgewinnung, Verwer- tung von Trägermaterial
	Isomerisierung u.a.	150	Metallrückgewinnung, Verwer- tung von Trägermaterial
	Zwischensumme: Erdölver- arbeitung	11.150	
Chemische Industrie Produktion > 45 Mio. t/a	Anorganische chemische Industrie	2.000	Recyclingrate ca. 70%
	Organische chemische Industrie	14.000	Recyclingrate ca. 50%
	Zwischensumme: chemische Industrie	16.000	
Polymerisations industrie Produktion > ca. 5 Mio. t/a	Vor allem Polyolefine	2.000	Verbleib im Produkt
Umweltprozesse	Entstickungskatalysatoren für Großkraftwerke	5.500	Beseitigung bzw. Verwertung in den Kraftwerken
	Entstickungskatalysatoren für Müllverbrennungsanlagen, kleinere Verbrennungsanlagen, BHKW usw.	1.000	Beseitigung bzw. Verwertung
	Andere Umweltkatalysatoren	1.000	Beseitigung bzw. Verwertung
	Zwischensumme: Umwelt- katalysatoren	7.500	

Den Stand des Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren kann man folgendermaßen beschreiben:

- Cr-Katalysatoren werden kaum recycelt.
- Co-Katalysatoren werden auch für kleine Konzentrationen recycelt (Recyclingrate: im oberen Bereich).
- Cu-Katalysatoren werden nur teilweise recycelt (Recyclingrate: im mittleren Bereich).
- Cu-Cr-Katalysatoren werden in vielen Fällen wegen der schwierigen Trennung nicht recycelt (Recyclingrate: im unteren Bereich).
- Fe-Katalysatoren werden bei hohen Metallgehalten oft recycelt (Recyclingrate: im mittleren Bereich).
- Mo-Katalysatoren werden oft recycelt (Recyclingrate: im oberen Bereich).
- Ni-Katalysatoren werden überwiegend recycelt (Recyclingrate: im oberen Bereich).
- V-Katalysatoren werden nur teilweise recycelt (Recyclingrate: im mittleren Bereich).
- W-Katalysatoren werden nur teilweise recycelt (Recyclingrate: im unteren Bereich).
- Zn-Katalysatoren werden nur teilweise recycelt (Recyclingrate: im unteren Bereich).

9. Einflussfaktoren auf den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren

In diesem Kapitel werden die Einflussfaktoren auf den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren erörtert. Es gibt rechtliche, technische und wirtschaftliche Einflussfaktoren.

9.1 Rechtliche Einflussfaktoren

9.1.1 Einführung

Verbrauchte Katalysatoren sind Abfälle, für die die rechtlichen Regelungen zum Umgang mit Abfällen gelten. Diese werden im Folgenden behandelt. Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG), die Abfallrahmenrichtlinie und die Richtlinie 96/61/EG gehören zu den übergeordneten rechtlichen Regelungen und werden in Kap. 9.1.2 bzw. in Kap. 9.1.3 besprochen. Weitere spezifischen Abfallregelungen sind Gegenstand von Kap. 9.1.4 bis Kap. 9.1.7.

9.1.2 Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz

Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) stellt eine Handlungshierarchie für den Umgang mit Abfällen und Reststoffen auf: Vermeidung, Verwertung und Beseitigung. Dies gilt auch für die Handhabung 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 Beseitigungskosten übersteigen.

Nach dem KrW-/AbfG liegt die Verantwortung für die Entsorgung (Verwertung oder Beseitigung) der verbrauchten Katalysatoren bei dem Katalysatoranwender (Abfallerzeuger) (§16 und §22 des KrW-/AbfG). Er kann zwar einen Dritten, der über entsprechende Kompetenz verfügt (Entsorgungsunternehmen), damit beauftragen, seine Produktverantwortung bleibt aber davon unberührt. Der Katalysatoranwender ist auch für die Einhaltung der Handlungshierarchie verantwortlich und kann seine diesbezügliche Verantwortung nicht an ein Entsorgungsunternehmen abgeben.

Die verbrauchten Katalysatoren, wie bei anderen Abfällen auch, werden nach Art der Entsorgung, unterteilt in:

- Abfälle zur Verwertung (AzV) und
- Abfälle zur Beseitigung (AzB).

Maßgeblich für die Unterscheidung ist die Eigenschaft des Abfalls und das Behandlungsverfahren in der Entsorgungsanlage (siehe Anhang II B KrW-/AbfG bzw. Anhang II A KrW-/AbfG). Im Anhang II B des KrW-/AbfG und in der Richtlinie 75/442/EWG sind drei Verwertungsverfahren genannt, die für verbrauchte Katalysatoren relevant sind (siehe auch AbfVerbrG):

- R 4: Verwertung/Rückgewinnung von Metallen und Metallverbindungen
- R 8: Wiedergewinnung von Katalysatorenbestandteilen
- R 13: Ansammlung von Abfällen, um sie einem der unter R 1 bis R 12 aufgeführten Verfahren zu unterziehen (ausgenommen zeitweilige Lagerung - bis zum Einsammeln - auf dem Gelände der Entstehung der Abfälle)

9.1.3 Richtlinie 96/61/EG

Eine weitere Grundlage für die Kreislaufführung von Katalysatoren bildet die Richtlinie 96/61/EG vom 24. September 1996 zur integrierten Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung. Sie verlangt eine ganzheitliche Betrachtungsweise, um das Verlagern von Umweltbelastungen von einem Medium ins andere zu vermeiden. Diese Richtlinie gilt auch insofern für verbrauchte Katalysatoren, als die Verwertung von Katalysatoren mit Emissionen, belasteten Abwässern und Rückständen verbunden sein kann. Bei einer Anwendung dieser Richtlinie ist ein Vergleich der verschiedenen Entsorgungswege notwendig. Ein bilanzieller Vergleich der alternativen Verfahren ist gegebenenfalls aufzustellen. Damit muss jeder einzelne Fall für sich überprüft werden.

9.1.4 Rechtliche Regelungen für die Klassifikation von verbrauchten Katalysatoren

Der LAGA-Abfallkatalog aus dem Jahre 1980 ordnete jeder Abfallart eine fünfstellige Schlüsselnummer zu. Verbrauchte Katalysatoren wurden danach mit der Nummer 59507 aufgeführt und nach der TA Abfall vom 12. März 1991 als besonders überwachungsbedürftig eingestuft. Nach §41 des KrW-/AbfG 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“. Im allgemeinen Sprachgebrauch werden besonders überwachungsbedürftige Abfälle auch als „Sonderabfälle“ bezeichnet.

Der LAGA-Abfallkatalog blieb bis zum 31. Dezember 1998 in Deutschland gültig und wurde durch den europäischen Abfallkatalog (EAK-Abfallkatalog) für die Kennzeichnung von Abfällen zur Beseitigung oder zur Verwertung abgelöst, der mit Hilfe von sechsstelligen Abfallschlüsseln eine differenziertere Klassifikation der verbrauchten Katalysatoren ermöglicht (hierfür siehe EAK-Verordnung und BestbÜAbfV). Dieser ist herkunftsorientiert und unterscheidet sich wesentlich von dem LAGA-Abfallkatalog. Nach dem EAK-Abfallkatalog wird ein Teil der verbrauchten Katalysatoren als nicht-überwachungsbedürftig, ein weiterer Teil als überwachungsbedürftig und ein dritter Teil als besonders überwachungsbedürftig eingestuft. Zur ersten Gruppe gehören die edelmetallhaltigen Katalysatoren, während ein Großteil der anderen verbrauchten Katalysatoren der zweiten Gruppe zugeordnet werden. Die verbrauchten Katalysatoren der dritten Gruppe enthalten gefährliche Stoffe oder sind mit ihnen im wesentlichen Maße kontaminiert. Zur Festlegung der gefährlichen Stoffe müssen also die Verbindungen in den verbrauchten Katalysatoren näher betrachtet werden.

Die bis zum 31.12.2001 gültige Version des europäischen Abfallkatalogs wird in Bezug auf die verbrauchten Katalysatoren in Tabelle 55 aufgeführt, da sie bis zu diesem Datum als Grundlage für Statistiken und Untersuchungen galt, die in dieser Studie zitiert werden.

Tabelle 55: EAK-Abfallkatalog für Katalysatoren vom 10. September 1996 , gültig bis zum 31.12.2001

EAK-Abfall-schlüssel	Abfallbezeichnung (Abfallarten einschließlich Eigenschaften und Inhaltsstoffe) und Klassifizierung²⁷
050301	<i>Verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig (verbrauchte Katalysatoren)</i>
050302	<i>Andere verbrauchte Katalysatoren (verbrauchte Katalysatoren)</i>
061201	<i>Verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig (Abfälle aus Herstellung, Anwendung und Regeneration von Katalysatoren)</i>
061202	<i>Andere verbrauchte Katalysatoren (Abfälle aus Herstellung, Anwendung und Regeneration von Katalysatoren)</i>
070105	<i>Verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig (Abfälle aus Herstellung, Vertrieb und Anwendung organischer Grundchemikalien)</i>
070106	<i>Andere verbrauchte Katalysatoren (Abfälle aus Herstellung, Vertrieb und Anwendung organischer Grundchemikalien)</i>
070205	<i>Verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig (Abfälle aus Herstellung, Vertrieb und Anwendung von Kunststoffen und Kunstfasern)</i>
070206	<i>Andere verbrauchte Katalysatoren (Abfälle aus der Herstellung, Vertrieb und Anwendung von Kunststoffen und Kunstfasern)</i>
070305	<i>Verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig (Abfälle aus Herstellung, Vertrieb und Anwendung von organischen Farbstoffen und Pigmenten)</i>
070306	<i>Andere verbrauchte Katalysatoren (Abfälle aus Herstellung, Vertrieb und Anwendung von organischen Farbstoffen und Pigmenten)</i>
070405	<i>Verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig (Abfälle aus Herstellung, Vertrieb und Anwendung von organischen Pestiziden (außer 020105))</i>
070406	<i>Andere verbrauchte Katalysatoren (Abfälle aus Herstellung, Vertrieb und Anwendung von organischen Pestiziden (außer 020105))</i>
070505	<i>Verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig (Abfälle aus Herstellung, Zubereitung, Vertrieb und Anwendung von Pharmazeutika)</i>
070506	<i>Verbrauchte Katalysatoren (Abfälle aus Herstellung, Zubereitung, Vertrieb und Anwendung von Pharmazeutika)</i>
070605	<i>Verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig (Abfälle aus Herstellung, Vertrieb, Anwendung von Fetten, Schmiermitteln, Seifen usw.)</i>
070606	<i>Andere verbrauchte Katalysatoren (Abfälle aus Herstellung, Vertrieb, Anwendung von Fetten, Schmiermitteln, Seifen usw.)</i>
070705	<i>Verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig (Abfälle aus Herstellung und Anwendung von Feinchemikalien und Chemikalien, anderswo nicht genannt)</i>
070706	<i>Andere verbrauchte Katalysatoren (Abfälle aus Herstellung und Anwendung von Feinchemikalien und Chemikalien, anderswo nicht genannt)</i>
100110	<i>Verbrauchte Katalysatoren, z.B. aus der NO_x-Entfernung (Abfälle aus Kraftwerken und anderen Verbrennungsanlagen (außer 190000))</i>
190109	<i>Verbrauchte Katalysatoren, z.B. aus der NO_x-Wäsche (Abfälle aus der Verbrennung oder Pyrolyse von Siedlungs- und ähnlichen Abfällen)</i>

Zum 1. Januar 2002 ist die Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnis-Verordnung-AVV) in Kraft getreten. Mit dieser Artikelverordnung wurde unter anderem das Europäische Abfallverzeichniss (Entscheidung 2000/532/EG) in das deutsche Recht überführt und die Änderung der Bestimmungsverordnung überwachungsbedürftiger Abfälle zur Verwertung geändert. Die verbrauchten Katalysatoren, die in der Verordnung als „gebrauchte Katalysatoren“ bezeichnet werden, werden nach stoffspezifischen Merkmalen

²⁷ Die kursiv markierten Katalysatorarten sind nicht-überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung (Überwachungsbedürftigkeit bei Beseitigung bleibt bestehen !). Die restlichen sind überwachungsbedürftige Abfälle zur Beseitigung und zur Verwertung.

unter der Gruppe 1608 zusammengefasst, die, wie in Tabelle 56 dargestellt, weiter differenziert wird.

Tabelle 56: Abfallkatalog für Katalysatoren nach dem neuen “Europäischen Abfallverzeichnis“ gültig ab 1. Januar 2002

EAK-Abfall-schlüssel²⁸	Abfallbezeichnung (Abfallarten einschließlich Eigenschaften und Inhaltsstoffe) und Klassifizierung
1608	Gebrauchte Katalysatoren
160801	Gebrauchte Katalysatoren, die Gold, Silber, Rhenium, Rhodium, Palladium, Iridium oder Platin enthalten (außer 160807)
160802*	Gebrauchte Katalysatoren, die gefährliche Übergangsmetalle (3) oder deren Verbindungen enthalten (besonders überwachungsbedürftige Abfälle)
160803	Gebrauchte Katalysatoren, die Übergangsmetalle oder deren Verbindungen enthalten, anders nicht genannt
160804	Gebrauchte Katalysatoren von Crackprozessen (außer 160807) (gemeint sind Katalysatoren aus dem katalytischen Kracken)
160805*	Gebrauchte Katalysatoren, die Phosphorsäure enthalten (besonders überwachungsbedürftige Abfälle)
160806*	Gebrauchte Flüssigkeiten, die als Katalysatoren verwendet wurden (besonders überwachungsbedürftige Abfälle)
160807*	Gebrauchte Katalysatoren, die durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind (besonders überwachungsbedürftige Abfälle)

Die Abfallschlüssel 160802, 160805, 160806 und 160807 werden als besonders überwachungsbedürftige Abfälle klassifiziert und mit einem Sternchen versehen. Übergangsmetalle nach Abfallschlüssel 160802 im Sinne dieses Eintrages sind: Sc, V, Mn, Co, Cu, Y, Nb, Hf, W, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Zr, Mo und Ta. Diese Metalle und ihre Verbindungen werden als gefährlich betrachtet, wenn sie als gefährliche Stoffe eingestuft wurden. Somit entscheidet die Einstufung der in den verbrauchten Katalysatoren enthaltenen Metalle und Metallverbindungen darüber, ob die verbrauchten Katalysatoren als besonders überwachungsbedürftig gelten.

Dabei lehnt sich die Einstufung von gefährlichen Abfällen im Europäischen Abfallverzeichnis stark an die Einstufung von Stoffen und Zubereitungen nach dem Chemikalienrecht an [125]. Jeder Abfall wird als gefährlich eingestuft, wenn er gemäß der EG-GefStoffRL als gefährlicher Stoff oder als gefährliche Zubereitung klassifiziert wird.

Beispiele für katalysatorrelevante Merkmale von gefährlichen Stoffen werden im Folgenden aufgelistet (siehe Abfallverzeichnis-Verordnung, zur Bedeutung der R-Nummer und der Kategorien siehe 91/689/EWG Anhang III):

- Flammpunkt $\leq 55\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- Gesamtkonzentration von $\geq 0,1\%$ an einem oder mehreren als sehr giftig eingestuften Stoffen,
- Gesamtkonzentration von $\geq 3\%$ an einem oder mehreren als giftig eingestuften Stoffen,
- Gesamtkonzentration von $\geq 25\%$ an einem oder mehreren als gesundheitsschädlich eingestuften Stoffen,
- Gesamtkonzentration von $\geq 1\%$ an einem oder mehreren nach R35 als ätzend eingestuften Stoffen,
- Gesamtkonzentration von $\geq 5\%$ an einem oder mehreren nach R34 als ätzend eingestuften Stoffen,

²⁸ Mit Sternchen versehen bedeutet besonders überwachungsbedürftig.

- Gesamtkonzentration von $\geq 10\%$ an einem oder mehreren nach R41 als reizend eingestuften Stoffen,
- Gesamtkonzentration von $\geq 20\%$ an einem oder mehreren nach R36, R37, R38 als reizend eingestuften Stoffen,
- Konzentration von $\geq 0,1\%$ an einem als krebserzeugend bekannten Stoff der Kategorie 1 oder 2,
- Konzentration von $\geq 1\%$ an einem als krebserzeugend bekannten Stoff der Kategorie 3,
- Konzentration von $\geq 0,5\%$ an einem nach R60 oder R61 als fortpflanzungsgefährdend eingestuften Stoff der Kategorie 1 oder 2,
- Konzentration von $\geq 5\%$ an einem nach R62 oder R63 als fortpflanzungsgefährdend eingestuften Stoff der Kategorie 3,
- Konzentration von $\geq 0,1\%$ an einem nach R46 als erbgutverändernd eingestuften Stoff der Kategorie 1 oder 2,
- Konzentration von $\geq 1\%$ an einem nach R40 als erbgutverändernd eingestuften Stoff der Kategorie 3
- Eine oder mehrere Komponenten, die als sehr toxisch klassifiziert sind, mit einer Gesamtkonzentration $\geq 0,1\%$
- Eine oder mehrere Komponenten, die als toxisch klassifiziert sind, mit einer Gesamtkonzentration $\geq 3\%$.

Keine Grenzwerte liegen bisher in Artikel 2 für die Gefährlichkeitskriterien H1, H2, H9 sowie H12 bis H14 vor. Die Abfälle werden lediglich dann als gefährlich eingestuft, wenn die Konzentrationen der Stoffe so hoch liegen, dass der Abfall mindestens eine der in Anhang III der EG-GefAbfRL genannten Gefährlichkeitskriterien aufweist. (siehe Artikel 2 der „Entscheidung 2000/532/EG der Kommission vom 3. Mai 2000“, weiteres zu diesem Thema siehe [19], [125]).

Verbrauchte Katalysatoren, die als überwachungsbedürftig eingestuft sind, bedürfen keines besonderen Kontrollverfahrens. Werden sie dagegen als besonders überwachungsbedürftig klassifiziert, gilt nach KrW-/AbfG § 46 ein obligatorisches Nachweisverfahren über die Verwertung für folgende Stellen:

1. den Betreiber einer Anlage, in der die verbrauchten Katalysatoren zur Verwertung anfallen,
2. jeden, der die verbrauchten Katalysatoren zur Verwertung einsammelt oder befördert,
3. den Betreiber einer Anlage, in der die verbrauchten Katalysatoren verwertet werden, sowie
4. den Betreiber einer Anlage im Sinne des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, in der die verbrauchten Katalysatoren mitverwertet werden.

Für die Einstufung des verbrauchten Katalysatoren ist jedoch grundsätzlich der Katalysatoranwender (Abfallerzeuger) zuständig und verantwortlich. Das Nachweisverfahren ermöglicht dann die Erfassung der gesamten Verwendung-Verwertungs-Kette für verbrauchte Katalysatoren.

Das Nachweisverfahren für besonders überwachungsbedürftige Abfälle besteht gemäß der Nachweisverordnung aus der verantwortlichen Erklärung des Abfallerzeugers, in der die Eigenschaften des Abfalls detailliert beschrieben werden und die Inhaltsstoffe in einer Deklarationsanalyse chemisch-analytisch angegeben werden, der Annahmeerklärung des Abfallsorgers, in der dieser die Zulässigkeit und Bereitschaft zur Abfallübernahme erklärt, und der Bestätigung durch die zuständige Behörde, die den Entsorgungsweg als schadlos bzw. gemeinwohlverträglich und ordnungsgemäß bescheinigt. Sofern die zuständige Behörde

innerhalb von 30 Tagen keine Entscheidung trifft, gilt die Bestätigung als fiktiv erteilt (siehe § 3 der NachwV).

Für besonders überwachungsbedürftige Abfälle mit Mengen < 20 Tonnen pro Jahr und Abfallschlüssel kann die Entsorgung mittels Sammelentsorgungsnachweis (SN) erfolgen (Kleinstmengenregelung) (Anlage 2 Nr. 1 NachwV). Diese Regelung ist für mittelständische Unternehmen, vor allem für Hersteller von Feinchemikalien und Spezialitäten, interessant.

9.1.5 Rechtliche Regelungen für die grenzüberschreitende Verbringung von verbrauchten Katalysatoren

Die Verbringung von Abfällen in der EU, in die EU und aus der EU wird durch die EG-Verordnung 259/93 und durch ihre Änderungen geregelt. Sie gilt auch für verbrauchte Katalysatoren und legt diesbezüglich die Regelungen des grenzüberschreitenden Transports fest. Sie unterscheidet ebenfalls zwischen Abfällen für die Verwertung und Abfällen für die Beseitigung, die unterschiedlichen Regelungen unterliegen (siehe auch Kap. 9.1.4).

Die Verordnung legt das Baseler Übereinkommen vom 22.3.1989 und die im Beschluss des OECD-Rates vorgesehenen Abfalllisten zugleich zugrunde. Das Baseler Übereinkommen regelt die grenzüberschreitende Verbringung von gefährlichen Abfällen und ist inzwischen von 152 Staaten ratifiziert worden. Dazu gehören alle EU-Staaten. Danach werden Genehmigungen von allen betroffenen Ländern für den Transport und die Verbringung benötigt. Lehnt das importierende Land die Annahme der Abfälle ab, muss das exportierende Land sie zurücknehmen. Eine grenzüberschreitende Verbringung von Abfällen ist nur zwischen Unterzeichnern des Baseler Übereinkommens bzw. OECD-Mitgliedern zulässig, wenn diesbezüglich keine bilateralen Vereinbarungen vorhanden sind.

Der Beschluss des OECD-Rates Nr. C(92)39 vom 30.3.1992 unterteilt die Abfälle, die für Verwertungszwecke grenzüberschreitend transportiert werden sollen, in drei Kategorien grün, gelb und rot. Die Überwachungspraxis richtet sich nach dieser Differenzierung.

Die grüne Liste enthält Abfälle, die keiner abfallrechtlichen Überwachung (keinem Notifizierungsverfahren) unterliegen. Von den in der grünen Liste enthaltenen Abfällen darf keine Gefahr für die Umwelt ausgehen. Damit werden Abfälle aus der grünen Liste weitgehend wie Waren behandelt. Die gelbe Liste enthält Abfälle, die Gefahrstoffe enthalten oder Eigenschaften von Gefahrstoffen aufweisen. Sie bedürfen eines Notifizierungsverfahrens. Die rote Liste enthält Abfälle, die die gleichen Eigenschaften wie die der gelben Liste aufweisen, die jedoch ein spezielles Notifizierungsverfahren benötigen.

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. Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, W, Zn, und schließlich die Seltenerdmetalle, vor allem La (GC 060) (Anhang II der Verordnung (EWG) Nr. 259/93) (vgl. auch [107], [12]).

Alle Katalysatoren, „die nicht in der grünen Liste aufgeführt sind“, gehören zur gelben Liste mit der Nr. AB 080 (Anhang III der Verordnung (EWG) Nr. 259/93). Dies sind verbrauchte Katalysatoren, „die mit organischen Stoffen und Schwermetallen (z.B. Cd und Hg) kontaminiert sind“. Einzelne verbrauchte Katalysatoren können auch der roten Liste zugeordnet werden, wenn sie als besonders gefährlich eingestuft werden. Hier ist aber zu beachten, dass die im Zusammenhang mit der grünen Liste genannten Metalle nur dann als solche ein-

gestuft werden, wenn sie nicht als gefährliche Verbindungen vorliegen und ohne Dispersionsrisiko sind. D.h., Abfälle in Form von Pulver, Schlamm oder Staub sowie gefährliche Abfälle in flüssiger Form werden der gelben oder roten Liste zugeordnet [64,S.10].

Die hier dargestellte Einstufung unterscheidet sich von der Klassifikation nach dem KrW-/AbfG dadurch, dass die letztere von der Stoffeigenschaft ausgeht, während die Klassifikation nach dem Beschluss des OECD-Rates eine Risikobetrachtung im Zusammenhang mit der grenzüberschreitenden Verbringungen in den Vordergrund stellt. Eine Analogie ist daher nur bedingt herstellbar. Abfälle aus der grünen Liste sind nicht immer nicht-gefährlich, während gefährliche Abfälle in bestimmten Fällen als grün eingestuft werden können.

Die Klassifikation von verbrauchten Katalysatoren für die grenzüberschreitende Verbringung wird dadurch verkompliziert, dass Unternehmen und Behörden aus verschiedenen Ländern involviert sind.

Um dennoch zu einer Zuordnung zu kommen, werden im Folgenden die EAK-Abfallschlüssel für verbrauchte Katalysatoren mit denen aus der OECD- und Baseler Listen verglichen (Tabelle 57).

Tabelle 57: Interpretation der Spiegeleinträge des EAV mit Zuordnung zu Positionen der OECD-Listen (grün, gelb, rot), sowie der Baseler Listen (Liste A und B) [126]

EAK-Abfallschlüssel	Bezeichnung	Ergänzende Zuordnungshinweise zu den Vorgaben aus Anlage 2, 2a und 3
16 08	Gebrauchte Katalysatoren	
16 08 01	Gebrauchte Katalysatoren, die Gold, Silber, Rhenium, Rhodium, Palladium, Iridium oder Platin enthalten (außer 16 08 07) ²⁹	16 08 01 entspricht dem OECD-Schlüssel GC 060 oder dem Basel-Schlüssel B 1130 bü, wenn Katalysatoren mit halogenierten oder entzündlichen Lösemitteln beladen sind oder das Metall pyrophore Eigenschaften aufweist (OECD AB 080, Basel A 2030)
16 08 07*	Gebrauchte Katalysatoren, die durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind	
16 08 02*	Gebrauchte Katalysatoren, die gefährliche Übergangsmetalle oder deren Verbindungen enthalten	16 08 03 entspricht dem OECD-Schlüssel GC 060 oder dem Basel-Schlüssel B 1120 bü, wenn die enthaltenen Übergangsmetalle oder ihre Verbindungen als gefährliche Stoffe eingestuft sind, oder die Katalysatoren mit halogenierten oder entzündlichen Lösemitteln beladen sind (OECD AB 080, Basel A 2030).
16 08 03	Gebrauchte Katalysatoren, die Übergangsmetalle oder deren Verbindungen enthalten, anderswo nicht genannt	
16 08 04	Gebrauchte Katalysatoren von Crackprozessen (außer 16 08 07)	16 08 04 entspricht dem OECD-Schlüssel GC 050 oder dem Basel-Schlüssel B 1130;
16 08 07*	Gebrauchte Katalysatoren, die durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind	bü wenn Katalysatoren mit halogenierten oder entzündlichen Lösemitteln beladen sind (OECD AB 080, Basel A 2030)

Wie oben erläutert, dürfen Abfälle der grünen Liste grundsätzlich ohne förmliches Notifizierungsverfahren verbracht werden. Abfälle aus der gelben oder roten Liste unterliegen dagegen einem Notifizierungsverfahren. Antragsberechtigt sind:

- Abfallerzeuger,
wenn dies nicht möglich ist,
- ein von einem Mitgliedstaat zugelassener Einsammler oder

²⁹ Automobilkatalysatoren werden heute als besonders überwachungsbedürftig eingestuft.

- eingetragener oder zugelassener Händler oder Makler der Abfallerzeuger.

Für das Notifizierungsverfahren sind folgende Unterlagen bei den zuständigen Behörden einzureichen:

- a) Ausgefüllte Antragsformulare: Diese sind in der Sprache des Versandlandes anzufertigen und enthalten die OECD-Code-Nummer, den Namen des Abfallerzeugers, die Beschreibung des Abfalls, mit Stoffanalyseangaben und Verpackungsart, den Namen des Empfängers und das Verwertungsverfahren.
- b) Verwertungsvertrag zwischen den miteinander korrespondierenden Firmen: Zwischen der notifizierenden Person und dem Empfänger ist ein Vertrag abzuschließen, der den Voraussetzungen der Abfallverbringungsverordnung, EG-259/93/EWG, genügen muss.
- c) Transportwegbeschreibung, Liste über KFZ-Kennzeichen: Diese sollen eine Kontrolle der Stoffflüsse vom Abfallverursacher zum Empfänger gewährleisten.
- d) Bürgschaft: Eine Bürgschaft muss die Kosten für den Rücktransport bzw. eine Alternativverwertung decken.
- e) Zusatzinformationen: Diese stehen vor allem im Zusammenhang mit dem Verwertungsverfahren. Dazu gehören die Lizenz zur Betreibung der Anlagen, ein Fließbild des Prozesses, die Art der Beseitigung der Rückstände, die Menge der verwerteten Stoffe im Verhältnis zum Rückstand und der geschätzte Wert des verwerteten Materials.

Der Transport kann bei verbrauchten Katalysatoren aus der gelben Liste nur dann erfolgen, wenn innerhalb von 30 Tagen kein Widerspruch der zuständigen Behörden vorliegt. Dagegen müssen bei verbrauchten Katalysatoren aus der roten Liste schriftliche Einwilligungen von allen betroffenen Behörden vorliegen. Außerdem ist eine Anmeldung des Transportes für Abfälle aus der roten Liste notwendig.

Damit ist eine Zuordnung von verbrauchten Katalysatoren zur grünen oder gelben bzw. roten Liste mit großen Konsequenzen für alle Akteure verbunden, da für den Transport von Abfällen aus der gelben und roten Liste wesentlich aufwändigere Prozeduren durchlaufen werden müssen. Außerdem muss eine Bankgarantie oder eine Kautions hinterlegt werden (siehe oben).

Bei Abfällen zur Beseitigung hat grundsätzlich die Beseitigung im Inland Vorrang (§ 10 Abs. 3 KrW-/AbfG) vor der Beseitigung im Ausland. Sofern eine Beseitigung von Abfällen im Ausland entsprechend den Bestimmungen des AbfVerbrG zulässig ist, hat die Beseitigung in einem Mitgliedstaat der Europäischen Union grundsätzlich Vorrang vor der Beseitigung in einem anderen Staat (allerdings kommen hierfür aufgrund des Exportverbotes der EG-AbfVerbrV nur noch EFTA-Staaten die Basel-Vertragspartei sind in Frage). Werden Katalysatoren zur Beseitigung ins Ausland verbracht, so bedarf dies auf jeden Fall eines Notifizierungsverfahrens. Außerdem benötigen alle Abfälle zur Beseitigung und besonders überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung eine Transportgenehmigung.

Die rechtlichen Regelungen für die grenzüberschreitende Verbringung von verbrauchten Katalysatoren werden in Abbildung 5 veranschaulicht (weiteres zu diesem Thema“ siehe [124]).

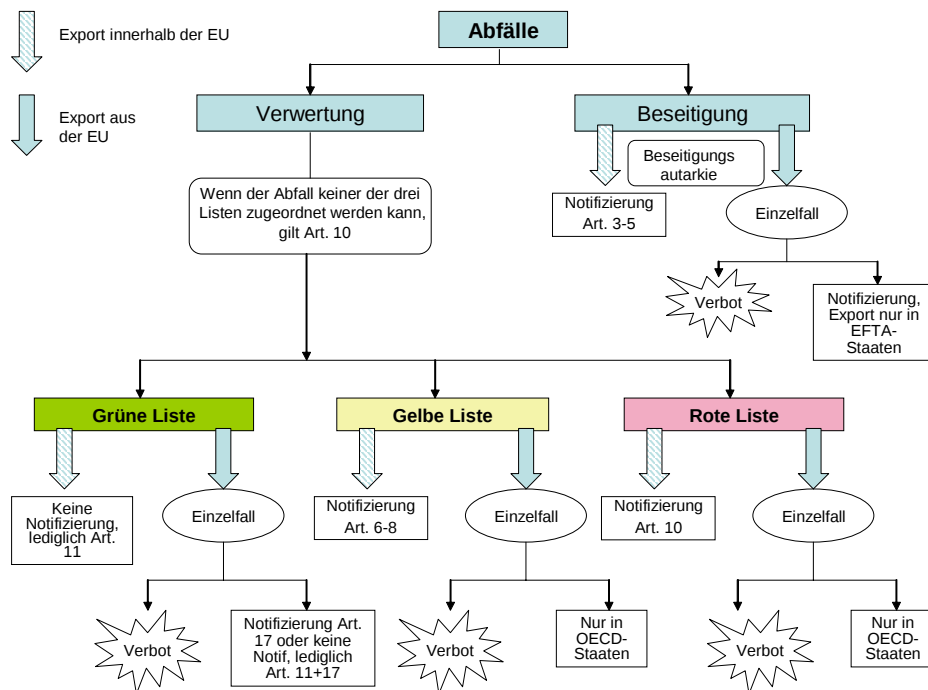


Abbildung 5: Darstellung der Regelungen für die grenzüberschreitende Verbringung von verbrauchten Katalysatoren (in Anlehnung an [61])

9.1.6 Rechtliche Regelungen für den Transport von verbrauchten Katalysatoren

Das Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter (GGBefG) und seine Verordnungen gelten auch für die verbrauchten Katalysatoren (die Gefahrgutverordnung Straße - GGVS - vom 22. Dezember 1998; Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen - GGVSsee -; Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter mit Eisenbahnen - GGVE -).

Die Gefahrgutverordnung definiert Gefahrstoffe als “Stoffe und Gegenstände, von denen auf Grund ihrer Natur, ihrer Eigenschaften oder ihres Zustandes im Zusammenhang mit der Beförderung Gefahren für die öffentliche Sicherheit oder Ordnung, insbesondere für die Allgemeinheit, für wichtige Gemeingüter, für Leben und Gesundheit von Menschen sowie für Tiere und andere Sachen ausgehen können” (§2 Abs.1 Gefahrgutgesetz). Für kleinere und große Transportmengen ergeben sich daraus Sonderregelungen. Große Einzelmengen an Stoffen, die nach der Gefahrstoffverordnung nicht kennzeichnungspflichtig sind (also nicht gefährlich sind) sind im Straßenverkehr durchaus als Gefahrgut zu deklarieren. Damit gilt die Definition des Gefahrgutes für verbrauchte Katalysatoren immer, wenn sie als besonders überwachungsbedürftige Abfälle bzw. als gelber Abfall eingestuft werden. Im Falle von überwachungsbedürftigen Abfällen bzw. Abfällen aus der grünen Liste zur Verwertung muss man von Fall zu Fall entscheiden. Damit benötigen alle Abfälle zur Beseitigung und besonders überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung eine Transportgenehmigung (1 Abs. 1 in Verbindung mit § 13 TgV).

9.1.7 Rechtliche Regelungen für die Verwendung von verbrauchten Katalysatoren als Bergversatzmaterial

Die Verwertung von verbrauchten Nichteisemetallkatalysatoren als Bergversatzmaterial wurde in Kap. 5.4.4 behandelt. In der neuen Versatzverordnung (VersatzV), die am 29. Juli 2002 in Kraft getreten ist, wird der Vorrang der Rückgewinnung von Metallen vor der Verwertung als Bergversatzmaterial festgelegt (§ 3). Abfälle, die einen bestimmten Metallgehalt überschreiten, dürfen nicht als Bergversatzmaterial verwertet werden, wenn die Gewinnung der Metalle aus den Abfällen technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar ist (§ 3). Diese Regelung ist nach einer Übergangszeit ab dem 1. März 2006 einzuhalten (§ 6) und ist auch für verbrauchte Katalysatoren gültig. In Tabelle 58 sind die Grenzwerte für diejenigen Metalle angegeben, die für verbrauchte Katalysatoren relevant sind.

Tabelle 58: Grenzwertkonzentration (g/kg) für Metalle im Abfall nach der VersatzV

Element	Konzentration (g/kg Trockenmasse)
Chrom	150 = 15%
Eisen	500 = 50%
Kupfer	100 = 10%
Nickel	25 = 2,5%
Zink	100 = 10%
Zinn	15 = 1,5%

Diese Verordnung schränkt die Verwertung von verbrauchten Katalysatoren als Bergversatzmaterial ein und koppelt sie an den Metallgehalt. Sie kann dann für einen großen Teil der verbrauchten Katalysatoren angewendet werden. Die Grenzwerte für die Cr-, Cu-, Ni-, Sn- und Zn-Konzentrationen liegen niedriger als die Metallgehalte in den verbrauchten Katalysatoren, für die ein wirtschaftliches Recycling nach heutigen Metallpreisen möglich ist. Die Frage der wirtschaftlichen Zumutbarkeit bleibt aber genau so wie im KrW-/AbfG unpräzise und kann unterschiedlich interpretiert werden. Als Beispiel sei hier der Fall der Hydrotreating-Katalysatoren angeführt, deren Recycling den Katalysatoranwender zusätzlich ca. 200 €/t kosten würde. Als Bergversatzmaterial würden sie dagegen nur ca. 100 bis 150 €/t kosten. Bei einer strengeren Interpretation dürften nach der Übergangszeit keine Hydrotreating-Katalysatoren mehr als Bergversatzmaterial verwertet werden. Außerdem fehlen in der VersatzV andere für die Herstellung von Katalysatoren wichtige Metalle, wie Vanadium und Cobalt.

9.1.8 Die rechtlichen Regelungen in der Praxis des Recycling von verbrauchten Katalysatoren

In der Praxis des Recycling von verbrauchten Katalysatoren ergeben sich aus der Umsetzung der zahlreichen rechtlichen Regelungen einige Probleme. Im Folgenden werden vier von ihnen kurz angeschnitten: Abgrenzung zwischen Verwertung und Beseitigung, Dauer der Abfalleigenschaft, die Einstufung der verbrauchten Katalysatoren und die längerfristige Lagerung von Katalysatoren.

Die Abgrenzung zwischen Verwertung und Beseitigung, d.h. zwischen Verwertungs- und Beseitigungsverfahren, ist in manchen Fällen nicht einfach (siehe hier z.B. [24]). Entscheidend für die Unterscheidung sind die verwendeten Verfahren, die im Anhang II A (Verfahren zur Beseitigung) und Anhang II B (Verfahren zur Verwertung) der KrW-/AbfG aufgelistet sind. Konsequenzen für die Einstufung des Abfalls zur Verwertung oder zur Beseitigung sind hinsichtlich der grenzüberschreitenden Verbringung, des Transportes und einer eventuellen Vorbehandlung zu verzeichnen. Im Falle der verbrauchten Katalysatoren gilt dies z.B. für die

Verwertung von verbrauchten Katalysatoren als Bergversatzmaterial, die Verbrennung von Zeolithen in Zementwerken und die Vorbehandlung mit dem Ziel der Herstellung von Sekundärrohstoffen. Alle drei Fälle werden heute als Verwertung eingestuft. (siehe hierzu Kap. 5.4.4 und Kap. 9.1.7 bzw. Kap. 6.2).

Auch die Dauer der Abfalleigenschaft im Sinne der Abgrenzung zwischen Abfall und Sekundärrohstoff ist nicht immer eindeutig. Alle verbrauchten Katalysatoren gelten als Abfälle. Manche Katalysatoren können aber nach einer Vorbehandlung als Sekundärrohstoffe eingestuft werden. Bei Hydrotreating-Katalysatoren werden beispielsweise Schwefel, Koks und Kohlenwasserstoffe verbrannt, um aus dem Abfall einen Sekundärrohstoff zu machen. Ähnliches gilt für die Fetthärtungskatalysatoren, die nach einer Entölung als Sekundärrohstoff eingestuft werden. Die Verwertung ist dann für den Abfallverursacher abgeschlossen. Das Entsorgungsunternehmen kann die Sekundärrohstoffe verkaufen. Dies ist vor allem für die grenzüberschreitende Verbringung von Bedeutung. Sekundärrohstoffe, die ins Ausland verbracht werden, unterliegen dann gar keinen Kontrollen mehr. Im Falle, dass das Importland die „Sekundärrohstoffe“ ablehnt, gibt es keine Handhabung mehr, sie zurückzuschicken, im Gegensatz zum Abfall, der dem Baseler Übereinkommen unterliegt.

Der Grad der Beseitigung von Verunreinigungen ist nicht immer eindeutig definiert und verbleibt im Ermessen des Abfallerzeugers und Entsorgungsunternehmens bzw. bei den zuständigen Landesbehörden. Problematisch sind die unterschiedlichen rechtlichen Regelungen in den einzelnen EU-Ländern bzw. die verschiedenen Interpretationen des EU-Rechts. Dies wird von manchen Entsorgungsunternehmen dazu ausgenutzt, verbrauchte Katalysatoren in EU-Länder zu verbringen, deren rechtlichen Regelungen bzw. deren Interpretation einheitlicher rechtlicher Regelungen eine einfachere Behandlung erlauben, um sie dort zu behandeln und als Sekundärrohstoff zu exportieren oder auf den Markt zu bringen. Diese Praxis ist vor dem Hintergrund des Metallschrottexports aus den Industrieländern in die Entwicklungs- und Schwellenländer zu sehen, die vorzugsweise Schrott wegen seines günstigeren Preises im Vergleich zu den Metallprimärquellen importieren (siehe hierzu [53,S.75]).

Ein weiteres wichtiges Problem ist die Klassifizierung von verbrauchten Katalysatoren. Dies gilt sowohl für die inländische als auch für die grenzüberschreitende Verbringung nach den OECD-Richtlinien (siehe Kap. 9.1.5). Dieser Aspekt ist insofern von großer Bedeutung, als die Anforderungen an überwachungsbedürftige bzw. besonders überwachungsbedürftige Abfälle sehr unterschiedlich sind. Ähnliches gilt für Abfälle aus der grünen, gelben oder roten Liste (siehe Kap. 9.1.4).

Die für die Klassifikation von verbrauchten Katalysatoren relevanten Eigenschaften sind in den verschiedenen rechtlichen Regelungen festgelegt worden, wie z.B. in Anhang II der Richtlinie 91/689/EWG vom 12. Dezember 1991 und in §3 Abs. 2 AVV (siehe auch Kap. 9.1.5). Dabei ist für die Einstufung der verbrauchten Katalysatoren grundsätzlich der Katalysatoranwender (Abfallerzeuger) zuständig und verantwortlich. Im Fall von grenzüberschreitender Verbringung von verbrauchten Katalysatoren muss man sich bei unterschiedlichen Interpretationen nach der Interpretation im Herkunftsland des Abfalls orientieren.

In der Praxis ist die Klassifikation von verbrauchten Katalysatoren jedoch komplizierter. Ein wesentliches Problem ist die Tatsache, dass die Zusammensetzung von verbrauchten Katalysatoren sich von denen frischer Katalysatoren wesentlich unterscheiden kann. Bestimmte Komponenten können als Abrieb oder durch chemische Reaktionen mit den Prozessmedien abgetragen werden. Dadurch kann der Anteil bestimmter gefährlicher Komponenten kleiner oder größer als im frischen Katalysator sein. Außerdem verändert sich die Zusammensetzung durch Kontaminationen aus dem Prozess bzw. durch chemische Reaktio-

nen der Katalysatorbestandteile. Die Veränderung der Zusammensetzung der verbrauchten Katalysatoren ist dabei von dem Prozess, den Rohstoffen und der Betriebsweise abhängig und kann sich daher von einer Charge zur anderen verändern. Daher ist die Zusammensetzung des frischen Katalysators, wie sie in den Sicherheitsdatenblätter angegeben ist, nicht unbedingt maßgeblich. Man kann sich nur danach orientieren, wenn sich die Zusammensetzung während des Gebrauchs nicht verändert hat, oder wenn eine Vorbehandlung der verbrauchten Katalysatoren, in erster Linie durch Entfernung der Prozessverunreinigungen, den alten Zustand wiederherstellt.

Vor allem ist die Klassifikation von verbrauchten Katalysatoren aus der Erdölverarbeitung (katalytisches Kracken, Reformierung, Hydrocracking, Hydrotreating usw.) problematisch. Diese sind mit Schwefel, Kohlenwasserstoffen und Schwermetallen aus dem Erdöl kontaminiert. Die Erdölsorten sind aber unterschiedlich in ihrer Zusammensetzung, so dass auch die verbrauchten Katalysatoren verschiedene Verunreinigungen haben können. Als Beispiel seien hier die Hydrotreating-Katalysatoren genannt, bei denen die Kontamination nicht nur von der Erdölsorte, sondern auch vom Einsatzbereich (für Naphtha, Mitteldestillate, Rückstände) abhängig ist. Dabei können polyzyklische Aromaten, Arsenverbindungen und andere Gefahrstoffe an den verbrauchten Katalysatoren haften. Sie können dann unter Umständen als entzündlich eingestuft werden. Außerdem können in seltenen Fällen die Verunreinigungen aus dem Erdöl inhibierend auf die Oxidation der Sulfide wirken (siehe hierzu [68]).

Entscheidend für die Einstufung sind also die Art und die Zusammensetzung der Kontamination aus dem Roherdöl. Im Grunde müsste man jedes Mal durch eine Analyse über die Einstufung entscheiden. Es gibt jedoch Länder, in denen diese Katalysatoren generell als Sonderabfall betrachtet werden, so in einigen europäischen Ländern und den USA, wo sie seit 1998 als „hazardous waste“ eingestuft sind. In anderen EU-Ländern werden sie aber durch die Katalysatoranwender als grün eingestuft.

Auch bei verbrauchten Katalysatoren aus der chemischen Industrie hängt die Einstufung vom Einzelfall ab. Auf der einen Seite spielen die Art der Metallverbindungen und ihre Form (Pulver, Staub usw.) eine Rolle. Auf der anderen Seite sind die Reinheit der Einsatzstoffe und die Neigung zur Bildung von Koks und zur Anlagerung von Kohlenwasserstoffen an den Katalysatoren von einem Prozess zum anderen unterschiedlich. Auch die Form der Bestandteile in einem verbrauchten Katalysator kann sich von der im frischen Katalysator unterscheiden. Beispielsweise können sich Metallstäube bilden, die bei manchen Metallen, wie z.B. bei Nickel, als gefährlich eingestuft werden können.

Die Einstufung der verbrauchten Katalysatoren wird nicht nur durch die oben erwähnten sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen nach dem Gebrauch erschwert, sondern auch durch die Einstufung der einzelnen Bestandteile. Da es in der Verantwortung des Katalysatoranwenders ist, seine verbrauchten Katalysatoren selbst zu klassifizieren, ist auch hier Spielraum vorhanden.

Die oben dargestellten Probleme führen dazu, dass die Klassifikation von einem Unternehmen zum anderen und von einem Land zum anderen unterschiedlich gehandhabt wird. Manche Katalysatoranwender legen strengere Maßstäbe an, um eventuell spätere Beanstandungen durch die Behörden zu vermeiden, während andere dazu neigen, die rechtlichen Regelungen eher „großzügig“ zu interpretieren. Dadurch wird nicht nur der Grundsatz der Gleichheit verletzt, sondern können Gefahren durch falsche Einstufungen entstehen. Einige Beispiele für die Gefährlichkeit von Katalysatorbestandteilen sind in Tabelle 59 aufgeführt.

Tabelle 59: Beispiele für die Gefährlichkeit einiger Katalysatorbestandteile

Bestandteil	Gefährlichkeit
Atembare Stäube von Nickelmetall, Nickeloxid oder Nickelsulfid	Stark gefährlich < 5% (TRGS 910-26)
Metallsulfide	Gefährliche Metallsulfide sind besonders überwachungsbedürftig
Kupfer(II)-chlorid	Giftig, wassergefährdend (WGK 2), wird als besonders überwachungsbedürftig eingestuft [64,S. 71]
Ni-Katalysatoren für die Fetthärtung verunreinigt mit Kohlenwasserstoffen aus dem Prozess	Sie werden heute in der Regel als grün eingestuft [20]
Kupferchromat	toxisch

Die längerfristige Lagerung von Katalysatoren wird heute in den EU-Ländern unterschiedlich gehandhabt. Dadurch wird die Möglichkeit gegeben, verbrauchte Katalysatoren, die als gefährliche Abfälle gelten, in Länder zu verbringen, in denen die rechtlichen Regelungen weniger streng sind. Sie werden dort gelagert, bis eine Entsorgungsmöglichkeit gefunden wurde, oder man wartet höhere Metallpreise ab. Die Umsetzung der neuen EU-Deponierichtlinie kann hier eventuell Klarheit schaffen (siehe Kap. 7.3.3).

9.1.9 Zusammenfassung der rechtlichen Regelungen

Es besteht eine hohe Dichte an rechtlichen Regelungen für den Umgang mit verbrauchten Katalysatoren. Sie bilden den Rahmen, in dem sich der Verbleib der verbrauchten Katalysatoren bewegen darf. Die Forderungen bezüglich des Umgang mit den verbrauchten Katalysatoren werden im Folgenden zusammengefasst:

1. Der Katalysatoranwender muss die Verwertung der Beseitigung vorziehen, wenn sie technisch möglich, ökologisch sinnvoll ist und die Verwertungskosten in „zumutbarer Weise“ die Beseitigungskosten überschreiten.
2. Der Katalysatoranwender ist für den Verbleib des Katalysators verantwortlich (Produktverantwortung). Er kann jedoch ein zugelassenes Entsorgungsunternehmen (Entsorgungsfachbetrieb) mit der Aufgabe der Entsorgung beauftragen.
3. Die Beseitigung im Inland hat grundsätzlich Vorrang (§ 10 Abs. 3 KrW-/AbfG) vor der Beseitigung im Ausland. Sofern eine Beseitigung von Abfällen im Ausland entsprechend den Bestimmungen des AbfVerbrG zulässig ist, hat die Beseitigung in einem Mitgliedsstaat der Europäischen Union grundsätzlich Vorrang vor der Beseitigung in einem anderen Staat.
4. Für die Verbringung von verbrauchten Katalysatoren innerhalb der EU, in die EU hinein und aus der EU hinaus gelten die EG-Verordnung 259/93 und ihre Änderungen. Danach werden die meisten verbrauchten Katalysatoren der grünen oder gelben Liste zugeordnet. Verbrauchte Katalysatoren aus der grünen Listen erfordern kein förmliches Notifizierungsverfahren, im Gegensatz zu verbrauchten Katalysatoren aus der gelben oder roten Liste.
5. Für die Verbringung im Inland gilt das AbfVerbrG. Nach dem europäischen Abfallkatalog wird ein Teil der verbrauchten Katalysatoren als überwachungsbedürftige Abfälle eingestuft. Verbrauchte Katalysatoren, die in höherem Maße Gefahrstoffe enthalten bzw. mit diesen kontaminiert sind, werden als besonders überwachungsbedürftig eingestuft.

6. Für die Klassifikation der verbrauchten Katalysatoren ist der Katalysatoranwender verantwortlich.

Die Abgrenzung zwischen Verwertung und Beseitigung ist in einigen Fällen nicht eindeutig. Ähnliches gilt für die Klassifikation der verbrauchten Katalysatoren, vor allem wenn es um kontaminierte verbrauchte Katalysatoren geht. Auch die Dauer der Abfalleigenschaft kann für verbrauchte Katalysatoren zu Missinterpretationen führen.

Die übergeordneten und abfallspezifischen rechtlichen Regelungen werden zur besseren Anschaulichkeit in Tabelle 60 dargestellt (für eine vollständige Auflistung der rechtlichen Regelungen der EU für verbrauchte Katalysatoren siehe [45]).

Tabelle 60: Rechtliche Regelungen für verbrauchte Katalysatoren

Rechtliche Regelungen	Abkürzung
Abkommen	
Basler Übereinkommen über die Kontrolle der grenzüberschreitenden Verbringung gefährlicher Abfälle und ihrer Entsorgung	UNEP/IG,80.3
OECD-Abfalllisten	
EU-Recht	
Richtlinie 91/689/EWG des Rates vom 12. Dezember 1991 über gefährliche Abfälle	91/689/EWG EG-GefAbRL
Verordnung (EWG) Nr. 259/93 des Rates vom 1. Februar 1993 zur Überwachung und Kontrolle der Verbringung von Abfällen in der, in die und aus der Europäischen Gemeinschaft vom 06/02/1993 (Abfallverbringungsverordnung)	93/259/EWG
Verordnung (EG) Nr. 1420/1999 des Rates vom 29. April 1999 zur Festlegung gemeinsamer Regeln und Verfahren für die Verbringung bestimmter Arten von Abfällen in bestimmte nicht der OECD angehörende Länder	99/1420/EG
Richtlinie 96/61/EG vom 24. September 1996 zur integrierten Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung	96/61/ EG
Richtlinie des Rates vom 15.10.1975 über Abfälle (aktuelle Fassung: EU-Abfallrahmenrichtlinie)	75/442/EWG (EG-AbfRRL)
Gesetze	
Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen - Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz vom 27. September 1994	KrW-/AbfG
Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter	GGBefG
Abfallverbringungsgesetz über die Überwachung und Kontrolle der grenzüberschreitenden Verbringung von Abfällen vom 30.9.1994 (Abfallverbringungsgesetz)	AbfVerbrG

Fortsetzung von Tabelle 60

Verordnungen	
Verordnung über Abfallwirtschaftskonzepte und Abfallbilanzen vom 13. September 1996 (Abfallwirtschaftskonzept- und -bilanzverordnung)	AbfKoBiV
Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis vom 10. Dezember 2001 (AVV - Abfallverzeichnis-Verordnung)	AVV
Verordnung zur Bestimmung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen vom 10. September 1996	BestbÜAbfV
Verordnung zur Bestimmung von überwachungsbedürftigen Abfällen zur Verwertung vom 10. September 1996	BestÜVAbfV
Verordnung zur Einführung des Europäischen Abfallkatalogs EAK-Verordnung vom 13. September 1996	EAKV
Verordnung über Entsorgungsfachbetriebe vom 10. September 1996 (EfbV - Entsorgungsfachbetriebeverordnung)	EfbV
Verordnung über Verwertungs- und Beseitigungsnachweise vom 10. September 1996 (Nachweisverordnung)	NachwV
Gefahrgutverordnung Straße vom 22. Dezember 1998	GGVS
Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen	GGVSee
Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter mit Eisenbahnen	GGVE
Verordnung zur Transportgenehmigung (Transportgenehmigungsverordnung)	TgV
Verordnung über den Versatz von Abfällen unter Tage vom 29. Juli 2002	VersatzV
Verwaltungsvorschriften	
Zweite Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz - Teil 1: (Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/physikalischen und biologischen Behandlung, Verbrennung und Ablagerung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen) vom 12. März 1991	TA Abfall

9.2 Technische Einflussfaktoren

In diesem Kapitel werden die technischen Faktoren behandelt, die das Recycling von verbrauchten Katalysatoren beeinflussen. Sie stellen den Rahmen für die Verwendung der Recyclingverfahren dar. Jedoch ist die Grenze zwischen technischen und wirtschaftlichen Einflussfaktoren fließend. Mit ausreichendem materiellen Einsatz können die technischen Grenzen verschoben bzw. überwunden werden. D.h., viele technische Probleme lassen sich kurzfristig durch den Einsatz entsprechender Mittel lösen. In diesem Zusammenhang sollen nur die technischen Einflussfaktoren berücksichtigt werden, die bei wirtschaftlich vertretbarem Aufwand gelten. Die technischen Einflussfaktoren werden im Folgenden nur für die Nichtedelmetall- und die Säure-Basen-Katalysatoren behandelt, da das Recycling von Edelmetallkatalysatoren die gängige Praxis ist.

9.2.1 Technische Einflussfaktoren auf das Recycling von verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren

Eine Anzahl von technischen Einflussfaktoren bestimmt die technische Machbarkeit des Recycling und die Eignung von Recyclingverfahren für einen bestimmten Katalysator. Dabei wird die Eignung des Verfahrens durch das Ziel des Recycling bestimmt. D.h., das Verfahren muss gewährleisten, dass das festgelegte Recyclingziel erreicht wird. Ausgehend von dieser Voraussetzung werden im Folgenden die Einflussfaktoren auf das Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren besprochen. Die Recyclingverfahren werden in Kap. 5.2 beschrieben:

1. Katalysatormetall: Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Metalls bestimmen im wesentlichen Maße die Eignung eines Recyclingverfahrens für den verbrauchten Katalysator. Bei pyrometallurgischen Verfahren spielen beispielsweise der Schmelzpunkt und der Siedepunkt der Metalle eine entscheidende Rolle. Bei hydrometallurgischen Verfahren ist die Löslichkeit des Metalls in Aufschlussmitteln bestimmend.
2. Art des Katalysators: Vollkatalysatoren sind einfacher zu recyceln als Trägerkatalysatoren, da sie nicht nur einen höheren Metallgehalt aufweisen, sondern vor allem wegen des entfallenden Trägermaterials. Dabei werden für Vollkatalysatoren sowohl pyrometallurgische als auch hydrometallurgische Recyclingverfahren verwendet, wenn die Verunreinigungen den Betriebsablauf nicht stören. Im Falle von Trägerkatalysatoren stellen die Art des Trägermaterials und die Art der Bindung zwischen Metall und Trägermaterial wichtige technische Einflussfaktoren dar, da das Trägermaterial von den Metallen abgetrennt werden muss. Bestimmte Trägermaterialien sind schwieriger zu handhaben als andere. Manchmal lassen sie sich nicht aufschließen oder gehen in die Lösung ein und müssen mit großem Aufwand abgetrennt werden. Dadurch steigen die Kosten. Solche Verfahren sind auch nicht bei jedem Recyclingunternehmen verfügbar. Jedoch wirkt sich dieser Einflussfaktor unterschiedlich aus und hängt vom Ziel des Recycling ab.
3. Metallgehalt: Wenn Metallgehalte nicht im Bereich der üblichen Einsatzstoffe (Erze) liegen, können konventionelle Verfahren teilweise nicht eingesetzt werden. Manche Verfahren eignen sich nur für höhere Metallgehalte und können bei geringen Metallgehalten nicht eingesetzt werden.
4. Heterogenität des Katalysators: Katalysatoren mit einem einzigen Metall können mit Hilfe von einfacheren Recyclingverfahren wieder aufbereitet werden, die aus wenigen Verfahrensstufen bestehen. Dagegen erfordern stark heterogene Katalysatoren, bestehend aus mehreren aktiven Komponenten und Promotoren, einen größeren Aufwand zur Trennung der Bestandteile und somit ein mehrstufiges Recyclingverfahren. Dies ist ein eher wirtschaftliches Problem, jedoch ist es in Kombination mit geringen Metallgehalten auch ein technisches Problem, da die Trennung einen besonderen technischen Aufwand erfordert. Es kommt dazu, dass bestimmte Bestandteile das Recycling stören. Sie müssen dann im Voraus abgetrennt werden. Einige Metallkombinationen sind schwieriger zu recyceln als andere und benötigen spezielle Verfahren. Als Beispiel sei hier das Chrom als Katalysatorkomponente erwähnt (siehe hierzu Kap. 5.3.2).
5. Art und Menge der Verunreinigungen: Viele Recyclingverfahren schließen verunreinigte Katalysatoren oder bestimmte Formen der Verunreinigungen aus. Andere Verfahren haben eine begrenzte Toleranz gegenüber verunreinigten Katalysatoren. Die Verunreinigungen müssen in diesem Fall vor dem Recycling entfernt werden. Beispiele hierzu sind Arsen, Blei, und Phosphor. Je nach Art und Menge der Verunreinigungen müssen unterschiedliche Verfahren für ihre Beseitigung eingesetzt werden (siehe Kap. 5.2.2).

Die technische Machbarkeit kann nur im Zusammenhang mit den Recyclingzielen, wie z.B. der Rückgewinnung eines oder mehrerer Metalle sowie des Trägermaterials, betrachtet werden. Diese können aber sehr unterschiedlich festgelegt werden. Beispielsweise wird nicht selten die Rückgewinnung nur eines einzigen Metalls bzw. einer Gruppe von Metallen angestrebt, während die anderen Metalle im Rückstand verbleiben. Dabei können verschiedene Grade der Rückgewinnung (Ausbeuten) sowie verschiedene Formen (Metall, Metallsalze) und Reinheiten der zurückgewonnenen Bestandteile angestrebt werden. Bei der Untersuchung der technischen Machbarkeit muss auch eine Toleranzgrenze für die Erfüllung der Recyclingziele angegeben werden.

Da in vielen Fällen nur eine begrenzte Anzahl von Recyclingverfahren bei einem Recyclingunternehmen bzw. in einer bestimmten Region vorhanden sind, wird das Recyclingziel so angepasst, dass aus der Menge vorhandener Verfahren eine ausgewählt werden kann.

Damit bestimmen die beschriebenen technischen Einflussfaktoren die Eignung eines bestimmten Recyclingverfahrens zum Recyceln eines Katalysators, wobei die Recyclingziele zugrunde gelegt werden. D.h., die technischen Einflussfaktoren machen darüber eine Aussage, ob der verbrauchte Katalysator mit einem bestimmten Recyclingverfahren überhaupt, und wenn ja, mit einem vertretbaren wirtschaftlichen Aufwand recycelt werden kann. Sie bilden auch die Grundlage für die Auswahl eines geeigneten Recyclingverfahrens für einen bestimmten Katalysator (für die Entscheidungsfindung siehe Kap. 9.4). Wie oben erwähnt, sind diese Faktoren gleichzeitig auch wirtschaftliche Einflussfaktoren und werden vom wirtschaftlichen Standpunkt aus in Kap. 9.3 untersucht.

9.2.2 Bedarf an Recyclingverfahren für Nichtedelmetallkatalysatoren

In diesem Zusammenhang wird die Frage nach dem Bedarf von neuen Recyclingverfahren diskutiert. Heute ist man in der Lage, eine große Anzahl von Katalysatoren wirtschaftlich und ökologisch befriedigend zu recyceln. Eine zweite Gruppe bilden Katalysatoren, für die es heute bereits Recyclingverfahren gibt, deren Recycling aber nicht wirtschaftlich ist. Eine kleinere Anzahl von Katalysatoren würde spezielle oder angepasste Verfahren benötigen, die heute nicht verfügbar sind.

Seit ca. fünfzig Jahren beschäftigt man sich mit der Entwicklung von speziellen Recyclingverfahren für verbrauchte Katalysatoren bzw. mit der Anpassung vorhandener Recyclingverfahren. Zahlreiche Forschungsarbeiten wurden durchgeführt. Einige Verfahren wurden im Pilotmaßstab realisiert. Nur wenige erreichten den technischen Maßstab. Dabei hängt das Interesse für Forschung und Entwicklung überwiegend von den Metallpreisen ab.

Um das Recycling von verbrauchten Katalysatoren ausweiten zu können, müssen neue Verfahren entwickelt sowie Anpassungen und Optimierungen der vorhandenen Verfahren durchgeführt werden. In vielen Fällen geht es darum, bekannte und erprobte Grundoperationen für neue Stoffsysteme in optimaler Form zu kombinieren. Entwicklungsbedarf besteht hauptsächlich in folgenden Punkten (zu den Innovationen als Instrument zur Einflussnahme auf das Recycling von verbrauchten Katalysatoren siehe Kap. 10.3):

- Wirtschaftliche Optimierung der Verfahren: Optimale Betriebspunkte (Temperaturen, Drücke, Konzentrationen, Verweilzeiten, usw.) und effektivere Aufschlussstoffe sollen ermittelt werden. Effektivere Trennverfahren sollen eingesetzt werden, um eine höhere Ausbeute der Zielmetalle sowie eine Reduzierung der Durchlaufzeit und des Energie- und Chemikalienverbrauchs zu erreichen.
- Anpassung der Verfahren für weitere Katalysatorsysteme: Da nicht für jeden Nichtedelmetallkatalysator ein Recyclingverfahren entwickelt werden kann, ist man bestrebt möglichst viele Katalysatoren mit einem einzigen Recyclingverfahren wieder aufzubereiten. Eventuell muss das Recyclingverfahren für einen anderen Katalysator leicht modifiziert oder angepasst werden. Diese Modifikationen müssen nicht unbedingt konstruktiver Art sein, sondern können in der Auswahl der Hilfsstoffe und/oder der Betriebsparameter liegen.
- Flexibilisierung der Verfahren: Um möglichst viele Katalysatoren mit einem einzigen Verfahren bzw. mit einer begrenzten Anzahl von Apparaten zu recyceln, müssen die Verfahren mit dem Ziel einer höheren Flexibilität weiterentwickelt werden. Das Recycling von ver-

brauchten Katalysatoren verläuft in der Regel in Batch- oder Semibatch-Anlagen. Verschiedene Methoden für die Flexibilisierung der Anlagen können eingesetzt werden. Dazu gehören Mehrzweckapparate und der Einsatz von flexiblen Rohrleitungen. Allgemein gilt jedoch, dass je komplexer ein Verfahren ist, desto weniger flexibel ist es. Mit Komplexität ist hier die Anzahl der Verfahrensschritte und die Struktur der Anlage gemeint. Die Letztere wird durch die Anzahl und die Art der Verbindungen zwischen den Prozessschritten, einschließlich der Rücklaufströme, definiert. Die Komplexität des Recyclingverfahrens ist aber vom Recyclingziel abhängig. Das heißt, anspruchsvolle Recyclingziele und komplizierte Katalysatoren erfordern komplexere Recyclingverfahren.

- **Ökologische Optimierung:** Ziele der ökologischen Optimierung sollen sein, gasförmige Emissionen, Abwässer und Rückstände zu reduzieren. Beispielsweise kann bei hydrometallurgischen Verfahren eine Reduzierung der Menge salzhaltiger Abwässer bzw. ihre Behandlung angestrebt werden. Metallsalze können dann gefällt und weiter verwertet werden. Auch die Verringerung der gasförmigen Emissionen kann, beispielsweise durch Maßnahmen des produktionsintegrierten Umweltschutzes bzw. durch Abgasreinigung, ein Ziel von Innovationen sein.

9.2.3 Technische Einflussfaktoren auf die Verwertung von verbrauchten Zeolithen

Wie in Kap. 6 erwähnt, ist eine Wiederaufbereitung von verbrauchten Zeolithen nicht gebräuchlich. Sie wird nur dann praktiziert, wenn die Zeolithe in größeren Mengen mit Edelmetallen dotiert sind. In diesem Falle werden sie analog zur Aufbereitung von Edelmetallkatalysatoren behandelt.

Zeolithe werden aber regelmäßig in anderen Verwendungen verwertet. Einen wichtigen technischen Einflussfaktor stellen bei der Verwendung von Zeolithen aus dem katalytischen Kracken die Metallverunreinigungen durch den Prozess dar. Beispiele hierzu werden in Tabelle 61 aufgeführt (siehe auch [91]).

Tabelle 61: Metallverunreinigungen aus dem Rohöl in den verbrauchten Zeolith-Katalysatoren [35]

Metall	Menge [%]
Chrom	0,0005 – 0,0678
Nickel	0,021 – 1,400
Titan	0,0171 – 1,250
Vanadium	0,031 – 0,700

Diese Metallverunreinigungen müssen bei jeder Art von Verwertung berücksichtigt werden. Zeolithe, die durch hohe Metallgehalte aus dem Prozess verunreinigt sind, können im Straßenbau und in Zementwerken nicht verwendet werden. Bei der Verwertung in Zementwerken wird die Qualität des Zements nur dann nicht beeinträchtigt, wenn die Verunreinigungen gering und die eingesetzten Mengen begrenzt sind. In diesem Fall werden sie im Klinker eingebunden (siehe hierzu auch [99]). Grenzwerte für diese Anwendungen werden in Tabelle 62 angegeben.

Tabelle 62: Grenzwerte von Schwermetallen für die Verwendung im Straßenbau bzw. in Zementwerken [102]

Metall	Verwendung im Straßenbau [ppm]	Verwendung in Zementwerken [ppm]
Antimon	1.500	1.500
Nickel	4.000	4.000
Vanadium	7.000	8.000

Im Falle ihrer Beseitigung müssen sie so deponiert werden, dass die Schwermetalle nicht ausgewaschen werden. Der Anteil hochbelasteter Zeolithe ist jedoch sehr gering und entsteht nur beim Einsatz von schweren, mit Schwermetallen hoch belasteten Erdölfraktionen.

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 [35]³⁰.

9.3 Wirtschaftliche Einflussfaktoren

Die wirtschaftlichen Einflussfaktoren bestimmen den wirtschaftlichen Nutzen des Recycling. Sie können am einfachsten durch monetäre Größen ausgedrückt werden (siehe Kap. 9.3.1). Es gibt aber auch zahlreiche qualitative Größen, die hilfsweise durch monetäre Größen oder durch subjektive Gewichtung und Bewertung quantifiziert werden können (siehe Kap. 9.3.2).

9.3.1 Monetäre Kriterien für das Recycling von verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren

Die wirtschaftlichen Einflussfaktoren sind die Kriterien, die über den wirtschaftlichen Einsatz eines Recyclingverfahrens für einen bestimmten Katalysator entscheiden. Sie bilden die Grundlage für einen wirtschaftlichen Entscheidungsfindungsprozess. Dabei kann es sich sowohl um die Entscheidung zwischen Recycling, Verwertung in anderen Verwendungen und Beseitigung als auch zwischen verschiedenen Recyclingverfahren handeln. Die wichtigsten wirtschaftlichen Einflussfaktoren sind der Metallpreis und der Metallgehalt auf der Ertragsseite sowie die Heterogenität des Katalysators, die Art des Metalls, die Verunreinigungen im verbrauchten Katalysator und die Menge des verbrauchten Katalysators auf der Kostenseite. Teilweise werden diese Faktoren vom technischen Standpunkt aus in Kap. 9.2.1 behandelt.

9.3.1.1 Metallpreis

Der Metallpreis ist der wichtigste Faktor bei einer wirtschaftlichen Entscheidung und bestimmt in den meisten Fällen die Wirtschaftlichkeit des Recycling. Dieser variiert sehr stark von einem Metall zum anderen und liegt zwischen einigen hundert und einigen tausend € pro Tonne. Die Metallpreise fluktuieren aber auch sehr stark. Als Beispiele seien hier Vanadium mit einer Schwankungsbreite zwischen 7.000 und 30.000 US\$/t in den letzten Jahren und Nickel zwischen 3.000 und 10.000 US\$/t genannt. Daraus folgt, dass manche Katalysatoren zu einem bestimmten Zeitpunkt mit Gewinn und zu einem anderen Zeitpunkt mit Verlust recycelt werden. Bei einem Metallgehalt von 20% kann die Differenz in dem Ertrag bis zu 4.000 US\$ liegen. Die Fluktuation der Metallpreise stellt damit einen Unsicherheitsfaktor dar und erschwert Entscheidungen über Investitionen in Recyclinganlagen und die Entwicklung von neueren Recyclingtechnologien. Auch wird dadurch eine langfristige Planung sowohl für die Katalysatoranwender als auch für die Recyclingunternehmen behindert. In Tabelle 63 werden zur Veranschaulichung die aktuellen Preise für einige wichtige Nichtedelmetalle aufgeführt.

³⁰ Siehe auch <http://www.intercatinc.com/Pages/products.htm> für ein neues Verfahren von Chevron zum Einfangen von Vanadium.

Tabelle 63: Preise einiger Nichtedelmetalle (vom 19.9.2002)³¹

Metall	Preis [US \$/t]
Chrom (Ferrochrom: 60-65%)	1.688
Cobalt	14.888
Kupfer	1.555
Molybdän (Molybdänoxid)	11.110
Nickel	6.690
Vanadium (Ferrovanadium 80%)	11.110
Wolfram (Ferrowolfram)	6.667
Zink	755

9.3.1.2 Metallgehalt

Der zweitwichtigste Faktor ist der Metallgehalt. Damit ist die Konzentration des Metalls oder der Metalle im verbrauchten Katalysator gemeint, die stark von der Art der Metallverbindung abhängt. Die Angaben in der Fachliteratur zu den Metallgehalten sind nicht einheitlich und beziehen sich teilweise auf das Metall, in anderen Fällen auf die Metallverbindung.

Für jedes Metall kann eine untere Grenze angegeben werden, unterhalb derer ein Recycling in Abhängigkeit von dem aktuellen Metallpreis nicht mehr wirtschaftlich ist. Diese hängt hauptsächlich von dem Metall, aber auch von den anderen wirtschaftlichen Einflussfaktoren ab. Im Falle eines Katalysators aus einem einzigen Metall ist eine solche untere Grenze relativ einfach anzugeben. Bei mehreren Metallen im Katalysator muss man den Aufwand für die Trennung aller Metalle berücksichtigen. D.h., die Metallgehalte dürfen nicht einfach zu einem Gesamtmetallgehalt zusammenaddiert werden.

Katalysatoren aus reinem Metall bzw. aus Metalllegierungen haben einen höheren Metallgehalt und sind für eine Metallrückgewinnung besser geeignet als Oxide und Metallsalze. Dies gilt beispielsweise für Raney-Ni, Raney-Cu und Raney-Co, die regelmäßig recycelt werden. Die Form der Metallverbindung, z.B. als Oxid oder Sulfid, spielt dabei auch eine Rolle und bildet nicht nur die Grundlage für die Berechnung des Metallgehaltes, sondern hat auch Einfluss auf die Rezyklierfähigkeit des verbrauchten Katalysators.

9.3.1.3 Heterogenität des Katalysators

Die Heterogenität des Katalysators berücksichtigt die Art des Katalysators (Vollkatalysator oder Trägerkatalysator) sowie die Anzahl der Bestandteile. Im Falle von Trägerkatalysatoren spielt die Zusammensetzung des Trägermaterials eine wichtige Rolle, das analog zu den Metallkomponenten aus mehr als einer Verbindung bestehen kann. Promotoren erhöhen die Heterogenität eines Katalysators.

Vollkatalysatoren sind besser für Recycling geeignet. Dies hängt mit dem höheren Metallgehalt im Vergleich zu den Trägerkatalysatoren zusammen. Es liegt aber auch an dem notwendigen Trennaufwand bei den Trägerkatalysatoren. Außerdem können bei Trägerkatalysatoren die Metalle in das Trägermaterial diffundieren und dadurch eine Abtrennung erschweren. Zudem entsteht noch ein höherer Energiebedarf dadurch, dass das Trägermaterial durch den Prozess der Metallwiedergewinnung durchgeschleust werden muss.

Katalysatoren aus mehreren Metallen, die zurückgewonnen werden sollen, benötigen in der Regel mehrstufige Recyclingverfahren, die teilweise Kombinationen aus verschiedenen

³¹ Quelle: <http://www.metalprices.com>

Verfahren sind. Vor allem sind die Trennstufen aufwändig, die einen wesentlichen Teil der Investitions- und Betriebskosten ausmachen. Für jedes Metall kommt mindestens eine zusätzliche Trennstufe hinzu. Durch die Verwendung von mehrstufigen Recyclingverfahren können die spezifischen Kosten im Vergleich zu weniger heterogenen Katalysatoren wesentlich höher ausfallen. In der Praxis begrenzt man die Anzahl der Zielmetalle, um den Aufwand zu reduzieren. Nur diejenigen Metalle werden zurückgewonnen, die sich durch höhere Preise und Konzentrationen auszeichnen. Die nicht zurückgewonnenen Metalle verbleiben in der Schlacke bei pyrometallurgischen Verfahren bzw. im Trägermaterial oder im Rückstand bei hydrometallurgischen Verfahren.

Bei bestimmten Metallkombinationen kann sich eventuell eine Komponente negativ auf die Trennung der anderen Komponenten auswirken. Zu nennen sei hier die negative Wirkung des Chrom bei Cu-Cr-Katalysatoren (siehe Kap. 5.3.5). Durch solche Metallkombinationen kann die untere Grenze des Metallgehalts für ein wirtschaftliches Recycling steigen.

Wie oben erwähnt, werden die spezifischen Recyclingkosten auch durch die Zusammensetzung des Trägermaterials beeinflusst. Wenn das Trägermaterial aus mehr als einer Komponente besteht, können diese unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen. Dadurch werden bestimmte Recyclingverfahren ausgeschlossen, oder man greift auf relativ teure Aufschlussmittel zurück (siehe hierzu Kap. 5.2.3.2).

9.3.1.4 Art des Metalls

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle beeinflussen die Eignung der verbrauchten Katalysatoren für bestimmte Recyclingverfahren. Bei pyrometallurgischen Verfahren spielen vor allem die Schmelz- und Siedetemperatur eine Rolle. Als Beispiel sei hier das Recycling von Zn-Katalysatoren genannt, die bei geringeren Metallgehalten recycelt werden können, obwohl Zink mit einem Preis von ca. 800 €/t zu den billigeren Metallen gehört.

Beim Aufschließen des Metalls sind die chemischen Eigenschaften des Metalls und seine Löslichkeit in gängige Aufschlussmittel von Bedeutung. Schwefelsäure und Natronlauge sind billige Aufschlussmittel, deren Eignung für den Aufschluss eines Katalysators sich wirtschaftlich positiv auswirkt. Spezielle Aufschlussmittel beeinflussen dagegen die Wirtschaftlichkeit negativ.

9.3.1.5 Prozessverunreinigungen im verbrauchten Katalysator

Katalysatoren können verschiedene Arten von Prozessverunreinigungen aufweisen, wie z.B. Koks, Kohlenwasserstoffe, Schwermetalle, Schwefel, Arsen, Phosphor, Cadmium, Quecksilber, Feuchtigkeit usw. (siehe hierzu Kap. 5.2.2). Diese erschweren die Metallrückgewinnung bzw. führen zum Ausschluss von bestimmten Recyclingverfahren und müssen in vielen Fällen zuvor entfernt werden. Besonders aufwändig ist die Entfernung von Blei, Arsen, Phosphor, Cadmium und Quecksilber, die spezielle Behandlungsverfahren benötigen.

Durch die Verunreinigungen können die Recyclingkosten erheblich steigen. Die zusätzlich entstehenden Kosten liegen dann teilweise genau so hoch oder sogar noch höher als die eigentlichen Recyclingkosten. Beispielsweise kostet die Vorbehandlung von Hydrotreating-Katalysatoren 400 bis 500 €/t. Dadurch wird die untere Grenze des Metallgehalts für ein wirtschaftliches Recycling nach oben verschoben. Auf der anderen Seite müssen viele der Verunreinigungen auch beim Deponieren entfernt werden und belasten in diesem Fall die Beseitigungskosten.

9.3.1.6 Menge des verbrauchten Katalysators

Die anfallende Menge eines bestimmten Katalysators kann die Wirtschaftlichkeit des Recycling erheblich beeinflussen. Dies ist vor allem bei verbrauchten Katalysatoren ausgeprägt, die nicht zu Schrott oder zu anderen Sekundärrohstoffen zugegeben werden können. Für viele Recyclingverfahren existieren minimale Mengen, unter denen ein Recycling nicht wirtschaftlich durchgeführt werden kann. Beispielsweise verlangen Recyclingunternehmen für Fe-Katalysatoren wegen seines geringen Werts und der Vorbereitungsmaßnahmen in der Regel eine Mindestabnahmemenge von 5 t. Bei hydrometallurgischen Recyclingverfahren verlangen manche Recyclingunternehmen eine Mindestmenge, die einer Charge oder einer Kampagne aus mehreren Chargen entspricht, um den organisatorischen Aufwand und die Reinigungskosten der Recyclinganlagen zu minimieren. Auch werden die Transportkosten durch kleinere Mengen negativ beeinflusst. Generell gilt es, je größer die Menge eines bestimmten Katalysators ist, desto wirtschaftlicher ist das Recycling. So ist es bei Massenkatalysatoren, wie z.B. bei den Hydrotreating-Katalysatoren, üblich, spezielle Recyclinganlagen nur für diese Katalysatorart zu bauen und zu betreiben.

Der Einfluss der Menge führt in vielen Fällen dazu, dass verbrauchte Katalysatoren, die in kleinen Mengen anfallen, nicht recycelt werden. Jedoch ist es manchmal möglich, verschiedene ähnliche Katalysatoren zu vermischen. Beispiele hierzu sind verschiedene Ni-Katalysatoren mit unterschiedlicher Konzentration und eventuell geringen Gehalten von anderen Metallen.

Eine übliche Praxis ist das Lagern von verbrauchten Katalysatoren, bis eine wirtschaftliche Menge erreicht ist (siehe hierzu Kap. 9.1.8). In manchen Fällen ist es wegen der geringen anfallenden Mengen eines Katalysators, die einzige gängige Methode. Diese Praxis ist aber mit Kosten verbunden, da genug Lagerplatz vorhanden sein muss. Haben die verbrauchten Katalysatoren einen Positivwert, müssen in einer Kostenrechnung auch die Kosten für die Kapitalbindung berücksichtigt werden.

9.3.1.7 Vorläufige wirtschaftliche Entscheidung

Es ist üblich, dass zunächst eine vorläufige Schätzung der Wirtschaftlichkeit des Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren durchgeführt wird, um eine erste Entscheidung zu treffen. Dabei wird der Metallgehalt bestimmt, bei dem das Recycling Nullgewinn abwirft. Dieser Wert hängt hauptsächlich von drei Faktoren ab:

1. Der Metallpreis: Für jeden Katalysator beschreibt eine typische Kurve die Beziehung zwischen dem Metallgehalt und dem gegenwärtigen Metallpreis für den Break-Even-Point (Nullgewinn) (siehe Abbildung 6).
2. Die Verunreinigungen im verbrauchten Katalysator: Der Einfluss der Verunreinigungen kann nur grob geschätzt werden. Es ist aber auch üblich, diesen Faktor in der Definition des Katalysators zu berücksichtigen. Damit wird ein Katalysator nicht durch seine Zusammensetzung vor der Verwendung, sondern danach definiert. Werden die Verunreinigungen in der Definition des Katalysators nicht berücksichtigt, verschiebt sich die Kurve bei höheren Verunreinigungen zu größeren Werten des Metallgehalts.
3. Die Menge des Katalysators: Es wird die durch das Entsorgungsunternehmen minimal geforderte Menge des verbrauchten Katalysators angenommen. Ist diese Menge nicht verfügbar, wird der minimale Metallgehalt für ein wirtschaftliches Recycling steigen.

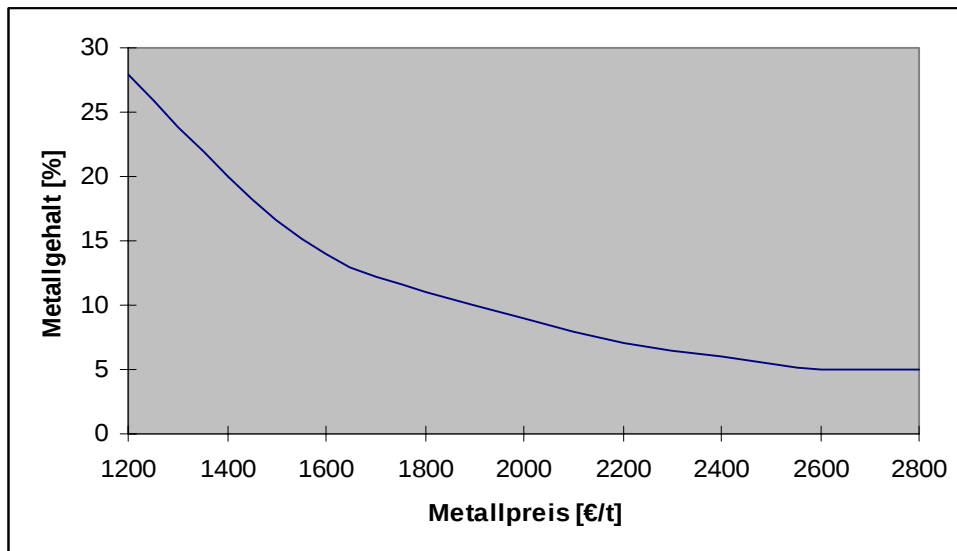


Abbildung 6: Schematische Darstellung für die Abhängigkeit des Metallgehalts von dem Metallpreis für einen Nullgewinn

Mit Hilfe der Kurve in Abbildung 6 kann schnell die Vorteilhaftigkeit eines Recycling bestimmt werden, indem man den Metallgehalt für den aktuellen Metallpreis abliest. Das Recycling ist dann wirtschaftlich, wenn der Metallgehalt größer oder gleich dem zugehörigen Kurvenwert ist.

Für eine fundiertere Entscheidung müssen alle oben genannten Einflussfaktoren berücksichtigt werden. Dies kann im Rahmen eines sukzessiven Entscheidungsprozesses stattfinden (siehe Abbildung 7). In einem ersten Schritt wird die Wirtschaftlichkeit in Abhängigkeit vom Metallpreis und Metallgehalt geprüft. Dabei können Näherungsverfahren, wie in Abbildung 6, verwendet werden. Der Prozess wird nur dann weitergeführt, wenn der Metallpreis ein wirtschaftliches Recycling zulässt. In einem zweiten Schritt wird die Heterogenität des Katalysators berücksichtigt. Der Entscheidungsprozess wird fortgeführt, wenn die Entscheidung positiv ist. In einem weiteren Schritt wird der Einfluss der Verunreinigungen untersucht, die eventuell zusätzliche Kosten verursachen. Nach einer positiven Entscheidung wird zuletzt der Einfluss der Katalysatormenge bewertet.

Eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsrechnung kann für Katalysatoren durchgeführt werden, die regelmäßig in größeren Mengen anfallen. Diese basiert auf einer genauen Ermittlung der Kosten für das Recycling auf der einen Seite und des Ertrags auf der anderen Seite (siehe Kap. 9.4).

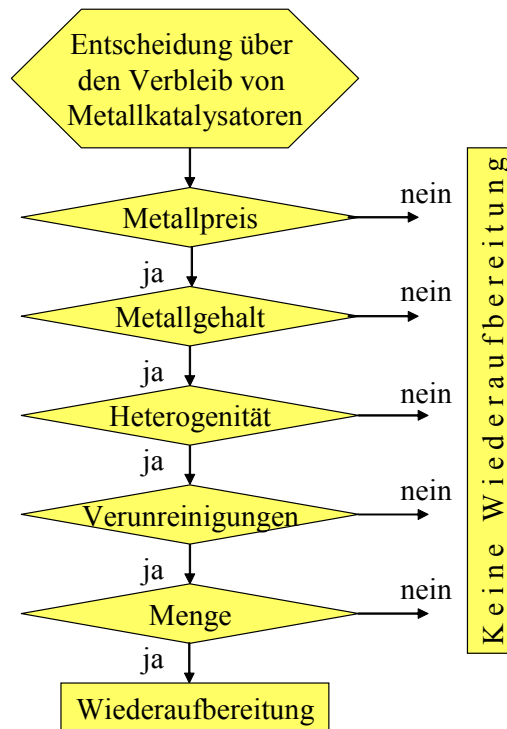


Abbildung 7: Entscheidungsprozess über den Verbleib von Nichtedelmetallkatalysatoren in der Praxis

9.3.2 Nicht-monetäre wirtschaftliche Kriterien für das Recycling von verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren

Für eine endgültige Entscheidung sollte man auch die nicht-monetären Kriterien berücksichtigen, die in vielen Fällen für das Recycling von verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren sprechen. Im Folgenden werden einige dieser Faktoren diskutiert:

- Der Katalysatoranwender bzw. das Entsorgungsunternehmen haftet langfristig für Umweltschäden, die durch eine unsachgemäße Lagerung bzw. ein unsachgemäßes Deponieren von verbrauchten Katalysatoren verursacht wird (siehe Kap. 9.1.2). Auch nach vielen Jahren können sie für die Umweltschäden haftbar gemacht werden.
- Der Katalysatoranwender ist im Falle von Umweltschäden einem Imageverlust ausgesetzt. Dieser kann wesentlich höhere Einbußen verursachen als die Kosten des Recycling. Ein solcher Imageverlust kann ohne Verschulden des Unternehmens entstehen, indem das beauftragte Entsorgungsunternehmen unsachgemäß mit den verbrauchten Katalysatoren umgeht. Eine geringe Transparenz in der Kette der Entsorgung kann hierzu beitragen. Gelangen Meldungen über Umweltschäden an die Öffentlichkeit, werden die Finger auf den Abfallerzeuger zeigen, ohne die Schuldfrage zu stellen.
- Wenn ein Unternehmen die verbrauchten Katalysatoren immer beseitigt, wird ihm in Zukunft das Fachwissen für das Metallrecycling fehlen. Dies gilt vor allem für spezielle Katalysatoren. Sollten die Umweltgesetze verändert werden, ist die Zeit für die Entwicklung

von adäquaten Recyclingprozessen sehr knapp, da die Entwicklung von solchen Prozessen mehrere Jahre in Anspruch nehmen kann.

Werden diese Faktoren berücksichtigt, so verschiebt sich die Kurve in Abbildung 6 nach links zu niedrigeren Metallgehalten. Diese Überlegungen führen manchmal dazu, dass Katalysatoranwender bereit sind, das Recycling ihrer Katalysatoren mitzufinanzieren. Für die gängigen Katalysatoren ist die Zuzahlung im Vergleich zum Preis des frischen Katalysators sehr gering. Frische Nichtedelmetallkatalysatoren kosten pro Tonne zwischen 5.000 und 10.000 €. Für das Recycling vieler Massenkatalysatoren müssen die Katalysatoranwender zusätzlich zu den Beseitigungskosten weniger als 400 € pro Tonne zuzahlen.

9.4 Entscheidungsfindung über den Verbleib von verbrauchten Katalysatoren

Die Entscheidung über den Verbleib eines verbrauchten Katalysators hängt von den oben behandelten Einflussgrößen ab. Diese können teilweise als Restriktionen betrachtet werden, wie dies bei rechtlichen und bei einem Teil der technischen Einflussfaktoren der Fall ist. Außerdem sind die Einflussfaktoren gelegentlich voneinander abhängig, so dass eine iterative Entscheidungsfindung notwendig ist.

Werden die rechtlichen Einflussgrößen auf einen Katalysator angewandt, kann eventuell eine erste Entscheidung gefällt werden. Die wichtigste rechtliche Forderung ist die Einhaltung der Hierarchie für den Umgang mit den verbrauchten Katalysatoren. Jedoch ist diese Forderung nur in Verbindung mit technischen und wirtschaftlichen Einflussfaktoren zu berücksichtigen. Denn die Forderung ist nur dann gültig, wenn die höhere Entsorgungsstufe technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar ist.

Bei der Untersuchung der Einflussgrößen muss jedes Mal überprüft werden, ob die Recyclingziele noch zu einer vertretbaren Lösung führen. Denn diese stellen einen Teil der Rahmenbedingungen dar und schränken den Lösungsraum ein. Durch eine Änderung der Recyclingziele kann eventuell der Lösungsraum vergrößert werden und weitere Lösungsmöglichkeiten stehen dann zur Verfügung. Folgende Möglichkeiten können beispielsweise überprüft werden:

- Die Anzahl der Katalysatorbestandteile, die zurückgewonnen werden sollen, kann reduziert werden. Beispielsweise wird nur das Hauptmetall zurückgewonnen, während die restlichen Metalle und das Trägermaterial im Rückstand verbleiben.
- Die angestrebte Ausbeute des zurückgewonnenen Metalls wird verändert. Auf eine fast vollständige Rückgewinnung der Metalle kann dann verzichtet werden. Dadurch können einfachere Recyclingverfahren eingesetzt bzw. weniger Chemikalien und Energie verwendet werden.
- Die angestrebte Form der zurückgewonnenen Bestandteile kann verändert werden. Konkurrierende Alternativen sind Metall und Metallsalze, aber auch verschiedene Arten der Metallsalze können miteinander konkurrieren. Dadurch können einfachere Verfahren oder solche mit geringen Betriebskosten eingesetzt werden.

Nach Anpassung des Zielsystems geht man den Entscheidungsprozess noch einmal durch, bis eine befriedigende Lösung erreicht wird. Sollte dieser Fall nicht eintreten, entscheidet man sich gegen das Recycling (siehe Abbildung 8).

Nach Festlegung des Zielsystems werden die technische und die wirtschaftliche Machbarkeit grob untersucht, um über die weiteren Schritte zu entscheiden. Es wird zunächst geprüft, ob ein Recycling- bzw. ein Verwertungsverfahren für den Katalysator verfügbar ist. Ist die

Frage positiv beantwortet, wird eine wirtschaftliche Entscheidung gefällt. Anschließend wird das ausgesuchte Recyclingverfahren ökologisch bewertet.

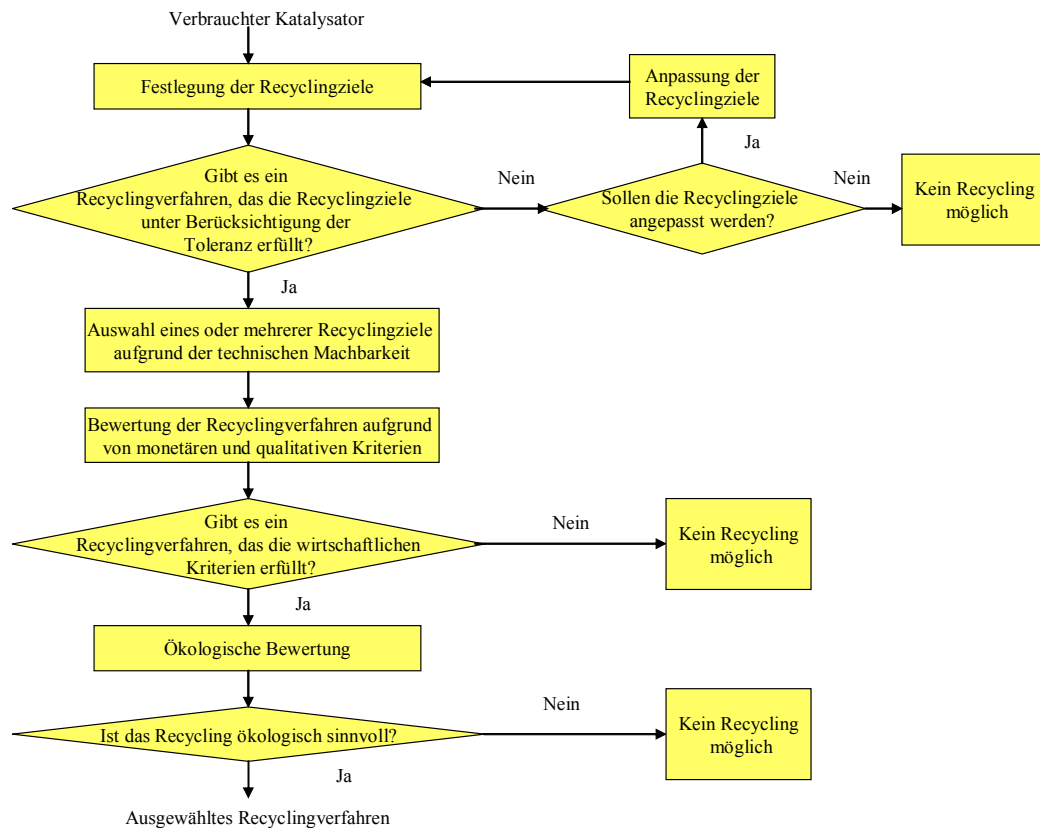


Abbildung 8: Entscheidungsfindung über den Verbleib von verbrauchten Katalysatoren

Werden ökologische Ziele in das Gesamtzielsystem integriert, so werden die Schritte der wirtschaftlichen und ökologischen Bewertung zu einem einzigen Schritt vereint. In diesem Fall kann das Recycling auch eine Zuzahlung notwendig machen, die in dem Gesamtzielsystem festgelegt wird. Das Kriterium für die Wirtschaftlichkeit des Recycling ist dann nicht mehr dadurch gegeben, dass die Recyclingkosten geringer als die Beseitigungskosten sind, sondern die Zuzahlung des Katalysatoranwenders wird den Beseitigungskosten zuaddiert.

Die wirtschaftliche Bewertung kann sich aus mehreren Schritten zusammensetzen. So wird zunächst eine vorläufige wirtschaftliche Entscheidung auf Basis des Metallpreises, des Metallgehalts, der Verunreinigungen und der Katalysatormenge gefällt (siehe Kap. 9.3.2). Wird auch diese Frage positiv beantwortet, geht man zu einer detaillierten Untersuchung über.

Im Rahmen einer detaillierten Untersuchung werden die Einflussfaktoren genauer untersucht. Die Kosten bestehend aus den Transport-, Vorbehandlungs- und Recyclingkosten werden dann detailliert ermittelt. Eventuell werden die Kosten für verschiedene Alternativen geschätzt.

Die Kosten für das Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren sind sehr unterschiedlich und variieren zwischen 100 € und 1.000 € pro Tonne. Auf der anderen Seite hat man den Erlös, der als Produkt aus der zurückgewonnenen Metallmenge und dem Metallpreis ermittelt wird. Dabei kann der Preis des wiedergewonnenen Metalls von seinen Eigenschaften und damit von dem angewandten Recyclingverfahren abhängig sein. Dadurch können unter-

schiedliche Erlöse in Abhängigkeit vom Recyclingverfahren erzielt werden. Für eine Kalkulation der Wirtschaftlichkeit des Katalysatorrecycling müssen also die tatsächlichen Erlöse für das Metall zugrunde gelegt werden.

Die Überprüfung der Wirtschaftlichkeit des Recycling kann nur im Vergleich zu den anderen Handlungsmöglichkeiten erfolgen. Das Recycling ist wirtschaftlich vorteilhaft, wenn der Ertrag positiv ist bzw. die Kosten geringer sind als die der anderen Alternativen. Dabei sind auch eventuelle Kosten des Notifizierungsverfahrens zu berücksichtigen. In Tabelle 64 wird ein Beispiel für eine Wirtschaftlichkeitsrechnung gegeben. Dabei werden die Transportkosten als identisch betrachtet und in die Rechnung nicht aufgenommen.

Tabelle 64: Beispiel einer Wirtschaftlichkeitsrechnung für das Recycling und die Beseitigung eines Ni-Katalysators

Kosten und Ertrag des Recycling [€/t]		Kosten und Ertrag des Deponierens [€/t]	
Kosten der Vorbehandlung	-200	Kosten der Vorbehandlung	-650
		Kosten der Deponie	-200
Kosten des Recycling	-750		
Ertrag aus dem Metallverkauf (3% Ni)	225		
Ertrag aus dem Trägermaterial	0		
Summe	-725	Summe	-850

Wie oben erwähnt, sollten für eine endgültige Entscheidung auch die nicht-monetären Einflussfaktoren, z.B. im Rahmen einer Nutzwertanalyse, berücksichtigt werden (zur Nutzwertanalyse siehe z.B. [127]). Für eine Gesamtbetrachtung können auch die anderen Einflussgrößen in die Nutzwertanalyse einbezogen werden. Die Alternativen können Verwertung und Beseitigung oder verschiedene Verwertungsverfahren sein. Die Kriterien werden dann nach Erfahrung und damit subjektiv gewichtet und anschließend für jede Alternative, ebenfalls auf Erfahrungswerten basierend, bewertet. Die Nutzwerte ermittelt man für jedes Kriterium als Produkt aus der Gewichtung und der jeweiligen Bewertung. Der subjektive Charakter der Gewichtung und Bewertung wird manchmal als ein Nachteil angesehen. Jedoch ist die Nutzwertanalyse eine systematische Vorgehensweise, die den Anwender dazu zwingt, sich mit den Kriterien und ihrer Bedeutung zu beschäftigen (siehe Tabelle 65).

Tabelle 65: Tabelle für die Anwendung der Nutzwertanalyse zur Entscheidung über den Verbleib von verbrauchten Katalysatoren

Kriterien (Parameter)	Alternative I			Alternative II		
	Gewichtung	Bewertung	Punktzahl	Gewichtung	Bewertung	Punktzahl
1 Rechtliche Anforderung • Eventuelle Probleme bei der Einhaltung der rechtlichen Regelungen • Aufwand bei der Erfüllung der rechtlichen Regelungen (Notifizierung) 2 Technische Kriterien • Mögliche technische Probleme beim Recycling des verbrauch. Katalysators • Wahrscheinlichkeit der Nichterfüllung der Recyclingziele • Mögliche technische Probleme bei der Vorbehandlung 3 Monetäre wirtschaftliche Kriterien • Kosten des Recycling [€/a] • Kosten der Deponie [€/a] • Kosten der Vorbehandlung [€/a] 4 Nicht-monetäre wirtschaftliche Kriterien • Risiko aufgrund von Kontamination in der Deponie • Risiko aufgrund unsachgemäßer Beseitigung durch das Entsorgungsunternehmen • Fehlen von Erfahrungen angesichts zukünftiger rechtlicher Regelungen 5 Ökologische Bewertung • Endgültiger Verlust der Metalle • Keine Verwertung des Trägermaterials • Mögliche Kontamination der Umwelt durch auswaschbare Schwermetalle und Verunreinigungen beim Deponieren • Umweltbelastung durch gasförmige Emissionen aus dem Recycling • Umweltbelastung durch Abwässer aus dem Recycling • Umweltbelastung durch Rückstände aus dem Recycling • Ressourcenverbrauch durch das Recycling 6 Andere Faktoren • Transport Summe						

9.5 Fazit

Drei Gruppen von Einflussfaktoren wirken auf den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren. Die rechtlichen Regelungen stellen die Rahmenbedingungen dar, die auf jeden Fall erfüllt werden müssen. Schwierigkeiten bereitet die Interpretation von einigen rechtlichen Festlegungen. Dazu gehören die Einstufung von verbrauchten Katalysatoren, die Abgrenzung von Verwertung und Beseitigung und die Dauer der Abfalleigenschaft.

Viele Kriterien sind gleichzeitig technischer und wirtschaftlicher Art. Damit ist die Grenze zwischen technischen und wirtschaftlichen Einflussfaktoren in den meisten Fällen fließend, da man mit ausreichendem Aufwand die meisten technischen Hürden überwinden kann. Es ist daher sinnvoll, technische Einflussfaktoren nur dann zu untersuchen, wenn sie mit wirtschaftlich vertretbaren Mitteln realisiert werden können.

In der Praxis werden die rechtlichen und technischen Einflussfaktoren als Restriktionen betrachtet, während die wirtschaftlichen als Grundlage für eine Entscheidung verwendet werden. Für eine vorläufige Entscheidung werden Näherungsmethoden eingesetzt. Für eine endgültige Entscheidung sollten alle technischen und wirtschaftlichen Einflussfaktoren berücksichtigt werden. Dies kann im Rahmen einer ausführlichen Wirtschaftlichkeitsrechnung unter Berücksichtigung von nicht-monetären Einflussfaktoren geschehen. Auch eine Nutzwertanalyse kann erstellt werden.

Vergleicht man die Recyclingkosten mit den Kosten für die Metallgewinnung aus Erzen, so ist das Recycling bei einigen Metallen eindeutig günstiger. Als Beispiel seien hier die Energieersparnisse bei Kupfer und Zink genannt, wenn primäre mit sekundären Rohstoffen verglichen werden. Bei Kupfer beläuft sich die Energieersparnis auf 100 GJ für die Tonne, und auf Zink 20 GJ [94]. Jedoch sind diese Angaben allgemeiner Art, und man muss jeden Fall gesondert betrachten.

10. Maßnahmen zur Förderung des Recycling von Katalysatoren

In diesem Kapitel werden mögliche Maßnahmen diskutiert, die zur Förderung des Recycling und der Verwertung von verbrauchten Katalysatoren beitragen können. Da, wie oben aufgezeigt wurde, das größte Potenzial bei den Nichtedelmetallkatalysatoren liegt, werden nur diesbezügliche Maßnahmen besprochen.

10.1 *Transparenz als Instrument der Einflussnahme*

Bis heute sind genaue Kenntnisse über die Mengen der Katalysatoren und über ihren Verbleib nicht vorhanden. Die Entsorgungswege sind in vielen Fällen nicht transparent. In der Praxis wird dieser Bereich der Abfallentsorgung mit Diskretion umhüllt. Dabei ist die Transparenz von einem Anwendungsbereich zum anderen verschieden. In der Erdölverarbeitung wird die Transparenz durch eine relativ geringe Anzahl von Prozessen und Katalysatoren, durch eine geringe Anzahl von Anwendern sowie durch überwiegend nicht-proprietäre Katalysatoren gefördert. Auch bei den Entstickungskatalysatoren in Großkraftwerken ist die Transparenz relativ groß, weil es ebenfalls eine geringe Anzahl von Katalysatoren und Anwendern gibt. Anders sieht es in der chemischen Industrie mit tausenden verschiedener Prozesse und Katalysatoren aus, die zu einem großen Teil proprietär sind. Außerdem ist die Anzahl der Betriebe sehr groß, die nur kleine Mengen von Katalysatoren konsumieren.

Es gibt vielfältige Gründe für die mangelnde Transparenz. Erstens werden durch die Katalysatoranwender kaum Angaben zu den verbrauchten Katalysatoren gemacht. Nur selten findet man in den Umweltberichten von Chemie- und Erdölunternehmen Angaben zu den Mengen der entsorgten verbrauchten Katalysatoren. Zweitens ist die statistische Erfassung des Verbleibs von verbrauchten Katalysatoren unvollständig (siehe hierzu Kap. 9.1.4).

Es existiert in Deutschland auch keine Interessensvertretung von Entsorgungsunternehmen für verbrauchte Katalysatoren, die sich mit diesen Fragen auseinandersetzt. Für die meisten Entsorgungsunternehmen in Deutschland ist das Geschäft mit den verbrauchten Katalysatoren untergeordnet im Vergleich zu anderen Quellen für Sekundärrohstoffe. Daher stehen die Datenakquisition und -pflege über verbrauchte Katalysatoren nicht im Vordergrund. Dies ist auch nur dann in einer brauchbaren Form möglich, wenn die Katalysatoranwender solche Daten freigeben.

Ein Beispiel für die Kooperation zwischen den verschiedenen Akteuren zur Erhöhung der Transparenz und zur Lösung der Probleme der verbrauchten Katalysatoren ist die „Japan Spent Catalyst Recovery Association“. Diese Organisation, in der Vertreter der Katalysatorhersteller, -anwender und -entsorger sowie Regierungsvertreter sitzen, hat zum Ziel, das Recycling von Metallkatalysatoren zu fördern. Im Jahre 2000 gehörten Vertreter von 32 Unternehmen dazu, die in sechs Arbeitsgruppen organisiert sind: PGM, Ni-Co, Mo-V-W, Aluminiumoxid, seltene Metalle und internationale Angelegenheiten. Schwerpunkte der Arbeit der Organisation liegen in Koordination, Beratung der Unternehmen sowie in Forschung und Entwicklung [1, S.53].

Eine Diskussion zwischen den Anwendern von Katalysatoren auf der einen Seite und den Anspruchsgruppen (Gesetzgeber, politische Parteien, Kapitaleigner, Umweltverbände usw.) auf der anderen Seite kann aus Mangel an Transparenz nicht sachlich geführt werden. Potenzielle Kritiker verfügen nicht über ausreichendes Datenmaterial, um ihre Kritik zu untermauern. Die Katalysatoranwender ihrerseits können nicht ihre Argumente durch harte Fakten

unterstützen. Der Gesetzgeber hat ebenfalls keine ausreichende Datenbasis, um die rechtlichen Regelungen der Realität anzupassen.

Eine Transparenz würde die Diskussion um die verbrauchten Katalysatoren versachlichen. Dafür müssten alle Akteure Daten zu den verbrauchten Katalysatoren offen legen, zu denen auch Informationen über die Kette der Akteure in der Katalysatorentsorgung gehören. Das Argument der Vertraulichkeit kann für bestimmte Prozesse und Katalysatoren gelten. Teilweise sind aber die Prozessdaten bekannt. Außerdem können vertrauliche Daten anonymisiert werden. Die Erhebung von statistischen Umweltdaten durch das Statistische Bundesamt und die statistischen Landesämter können diesen Prozess wesentlich unterstützen. Der neue EAK-Abfallkatalog liefert eine gute Grundlage für eine komplette und übersichtliche statistische Erhebung.

Eine höhere Transparenz wäre im Interesse aller Beteiligten. Sie ist für die Katalysatoranwender interessant, die dann wissen, was mit den eigenen verbrauchten Katalysatoren passiert, und dadurch mögliche Risiken vermeiden, die zu Imageverlust durch unsachgemäße Handhabung durch Andere führen. Zudem können erbrachte Leistungen durch Markttransparenz vergleichbar werden.

Die Entsorgungsunternehmen würden durch mehr Transparenz eine größere Sicherheit für Investitionen in neue Anlagen bekommen. Eine Transparenz des Marktes für verbrauchte Katalysatoren würde außerdem die „schwarzen Schafe“ in der Recyclingbranche aufdecken und das Image der gesamten Branche verbessern.

Die Forderung nach Transparenz gilt für die gesamte Katalysatoranwender-Entsorgungsunternehmen-Kette. Auf Seiten der Katalysatoranwender kann dies durch eine Anzahl von Maßnahmen gefördert werden:

- Die Katalysatoranwender können von den beauftragten Entsorgungsunternehmen Verwendungsnachweise fordern, wie dies von einem Mitarbeiter eines großen Chemieunternehmens vorgeschlagen wurde [78].
- Die Katalysatoranwender können Angaben zu der Entsorgungskette und dem endgültigen Verbleib der verbrauchten Katalysatoren machen. In diesem Falle müssten sie die von ihnen beauftragten Entsorgungsunternehmen zum Offenlegen der Entsorgungskette verpflichten.
- Die anfallenden verbrauchten Katalysatoren können in den Umweltberichten der Katalysatoranwender differenzierter dargestellt werden, z.B. nach Katalysatorart und Menge für jede Katalysatorgruppe.

Auf Seiten der Entsorgungsunternehmen und ihren Verbänden können folgende Maßnahmen die Transparenz erhöhen:

- Die entsorgten Katalysatoren werden nach Katalysatorart, Recyclingrate und Verwertungsrate statistisch erfasst.
- Ein Verband der Entsorgungsunternehmen für verbrauchte Katalysatoren kann gegründet werden, der neben vielen anderen Aufgaben auch zur Transparenz beitragen kann, indem er die oben erwähnten Statistiken erfasst und auswertet.

Auch die Katalysatorhersteller können zur Transparenz im Rahmen der freiwilligen Rücknahme von verbrauchten Katalysatoren beitragen, indem sie Daten hierzu veröffentlichen. Dazu gehören Menge und Entsorgungsweg der freiwillig zurückgenommenen Katalysatoren. Dies kann beispielsweise anonymisiert durch ihre Verbände und Interessensvertreter erfolgen.

10.2 Aufklärung als Instrument der Einflussnahme

Aufklärungsarbeit kann durch Behörden und Verbände durchgeführt werden. Das Ziel sollte sein, die Betroffenen zu informieren und ein Problembewusstsein zu schaffen. Die Interessensverbände der Katalysatoranwender können beispielsweise ihre Mitglieder über die Entsorgungsmöglichkeiten und –kosten informieren. Die Vorteile für die Umwelt, aber auch für die Katalysatoranwender, wie z.B. die Minimierung des Risikos für das Unternehmen, können im Vordergrund stehen. Dies kann beispielsweise durch Informationsschriften, Informationsveranstaltungen, Kongresse und ähnliches erfolgen³².

Eine wissenschaftliche Behandlung des Themas, an der auch Universitäten und Forschungsinstitute teilnehmen könnten, würde nicht nur wissenschaftliche Lösungen für anstehende Probleme liefern, sondern auch die Diskussion vorantreiben und das Bewusstsein dafür schärfen.³³

Die Entsorgungswirtschaft kann auf der anderen Seite durch Organisation von oder Teilnahme an Fachgesprächen, Tagungen und ähnliches die Möglichkeiten und Grenzen des Recycling und der Verwertung präsentieren. Interessensvertretungen der Entsorgungswirtschaft können dazu eng mit den Interessensvertretungen der Katalysatorhersteller und -anwender sowie den Behörden zusammenarbeiten, um die Aufklärung zu fördern und gemeinsam umweltfreundliche Konzepte zu entwickeln (siehe auch Kap. 10.7).

10.3 Innovationen als Instrument der Einflussnahme

In diesem Kapitel sollen nur Innovationen besprochen werden, die für die verbrauchten Katalysatoren direkt gelten. Andere Maßnahmen, die der Verlängerung der Lebensdauer von Katalysatoren oder der Verringerung der eingesetzten Katalysatormenge durch Steigerung der Aktivität dienen, sind nicht Gegenstand der Diskussion hier.

Innovationen zur Förderung des Recycling von Katalysatoren können beim neuen Katalysator ansetzen. Da für eine katalytische Reaktion in vielen Fällen mehrere verschiedene Katalysatoren eingesetzt werden können, soll die Rezyklierfähigkeit des Katalysators einer der Kriterien für seine Auswahl bzw. Entwicklung gelten. Beispielsweise sind Edelmetallkatalysatoren leichter zu recyceln als Nichtedelmetallkatalysatoren. Außerdem sind die benötigten Mengen kleiner. Im Falle einer Konkurrenzsituation zwischen einem Edelmetall- und Nichtedelmetallkatalysator, ist der Edelmetallkatalysator vom Recyclingstandpunkt aus günstiger. Man muss natürlich auch andere Kriterien berücksichtigen, wie die Aktivität, die Selektivität, den Preis usw.

Innerhalb der Gruppe der Nichtedelmetallkatalysatoren sind manche Katalysatoren besser rezyklierbar als andere. Generell kann man sagen, dass Katalysatoren aus reinem Metall oder Metalllegierungen sowie Vollkatalysatoren einfacher zu recyceln sind als Trägerkatalysatoren. Als Beispiel sind hierzu die Raney-Katalysatoren zu erwähnen, die regelmäßig recycelt werden. Am schwierigsten sind Trägerkatalysatoren zu recyceln, die mehrere Metallkomponenten enthalten.

³² Eine Beispiel hierzu stellt die Broschüre der ECMA dar [45].

³³ In diesem Zusammenhang sind die zwei durch die DECHEMA im Jahre 1998 und 2002 organisierten Tagungen zum Thema „verbrauchte Katalysatoren“ zu erwähnen, an denen Mitarbeiter von Katalysatorherstellern und -anwendern sowie von Entsorgungsunternehmen und wissenschaftlichen Einrichtungen teilgenommen haben.

Das Metall spielt auch eine wichtige Rolle. Einige Metalle sind einfacher zurückzugewinnen als andere bzw. können wegen vorhandener Recyclingkapazitäten für das Metall eher recycelt werden. Jedoch sind diesen Überlegungen Grenzen gesetzt. Die Anforderungen an die Katalysatoren hinsichtlich Aktivität, Selektivität und Standzeit müssen zuerst erfüllt werden. Dadurch wird der Spielraum für solche Überlegungen klein.

Nicht nur die Förderung des Recycling soll das Ziel von Innovationen sein, sondern auch die Förderung der Verwertung in anderen Verwendungen. Dies gilt sowohl für die Aktivkomponente als auch für das Trägermaterial. Als Beispiel seien hier feste Säuren und Zeolithe erwähnt, die nicht recycelt, dafür aber in vielen Fällen verwertet werden.

Durch die Aufnahme von Recycling- und Verwertungsanforderungen in das Zielsystem bei der Entwicklung von Katalysatoren kann der Entwicklungsprozess in diesem Sinne gesteuert werden. Dieses Ziel sollte auch in monetären Einheiten, d.h. durch Einsparung bei der Entsorgung, seinen Ausdruck finden. Solche Informationen sollten dann an die Kunden weitergegeben werden, um eine ganzheitliche Entscheidung für einen bestimmten Katalysator zu erleichtern.

Innovationen können auch direkt bei der Entwicklung von Recyclingverfahren und von neuen Entsorgungskonzepten eingesetzt werden. Obwohl eine große Anzahl von Recyclingverfahren vorhanden ist, besteht Bedarf in folgenden Bereichen (siehe hier auch Kap. 9.2.2):

- Anpassung von vorhandenen Verfahren: Vorhandene Recyclingverfahren müssen eventuell für neue Katalysatoren bzw. für Katalysatoren, die bis jetzt beseitigt wurden, angepasst werden, um die Ziele des Recycling zu erreichen. Dies kann durch die Ermittlung von optimalen Betriebsbedingungen, wie z.B. Druck, Temperatur und Zusammensetzung, und die Auswahl von Betriebsmitteln, wie z.B. Säuren und Basen für den Aufschluss, Extraktionsmittel und ähnlichem erreicht werden. Auch kann eine optimale Anwendung von vorhandenen Apparaten und Maschinen in einem Unternehmen Gegenstand von Innovationen sein. Lösungen können z.B. in flexibleren Verbindungen zwischen den Apparaten und Maschinen, in besserer Steuerung und Regelung, in der Optimierung der Produktionsplanung und -steuerung liegen.
- Entwicklung von Recyclingverfahren: Für bereits etablierte sowie für sich in der Entwicklung befindliche Katalysatoren müssen eventuell neue Recyclingverfahren entwickelt werden, da die vorhandenen Verfahren nicht zum Ziel des Recycling führen. In manchen Fällen werden dieselben Apparate und Maschinen verwendet. Die Entwicklung eines neuen Verfahrens ist relativ aufwändig. Dies gilt vor allem für Mehrkomponenten-Trägerkatalysatoren. Eine solche Entwicklung lohnt sich vor allem für Katalysatoren, die in größeren Mengen anfallen, wie die Entstickungskatalysatoren. Hierzu gehört auch die Erprobung von Verfahren, die sich in anderen Bereichen der Verfahrenstechnik und der Hüttentechnik bewährt haben. Dies gilt nicht nur für Aufschlussverfahren, sondern in starkem Maße auch für die Trennverfahren im Zusammenhang mit den hydrometallurgischen Verfahren.

Generell kann man sagen, dass das Entwicklungspotenzial bei hydrometallurgischen Verfahren größer ist als bei pyrometallurgischen. Daher ist der Bedarf für Forschung und Entwicklung auch größer.

Die Anpassung vorhandener Verfahren bzw. die Neuentwicklung sollte idealerweise mit der Entwicklung von neuen Katalysatoren verlaufen. Mit der Einführung des neuen Katalysators steht dann das Recyclingverfahren zur Verfügung. Dies kann im Rahmen von Kooperationen zwischen den Katalysatorherstellern und den Recyclingunternehmen geschehen (siehe auch Kap. 10.7).

Für bereits etablierte Katalysatoren, für die noch keine Recyclingverfahren verfügbar sind, sind Innovationen dringend notwendig, wenn folgende Kriterien erfüllt sind:

- größere Mengen des anfallenden Katalysators,
- höhere Metallgehalte,
- Potenzial für wirtschaftliches Recycling und/oder
- kritische Beseitigung.

Eine Reihe von Katalysatoren erfüllen diese Bedingungen. Beispiele hierzu sind die Entstickungskatalysatoren auf Basis von V, W und Mo, V-Katalysatoren zur Herstellung von Schwefelsäure, einige Ni-Katalysatoren sowie Cu-Cr- und Fe-Cr-Katalysatoren. Bei den V-Entstickungskatalysatoren sind die Hauptprobleme der relativ geringe Metallgehalt von weniger als 5%, teilweise nur 1%, und die Verunreinigungen durch den Prozess. Für ein Recycling sprechen die hohen Preise des Vanadiums und die relativ großen Mengen der verbrauchten Katalysatoren. V-W- und Mo-Entstickungskatalysatoren haben dagegen einen höheren Metallgehalt (bis zu 10%). Sie haben aber eine geringere Bedeutung als die V-Katalysatoren. Verschiedene Ansätze und Versuche haben bis jetzt nicht zu dem erhofften Durchbruch geführt (siehe z.B. [104], [36]). Die oben genannten Argumente rechtfertigen jedoch weitere Untersuchungen.

V-Katalysatoren aus der Schwefelsäure-Herstellung sind nicht einfach zu recyceln (siehe Kap. 8.4.8). Technologien sind aber verfügbar, die zu Zeiten hoher V-Preisen tatsächlich eingesetzt werden. Diese könnten optimiert werden, um die Wirtschaftlichkeit zu verbessern, damit auch bei relativ niedrigen V-Preisen ein Recycling wirtschaftlich ist. Auch Alternativverfahren könnten entwickelt werden, die eventuell kostengünstiger sind (siehe z.B. [39]).

Ni-Katalysatoren weisen eine relativ hohe Recyclingrate auf. Jedoch besteht Forschungsbedarf für diejenigen Katalysatoren, die bereits heute an der Grenze der Wirtschaftlichkeit stehen. Dies sind Ni-Katalysatoren mit einem Metallgehalt von weniger als 10% bzw. solche, die weitere Metalle enthalten.

Bei Cu-Cr- und Fe-Cr-Katalysatoren wirkt das Chrom störend auf ein Recycling in einem Schmelzofen für Kupfer bzw. im Hochofen. Die anfallenden Mengen, vor allem an Cu-Chromat, sind bedeutend, so dass auch hier Wege zum Recycling solcher Katalysatoren gefunden werden sollten.

Für die Einflussnahme auf das Recycling durch Innovationen gibt es jedoch eine Reihe von Grenzen, die im Folgenden diskutiert werden:

- Die Entwicklung von Verfahren ist teuer und benötigt Zeit.
- Es sind teilweise komplizierte technologische Probleme zu lösen, z.B. bei bestimmten Metallkombinationen und schwer rezyklierbaren Trägermaterialien.
- Die einzelnen Katalysatoren fallen teilweise in kleinen Mengen an, so dass die Entwicklungsarbeiten sich nicht amortisieren können.
- Die Entsorgungsunternehmen sind meistens mittelständische Unternehmen, die über begrenzte Finanzmittel für Forschung und Entwicklung verfügen.

Solche Innovationen können als Umwelttechnologien betrachtet werden und sind teilweise förderfähig. Es wäre von großem Nutzen für dieses Gebiet, wenn spezielle Förderprogramme aufgelegt werden. Es empfiehlt sich jedoch die Fördermittel gezielt einzusetzen, um Recyclingverfahren für besonders kritische Katalysatoren zu entwickeln. Die oben erwähnten Eigenschaften können als Kriterien dafür herangezogen werden.

Ein Ziel von Innovationen kann auch die Entwicklung von Entsorgungskonzepten sein. Dabei handelt es sich um Gesamtkonzepte, die eventuell verschiedene Entsorgungsarten miteinander verbinden. Einige Beispiele werden im Folgenden genannt:

1. Kombination von hydrometallurgischen Verfahren und Bergversatz: Durch ein hydrometallurgisches Verfahren entstehen verkaufsfähige Nichtedelmetallkonzentrate sowie feste Rückstände und konzentrierte Salzlösungen. Die letzten beiden Komponenten werden als Bergversatzmaterial verwertet [100]. Dieses Konzept, das ursprünglich für Metallschlämme entwickelt wurde, kann eventuell auch für verbrauchte Katalysatoren verwendet werden.
2. Integrierte Verwertungskonzepte für das Trägermaterial: Die Verwertung des Trägermaterials wird in das Recyclingverfahren integriert. Das können sowohl pyro- als auch hydrometallurgische Verfahren sein. D.h., bereits bei der Entwicklung eines Recyclingverfahrens macht man sich Gedanken über die Verwertung der festen Rückstände. Dazu gehören Marktuntersuchungen und Gespräche mit potenziellen Abnehmern. Eventuell muss das Recyclingverfahren modifiziert werden, um ein verkaufsfähiges Produkt zu erhalten.

10.4 Freiwillige Katalysatorrücknahme als Instrument der Einflussnahme

Eine Möglichkeit zur Förderung des Recycling von verbrauchten Katalysatoren ist die freiwillige Rücknahme von Katalysatoren durch die Hersteller. Damit ist nicht die bei Edelmetallkatalysatoren oft beobachtete Praxis des Katalysator-Leasing gemeint, sondern eine neue Form der Kooperation zwischen Katalysatorherstellern und –anwendern, die darauf basiert, dass sich der Katalysatorhersteller gegenüber dem Katalysatorkäufer verpflichtet, die verbrauchten Katalysatoren kostenlos zurückzunehmen.

Dieses Modell ist in Deutschland seit einigen Jahren die gängige Praxis bei den Zeolithen für das katalytische Cracken, die durch die Katalysatorhersteller zurückgenommen werden, um sie in Zementwerken zu verwerten (siehe Kap. 6.2). Auch bei den Entstickungskatalysatoren ist dies immer mehr die übliche Praxis (siehe Kap. 3.5). Das Gleiche tun inzwischen einige Katalysatorhersteller für gut rezyklierbare Katalysatoren, wie z.B. Ni-Katalysatoren³⁴.

Diese Möglichkeit ist vor allem bei Katalysatoren zu beobachten, die relativ einheitlich in größeren Mengen verwendet werden. Der Katalysatorhersteller kann dies als Marketinginstrument einsetzen und hat den Vorteil der Menge. Er kann Konzepte mit Recyclingunternehmen entwickeln und durchführen, wie dies bei den Zeolithen aus dem katalytischen Cracken der Fall ist. Außerdem wird keine Transportgenehmigung benötigt, da es sich um eine freiwillige Rücknahme durch den Hersteller handelt (§1 Abs. 2 TgV). Die Kosten verteilen sich auf viele Abnehmer und sind damit tragbar. Dagegen steht der Katalysatoranwender, der eine kleinere Menge eines verbrauchten Katalysators entsorgen will, vor mehreren Problemen. Das erste Problem ist, das geeignete Entsorgungsunternehmen zu identifizieren und sich eventuell von der Kompetenz und Zuverlässigkeit des Unternehmens zu überzeugen. Das zweite Problem ist, eine Entscheidung über die Art der Entsorgung (Recycling, Verwertung oder Beseitigung) zu fällen und die Entscheidung zu verantworten. Das dritte Problem ist der fachmännische Transport des verbrauchten Katalysators, der oft durch Spezialunternehmen durchgeführt werden muss. Auch sind die spezifischen Entsorgungskosten wegen der kleineren Mengen höher.

³⁴ Beispielsweise bietet Syntex eine solche Möglichkeit für bestimmte Katalysatoren an.

Die wirtschaftliche Belastung für den Katalysatorhersteller ist damit bedeutend kleiner als für den Katalysatoranwender. Diese können in der Größenordnung von wenigen hundert Euro pro Tonne liegen. Im Vergleich zum Preis eines frischen Katalysators von 5.000 bis 10.000 € pro Tonne sind die Entsorgungskosten für den Katalysatorhersteller sehr gering und könnten aus dem Budget für Marketing bezahlt werden. Die Kundenbindung ist für die Katalysatorhersteller ein ausschlaggebendes Argument.

Der Katalysatorhersteller muss nicht unbedingt die zurückgenommenen Katalysatoren recyceln. Er entscheidet aufgrund wirtschaftlicher Überlegungen. Wegen der relativ großen Menge eines einheitlichen Katalysators kann diese Entscheidung eher positiv als bei dem Katalysatoranwender ausfallen. Auch kann das Recycling des verbrauchten Katalysators durch den Hersteller eine Imagefrage und damit ein Werbeinstrument sein. Aus Sicht des Umweltschutzes ist diese Entwicklung positiv zu beurteilen, nicht nur wegen der höheren Wahrscheinlichkeit des Recycling, sondern auch wegen der größeren Transparenz über den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren.

Diese Möglichkeit kann durch wirtschaftliche Anreize für die Katalysatorhersteller gefördert werden, indem ein Teil der durch die Rücknahme entstehenden Kosten durch einen Fonds ausgeglichen werden (siehe hierzu Kap. 10.5).

Der Katalysatoranwender kann auf der anderen Seite diesen Prozess beeinflussen, indem er diejenigen Hersteller bevorzugt, die diese Möglichkeit anbieten. Er sieht seinen Vorteil im reduzierten Aufwand für die Auftragserteilung an das Entsorgungsunternehmen und im Einsparen von Entsorgungskosten. Es ist ihm bewusst, dass der Katalysatorhersteller die entstehenden Kosten auf den Produktpreis mindestens teilweise abwälzen muss, jedoch sind sie in der Regelfall geringer als die durch die eigene Entsorgung entstehenden Kosten.

Es ist zu erwarten, dass sich die Rücknahme von verbrauchten Katalysatoren ausbreiten wird und mehr Unternehmen diese Möglichkeiten anbieten. Dies steht im Zusammenhang mit der verschärften Konkurrenz auf dem Katalysatormarkt und der Bereitschaft der Katalysatoranwender, einen Zuschlag für diesen Service zu zahlen. Es muss aber abgewartet werden, ob sie sich zur generellen Praxis entwickelt. Problematisch könnte die lange Standzeit vieler Katalysatoren sein (z.B. 10 Jahre bei manchen Katalysatoren), die den Katalysatoranwender dazu verführt, sich mit dem Verbleib der Katalysatoren nicht zu beschäftigen und sich aufgrund des Preises oder der Qualität für einen Katalysatoranbieter zu entscheiden. Außerdem würde diese Konzeption mehrere Jahre benötigen, um auf dem Katalysatormarkt wirksam zu werden. Katalysatorhersteller können sich eventuell gegen eine solche Praxis aussprechen, weil sie nicht zur Kernkompetenz gehört. Außerdem könnte es sein, dass die Kunden diese kostenlose Dienstleistung nicht honorieren und sich aufgrund anderer Kriterien entscheiden.

Die Diskussion über eine gesetzliche Verpflichtung der Katalysatorhersteller zur Rücknahme der verbrauchten Katalysatoren ist in einigen Ländern angelaufen und wird in letzter Zeit auch in Deutschland aktuell. Da diese Frage eher rechtlicher Art ist, wird sie ausführlich in Kap. 10.6 besprochen. Vom praktischen Standpunkt aus können unterschiedliche Modelle diskutiert werden. Entweder ist jeder Katalysatorhersteller nur für seine Katalysatoren verantwortlich, die er zurücknimmt und an ein Entsorgungsunternehmen weitergibt, oder die Entsorgung erfolgt durch ein von den Katalysatorherstellern finanziertes Rücknahmesystem, wie es bei der Rücknahme von Batterien der Fall ist.

Verschiedene Katalysatorhersteller bieten eine Beratung für die Entsorgung ihrer verbrauchten Katalysatoren an, ohne sich zur Rücknahme zu verpflichten. Dazu gehören beispielsweise die Degussa AG und die Südchemie AG. Dabei können Entsorgungsunternehmen

empfohlen werden, die über fachliche Kompetenz für die Entsorgung eines bestimmten Katalysators verfügen. Die Katalysatorhersteller auditieren eventuell die von ihnen empfohlenen Entsorgungsunternehmen, um die Empfehlung gegenüber ihren Kunden vertreten zu können. Dies kann eine nützliche Unterstützung des Katalysatoranwenders sein, da er sich nicht mit der Frage der Kompetenz des Entsorgungsunternehmens beschäftigen muss. Entscheidet der Katalysatoranwender nach rein monetären Kriterien, kann er sich eventuell gegen diese Empfehlung und damit für eine billigere Entsorgungsform aussprechen. Daher ist dieser Weg nicht in allen Fällen wirkungsvoll. Auch die Sorgfalt, mit der der Katalysatorhersteller die Entsorgungsunternehmen auswählt, ist ein wichtiger Aspekt für den Erfolg dieses Konzepts. Diese Methode zeigt in der Praxis auch nur einen begrenzten Erfolg, da die großen Katalysatorverbraucher bereits den Entsorgungsmarkt gut kennen und eventuell bevorzugt mit bestimmten Entsorgungsunternehmen zusammenarbeiten. Daher erscheint sie im Sinne des Umweltschutzes weniger wirksam zu sein als die freiwillige Rücknahme der verbrauchten Katalysatoren.

10.5 Wirtschaftliche Anreize als Instrument der Einflussnahme

In manchen Fällen ist das Recycling nur unbedeutend teurer als die Beseitigung, bzw. das Recycling nur in Phasen niedriger Metallpreise nicht konkurrenzfähig. Für solche Fälle können wirtschaftliche Anreize das Recycling konkurrenzfähig machen, wobei sie als ein vorübergehendes Instrument zu betrachten sind, um eine gleichmäßige Recyclingquote zu gewährleisten oder um die Hürde der Wirtschaftlichkeit für bestimmte Katalysatoren zu überwinden. Eine solche Praxis ist aus dem Recyceln von anderen Abfällen bekannt, bei denen für bestimmte Zeiträume wirtschaftliche Anreize eingeführt wurden. Man denke dabei an den grünen Punkt. Ein Modell für wirtschaftliche Anreize soll im Folgenden diskutiert werden:

Die Bildung eines Fonds kann auf freiwilliger Basis erfolgen oder gesetzlich geregelt werden. In beiden Fällen steuern Akteure der Katalysatorwirtschaft (Katalysatorhersteller und/oder –anwender) zu diesem Fonds bei. Dieser unterstützt das Recycling von verbrauchten Katalysatoren in den oben genannten Fällen, um deren Anteil zu erhöhen.

Ein solcher Fonds würde dem Recycling einen Auftrieb geben, da dadurch eine Reihe von verbrauchten Katalysatoren die Wirtschaftlichkeitshürde überwinden. Langfristige Vorteile können durch den Mengeneffekt sowie durch die Entwicklung und den Bau von spezialisierten Anlagen entstehen.

Ein solches Modell wirft aber auch einige Fragen auf. Die erste Frage ist die Höhe des Zuschusses. Die zweite Frage ist die Auswahl von Katalysatoren, deren Recycling gefördert werden soll.

Eine Reihe von Katalysatoren können recycelt werden, wenn das Recycling mit maximal 300 € pro Tonne bezuschusst wird. Beispiele hierzu sind Ni-Katalysatoren mit einem Metallgehalt zwischen 7-10% und V-Katalysatoren mit einem Metallgehalt zwischen 3-5%. Zur Auswahl der Katalysatoren kann ein Kriterienkatalog entwickelt werden (siehe beispielsweise die Kriterien in Kap. 10.3).

Eine ökologische Rechtfertigung der Auswahl und der Bezuschussung muss von Fall zu Fall entschieden werden. Denn wie in dieser Untersuchung oft festgestellt wurde, ist das Recycling nicht immer der Beseitigung überlegen. Die Schwierigkeit wird darin bestehen, dass praktisch für jeden Katalysator eine solche Untersuchung notwendig sein wird, deren Aufwand relativ hoch wäre. Ein weiterer Kritikpunkt an diesem Modell ist die Unsicherheit

über die zukünftige Entwicklung. Es ist nicht sicher, ob durch ein solches Modell die Marktkräfte nicht ausgeschaltet und Innovationen gehemmt werden. Derartige Maßnahmen sollten auch nicht zu einer Dauereinrichtung werden.

10.6 Möglichkeiten rechtlicher Einflussnahme

10.6.1 Die gesetzliche Grundlage für eine Einflussnahme

Das KrW-/AbfG legt in §22 die Verantwortung des Produktherstellers fest. Er trägt für die Erfüllung der Ziele der Kreislaufwirtschaft die Verantwortung, so dass „Erzeugnisse möglichst so zu gestalten sind, dass bei deren Herstellung und Gebrauch das Entstehen von Abfällen vermindert wird und die umweltverträgliche Verwertung und Beseitigung der nach deren Gebrauch entstandenen Abfälle sichergestellt ist“. Zu der in dem Gesetz definierten Produktverantwortung gehört sowohl die Entwicklung von umweltverträglichen Produkten (siehe hierzu Kap. 10.3 und Kap. 10.7) als auch eine mögliche Entsorgung der Erzeugnisse nach ihrem Gebrauch.

Durch dieses Gesetz hat der Gesetzgeber eine Handhabe, das Recycling von Katalysatoren zu beeinflussen. In der Praxis ist die Umsetzung wegen der technischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen jedoch schwierig (siehe Kap. 9.1.2).

Verschiedene Modelle für eine rechtliche Einflussnahme wurden vorgeschlagen und diskutiert. In den nachfolgenden Unterkapiteln sollen sie kurz dargestellt werden.

10.6.2 Rücknahmeverpflichtung der Katalysatorhersteller

Die Verpflichtung der Katalysatorhersteller zur Rücknahme von verbrauchten Katalysatoren legt die Verantwortung in die Hand der Hersteller. Analog zu Altfahrzeugen, Batterien usw. sollen die Hersteller dazu verpflichtet werden, die verbrauchten Katalysatoren zurückzunehmen und zu entsorgen (siehe auch Kap. 10.4). Dieses Modell wurde in den skandinavischen Ländern versucht. Die Umsetzung stößt jedoch auf Grenzen:

- Die Zusammensetzung des verbrauchten Katalysators weicht in vielen Fällen von denen des frischen Katalysators ab, hauptsächlich durch Prozessverunreinigungen. Damit wird der Hersteller verpflichtet, einen Katalysator mit einer anderen Zusammensetzung als die des frischen Katalysators zurückzunehmen. Hier liegt im Unterschied zu Altfahrzeugen und Batterien ein gravierender Unterschied.
- Teilweise werden die Katalysatoren in kleinen Mengen vertrieben. Außerdem sind die Standzeiten von manchen Katalysatoren sehr lang. Die Sammlung kleinerer Mengen, vor allem nach langen Standzeiten, ist aufwändig und stößt auf organisatorische Probleme.

Aus diesen Gründen wird dieser Vorschlag von den Katalysatorherstellern abgelehnt, die befürchten, dass zusätzliche Kosten auf sie zukommen, die sie wegen der heutigen Konkurrenzsituation nicht ohne weiteres durch höhere Preise auffangen können. Außerdem müssen sie sich mit Problemen beschäftigen, die außerhalb ihrer Kernkompetenz liegen. Vor allem hätten mittelständische Unternehmen nicht die Infrastruktur für solche Maßnahmen.

Befürworter dieses Modells sehen ähnliche Vorteile wie bei der freiwilligen Rücknahme (siehe Kap. 10.4). Sie sind dann noch ausgeprägter, da die Mengen größer sein werden. Außerdem wird die Transparenz über den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren besser. Es wird außerdem damit argumentiert, dass meistens eine starke Bindung zwischen Katalysator-

hersteller und –anwender besteht und Katalysatoren direkt, ohne Zwischenhändler, vertrieben werden.

Eine weitere Möglichkeit wäre eine freiwillige Selbstverpflichtung der gesamten Katalysatorwirtschaft zur Rücknahme der verbrauchten Katalysatoren. Solche Selbstverpflichtungen der chemischen Industrie gab es in der Vergangenheit mehrmals, wie z.B. bei FCKW. Das wäre im Zusammenhang mit einem Fonds denkbar (siehe Kap. 10.5).

10.6.3 Verpflichtung der Katalysatoranwender zum Recycling der verbrauchten Katalysatoren

Das Kreislaufwirtschaftsgesetz verpflichtet den Erzeuger von Abfall zur Verwendung der hierarchisch höheren Ebene, nämlich der Verwertung, hier des Recycling. Jedoch muss die Technologie verfügbar, die Maßnahme wirtschaftlich vertretbar und ökologisch sinnvoll sein. Die Vollzugsbehörden müssen alle drei Aspekte nachweisen. Während die beiden ersten Aspekte für viele Katalysatoren leicht nachzuweisen sind, ist der Nachweis, dass das Recycling die ökologisch sinnvollere Lösung ist, in vielen Fällen schwierig. Dies ist vor allem der Fall, wenn die Ressourcenschonung der Verringerung der Umweltbelastung gegenüber stehen (siehe auch Kap. 10.5).

10.6.4 Präzisierung und Harmonisierung von vorhandenen Gesetzen und Verordnungen

Neben den oben besprochenen Modellen kann die rechtliche Einflussnahme durch Präzisierung und Harmonisierung vorhandener Gesetze und Verordnungen bzw. durch Gesetzesänderungen erfolgen. Die in Kap. 9.1.8 besprochenen rechtlichen Probleme sollen hier in diesem Zusammenhang erläutert werden.

Das erste Problem ist die Abgrenzung der Verwertung und Beseitigung. Dies gilt vor allem für die Verwertung von verbrauchten Katalysatoren als Bergversatzmaterial (siehe Kap. 9.1.7). Die neue VersatzV legt zwar den Vorrang der Rückgewinnung von Metallen vor der Verwertung als Bergversatzmaterial fest (§ 3) und gibt Grenzwerte für Gehalte bestimmter Metalle an. Die Frage der wirtschaftlichen Zumutbarkeit ist damit aber noch nicht präzise beantwortet. Außerdem werden einige wichtige Katalysatormetalle, wie z.B. Vanadium und Cobalt, nicht berücksichtigt.

Das zweite Problem ist die Dauer der Abfalleigenschaft der verbrauchten Katalysatoren (siehe Kap. 9.1.8). Hier besteht hinsichtlich der Vorbehandlung und des Metallgehalts eigentlich auch Präzisierungsbedarf, um Missbrauch vorzubeugen. Vor allem gilt dies für die Schaffung von einheitlichen Standards in der EU. Es muss außerdem gewährleistet sein, dass es sich um eine seriöse Abnahme von Sekundärrohstoffen handelt.

Das dritte Problem ist die Klassifikation der verbrauchten Katalysatoren (siehe Kap. 9.1.8). Präzisierungsbedarf besteht sowohl bei der Einstufung der Bestandteile des Katalysators als auch bei der Kontamination. Unterschiede sind zwischen der Klassifikation für die Verbringung innerhalb Deutschlands und für die grenzüberschreitende Verbringung zu beobachten. Unterschiedliche Begriffe können außerdem zu Fehlinterpretationen führen. Dadurch entstehen Unsicherheiten bei der Klassifikation von verbrauchten Katalysatoren durch die Katalysatoranwender.

Harmonisierungsbedarf besteht auch bei der langfristigen Lagerung von verbrauchten Katalysatoren (siehe Kap. 7.3.3). In den EU-Ländern herrschen unterschiedliche Regelungen, die die Verbringungen in bestimmte Länder begünstigen.

10.7 Kooperationen als Instrument der Einflussnahme

Wenn die Akteure in der Katalysatorwirtschaft sich als Partner verstehen, können die Möglichkeiten des Recycling durch die Einführung von Kooperationen verbessert werden, die durch die Interessensverbände initiiert oder mindestens unterstützt werden. Aber auch Kooperationen zwischen einzelnen Unternehmen können das Recycling vorantreiben. Verschiedene Modelle sind dabei denkbar:

- Ein Katalysatorhersteller geht eine Kooperation mit einem kompetenten Recyclingunternehmen ein, um während der Entwicklungsphase eines Katalysators an Entsorgungskonzepten mitzuwirken. Die Kooperation bleibt nach der Markteinführung des Katalysators bestehen, indem der Katalysatorhersteller seinen Kunden den Kooperationspartner für das Recycling des verbrauchten Katalysators empfiehlt oder den Katalysator freiwillig zurücknimmt und beim Kooperationspartner recycelt.
- Das Gleiche ist auch für bereits vorhandene Katalysatoren möglich. Katalysatoranwender, -hersteller und -entsorger arbeiten gemeinsam an der Entwicklung eines Entsorgungskonzeptes. Katalysatoranwender und/oder -hersteller können als Auftraggeber auftreten und liefern eventuell Fachwissen über den Katalysator an das Entsorgungsunternehmen, das ein spezielles Recyclingverfahren entwickelt. Das Interesse des Katalysatorherstellers liegt bei einer solchen Kooperation in der Entwicklung eines rezyklierbaren Katalysators. Der Katalysatoranwender kann die Beseitigungskosten reduzieren und das Entsorgungsunternehmen ein neues Recyclingverfahren mit Marktpotenzial entwickeln. Solche Modelle erfordern eine langfristige Kooperation, da die Entwicklung eines Recyclingverfahrens aufwändig sein kann. Fördermittel können eventuell beantragt werden (siehe Kap. 10.3).
- Die Kompetenz des Recyclingunternehmens fließt in die Katalysatorentwicklung ein, um einen rezyklierbaren Katalysator zu entwickeln. Zu nennen ist hier beispielsweise die Auswahl des Trägermaterials. Durch solche Kooperationen kann die Wirtschaftlichkeit des Recycling verbessert werden.

10.8 Fazit

Die Steigerung der Recyclingrate bei verbrauchten Katalysatoren kann durch eine Anzahl von Maßnahmen gefördert werden. Diese sind unterschiedlicher Art und können sich ergänzen. Erfahrungen aus anderen Segmenten der Abfallwirtschaft bzw. aus anderen Ländern können herangezogen werden. Sie haben Modellcharakter und werden hier mit ihren Vor- und Nachteilen ohne Bewertung vorgestellt, um die Diskussion zu diesem Thema voranzutreiben.

Damit Maßnahmen sich positiv auswirken, müssen die unterschiedlichen Akteure mitwirken. Dies gilt vor allem für Maßnahmen zur Aufklärung sowie zur Förderung von Kooperationen und Innovationen. Um die Maßnahmen in Angriff zu nehmen und erfolgreich umzusetzen, ist ein Problembewusstsein notwendig. Verbände, Behörden und wissenschaftliche Institutionen können eine wichtige Rolle bei der Entwicklung des Umweltbewusstseins spielen.

Viele der diskutierten Maßnahmen, wie z.B. Innovationsförderung und Gewährung von wirtschaftlichen Anreizen, bedürfen einer Bewertung, die auf einer ganzheitlichen Betrachtung basiert. Aber auch bei der Umsetzung der Maßnahmen müssen die konkurrierenden

Alternativen bewertet werden. Die rechtlichen und technischen Aspekte bilden dabei die Rahmenbedingungen, während die ökologischen und wirtschaftlichen Aspekte die Entscheidungskriterien darstellen. Methodisch stehen verschiedene Alternativen, wie z.B. die Ökobilanzen und die Ökoeffizienz, zur Verfügung, die jedoch aufwändig und teilweise subjektiv belastet sind.

Innovationen können ein brauchbares Instrument zur Förderung des Recycling sein. Vor allem sollten gezielt Innovationen gefördert werden, die kritische Katalysatoren und Katalysatoren an der Schwelle zur Wirtschaftlichkeit zum Ziel haben.

Die Marktkräfte treiben zur Zeit die freiwillige Rücknahme von Katalysatoren voran. Ihre Anwendung ist aber zur Zeit auf wenige Katalysatoren beschränkt, die in größeren Mengen anfallen. Kurzfristig kann man dieses Instrument durch die Schaffung von Problembewusstsein fördern.

Vor allem ist die Diskussion um eine Rücknahmeverpflichtung aktuell. Diese Maßnahme wird jedoch von den Katalysatorherstellern wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung von frischen und verbrauchten Katalysatoren skeptisch beurteilt. Dagegen würde eine Präzisierung und Harmonisierung der rechtlichen Regelungen zu mehr Handlungssicherheit und Transparenz führen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das Recycling von verbrauchten Katalysatoren durch eine Kombination verschiedener Maßnahmen am besten gefördert werden kann.

11. Zukünftige Entwicklung des Verbrauchs und Verbleibs von Katalysatoren

In diesem Kapitel wird die Entwicklung der Katalysatoren in der nächsten Zeit sowie ihren Einfluss auf das Recycling der verbrauchten Katalysatoren dargestellt. Diese werden in Gruppen zusammengefasst.

11.1 Veränderungen beim Verbrauch an Katalysatoren

In diesem Kapitel werden die Veränderungen beim Verbrauch an Katalysatoren und deren Einfluss auf den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren vorgestellt:

- Die Modifikation der Umweltgesetze hinsichtlich der Zusammensetzung der Kraft- und Brennstoffe führt zu einer Umstrukturierung im Raffineriewesen und einer zunehmenden Anwendung von katalytischen Prozessen. Dadurch wird der Katalysatorverbrauch in diesem Segment trotz Verbesserung des spezifischen Verbrauchs steigen.
- Hochwertige Erdölsorten werden immer knapper. Dadurch müssen zunehmend schwere, mit Schwefel, Stickstoff, Vanadium und anderen Schwermetallen belastete Erdölsorten verarbeitet werden, die einen höheren Katalysatorverbrauch verursachen (siehe z.B. [89]).
- In der chemischen Industrie ist eine Produktionssteigerung nur in begrenztem Maße zu erwarten. Daher wird der Katalysatorverbrauch kaum steigen, eher ist eine Stagnation bzw. sogar ein Rückgang des Verbrauchs zu erwarten.
- Bei den Polymerisationskatalysatoren wird der Verbrauch aufgrund der verbesserten Aktivität stark zurückgehen. Vor allem wird sich die zunehmende Anwendung der Single-Site-Katalysatoren bemerkbar machen.
- Durch Modifikation der rechtlichen Regelungen werden in Zukunft auch die Abgase von kleinen Kraftwerken, BHKW, Zementwerken und Glaswannen entstickt. Außerdem sollen CO, VOC, Dioxine usw. von Abgasen und von der Abluft aus Produktionshallen entfernt werden. Dadurch wird der Bedarf für industrielle Umweltkatalysatoren erheblich steigen.
- Eine Zunahme des Einsatzes von Katalysatoren bei der Produktion von Feinchemikalien ist zu beobachten [38]. Es werden neue Katalysatoren für diese Zwecke entwickelt. Der Gesamtverbrauch an Katalysatoren wird dadurch aber relativ wenig beeinflusst, da die eingesetzten Katalysatormengen klein sind.

11.2 Verbesserte Eigenschaften von Katalysatoren

In diesem Kapitel wird der Einfluss der verbesserten Eigenschaften der Katalysatoren auf den Verbleib von verbrauchten Katalysatoren vorgestellt:

- Die Aktivität und die Selektivität von Katalysatoren nehmen durch die Optimierung bestehender Katalysatoren bzw. durch die Einführung von neuen verbesserten Katalysatoren kontinuierlich zu (siehe z.B. [89]). 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 Single-Site-Katalysatoren für die Herstellung von Polyolefinen.
- Die Standzeit von Katalysatoren wird regelmäßig gesteigert. Dazu tragen Maßnahmen sowohl zur Verbesserung der Stabilität und Abriebfestigkeit von Katalysatoren als auch zur

Verringerung der Anfälligkeit für Katalysatorgifte durch Zugabe von Promotoren bei. Heute liegt die mittlere Standzeit von Katalysatoren bei 1 bis 2 Jahren [70].

- 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 sowohl der Aktivkomponenten als auch der Promotoren erhöht. Bei stagnierender oder abnehmender Katalysatormenge in Zukunft wird wahrscheinlich die eingesetzte Metallmenge steigen. Dies macht ein Recycling von verbrauchten Katalysatoren um so notwendiger. Aber auch die Wirtschaftlichkeit des Recycling wird durch den höheren Metallgehalt steigen.

11.3 Substitutionsmaßnahmen bei den Katalysatoren

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Substitution von Katalysatoren durch andere auf den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren diskutiert:

- Der Trend geht heute zunehmend in Richtung Edelmetallkatalysatoren, da Edelmetallkatalysatoren im Vergleich zu den Nichtedelmetallkatalysatoren in den meisten Fällen eine bessere Aktivität und Selektivität aufweisen (siehe z.B. [84]). Jedoch wird diese Entwicklung durch die großen Preisschwankungen von Platin, Palladium und vor allem von Rhodium aufgrund der sehr kleinen Anzahl von Produzenten gestört. Außerdem wirkt sich der große Bedarf an PGM für Automobilkatalysatoren und der geringe Rückfluss der eingesetzten PGM aus diesem Sektor negativ auf den Preis und die Verfügbarkeit aus. So lagen die Recyclingraten für Palladium aus den Automobilkatalysatoren im Jahre 1999 in Europa bei 1%, in Japan bei 15% und in Nordamerika bei 5% [75].
- 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. [93], [21], [59]). Aussichtsreiche Ersatzkatalysatoren sind dabei die festen Säuren (Säure-Basen-Katalysatoren), die eine wesentlich geringere Umweltbelastung aufweisen (siehe z.B. [7], [58]). Ein Beispiel hierzu ist die Substitution von Salzsäure bei der Herstellung von Bisphenol-A durch einen Ionenaustauscher aus Harzen [84]. In Bereichen, in denen die Zeolithe bereits etabliert sind, versucht man die Eigenschaften durch Metalldotierungen zu verbessern (siehe z.B. [69]). Beispiele hierzu sind der Einsatz von Zeolithen bei der Herstellung von Cumol und Ethylbenzol. Auch versucht man in der Fein- und Spezialitätenchemie Säure-Basen-Katalysatoren einzusetzen [38].
- Immer mehr Biokatalysatoren (Enzyme) werden im Bereich der Spezial- und Feinchemikalien entwickelt und ersetzen konventionelle Katalysatoren. Der Vorteil liegt in den moderaten Betriebsbedingungen. Außerdem entstehen bei verbrauchten Katalysatoren keine Entsorgungsprobleme. Es ist zu erwarten, dass sich dieser Trend in Zukunft verstärkt. Jedoch ist noch nicht absehbar, ob die Biokatalysatoren auch in den Bereich der Grund- und Industriechemikalien Eingang finden.
- Die homogene Katalyse findet immer mehr Anwendungen, da man mit moderateren Betriebsbedingungen auskommen kann. Außerdem sind Aktivität und 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 Single-Site-Katalysatoren langsam die konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren. Der noch hohe Preis und die komplizierte Herstellung von Single-Site-Katalysatoren stellen noch ein Hindernis auf dem Weg zu einer schnelleren

Verdrängung dar. Aber auch die Ziegler-Natta- und Phillips-Katalysatoren werden kontinuierlich verbessert.

11.4 Maßnahmen zur Wiederverwendung und Verwertung von verbrauchten Katalysatoren

Der Einfluss von Maßnahmen zur Wiederverwendung der verbrauchten Katalysatoren auf ihren Verbleib wird in diesem Kapitel dargestellt:

- Die Regenerierung wird auf weitere Katalysatoren ausgedehnt. Fast 90% der regenerierten Katalysatoren sind Hydrotreating-Katalysatoren. Man versucht aber immer mehr Regenerierungsverfahren auch für andere Einsatzbereiche zu entwickeln, wie z.B. im Umweltbereich und in der chemischen Industrie.
- Die Entwicklung von neueren und verbesserten Recyclingverfahren hängt von anderen Einflussfaktoren ab, vor allem von den rechtlichen Regelungen und den Metallpreisen.
- Die freiwillige Katalysatorrücknahme kann sich zu einem wirksamen Instrument für die Förderung des Recycling entwickeln.
- Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Nanotechnologie erlauben die Wiederaufbereitung von bestimmten verbrauchten Katalysatoren, indem die verbrauchten Katalysatoren im Nanobereich zerkleinert werden. Aus diesen werden dann „neue“ Katalysatoren hergestellt. Dies kann mehrere Male durchgeführt werden, bis die Katalysatorstrukturen für die Herstellung von neuen Katalysatoren nicht mehr geeignet sind [85].

11.5 Änderungen der Rahmenbedingungen

Der Einfluss von veränderten Rahmenbedingungen auf den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren wird in diesem Kapitel besprochen:

- Die Entwicklung und der Einsatz von Verfahren zur besseren Reinigung der Einsatzstoffe trägt zur Erhöhung der Standzeit der Katalysatoren bei, indem die Katalysatorgifte entfernt werden. Auch die rasche Entwicklung der Analytik unterstützt diesen Trend durch Aufspüren von geringen Katalysatorgiften in den Einsatzstoffen.
- Die Deponiekosten werden mit der Zeit steigen. Dies kann z.B. im Rahmen der Harmonisierung des Deponierechts in der EU und der Einführung von Deponieabgaben geschehen.
- Die weltweite Änderung der Umweltgesetze wird zu einer Erhöhung des Anteils recycelter Katalysatoren führen. In Deutschland ist diese Entwicklung weit voran geschritten. Dies gilt vor allem für abfallspezifische Gesetze und Verordnungen.
- Ein intensiveres Recycling von verbrauchten Katalysatoren wird durch die Preisfluktuation bei Nichtedelmetallen gebremst.
- Wirbelschichtreaktoren setzen sich immer mehr gegen Festbettreaktoren durch. 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. Den besonderen Anforderungen an die Katalysatoren wird durch die Entwicklung von neueren wirbelschichtfähigen Trägerkatalysatoren entsprochen.

11.6 Entwicklungen in der Katalysatorwirtschaft

Die Entwicklungen in der Katalysatorwirtschaft haben Einfluss auf den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren, die in diesem Kapitel besprochen werden:

- Wie in anderen Industriezweigen findet auch bei den Katalysatorherstellern ein Konzentrationsprozess statt. Die meisten Katalysatorhersteller konzentrieren sich auf bestimmte Segmente. Nur Wenige sind in der Lage, alle oder fast alle Segmente zu bedienen. 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.
- Fusionen unter Erdöl- und Chemieunternehmen führen zur Verringerung der Anzahl der Verbraucher. Durch die damit einhergehenden Rationalisierungen sinkt der Katalysatorverbrauch.

11.7 Fazit

Die oben beschriebenen Trends können das Recycling von Katalysatoren in Zukunft in bedeutendem Maße beeinflussen. Es wird erwartet, dass der Gesamtverbrauch an Katalysatoren in Deutschland sich nicht wesentlich verändert. Auf der einen Seite werden Aktivität, Selektivität und Standzeit, begleitet durch sinkenden spezifischen Katalysatorverbrauch, verbessert, auf der anderen Seite führen Modifikationen der Umweltgesetze und der Marktanforderungen zu zunehmender Anwendung von Katalysatoren im Raffineriewesen und bei den Umweltprozessen.

Mittelfristig steigende Deponiekosten und veränderte Umweltgesetze werden zu einem zunehmenden Recycling von verbrauchten Katalysatoren beitragen. Außerdem entsteht langsam ein Umweltbewusstsein hinsichtlich des Verbleibs von verbrauchten Katalysatoren. Teile der Katalysatorhersteller reagieren auf diese Entwicklung mit der freiwilligen Rücknahme von verbrauchten Katalysatoren.

12. Schlussfolgerungen

Die Erfassung des Verbrauchs von Industriekatalysatoren hat die in der Studie UFOPLAN, FKZ 299.93.30 [51] ermittelten Daten im Wesentlichen bestätigt. Einige Abweichungen resultieren aus genaueren Daten und der Entwicklung in den letzten drei Jahren.

In dieser Untersuchung wurde auch bestätigt, dass Edelmetallkatalysatoren fast vollständig recycelt werden und dass für das Recycling von Nichtedelmetallkatalysatoren noch immer Potenzial besteht. Die Recyclingrate für die untersuchten Nichtedelmetallkatalysatoren bezogen auf das Metall beträgt ca. 50%. Da die Metallrückgewinnung nicht vollständig ist und manche Metalle in Mehrmetallkatalysatoren im Rückstand verbleiben, liegt die Katalysatorrecyclingrate bei ca. 62%. Die relativ niedrige Recyclingrate ist durch die hohen Recyclingkosten begründet, die auf die ungünstige Zusammensetzung der verbrauchten Katalysatoren und die kleinen Mengen einheitlicher Katalysatoren zurückzuführen sind. Dabei ist die Recyclingrate unterschiedlich von einem Metall zum anderen, von einem Katalysator zum anderen mit demselben Metall als Aktivkomponente und von einem Katalysatoranwender zum anderen bedingt durch die Umweltpolitik des Unternehmens.

Die Katalysatormetalle werden in unterschiedlichem Maße zurückgewonnen. Für Co, Mo, Ni und Kupfer ist die Recyclingrate relativ hoch. Niedrig ist sie bei Cr, V, W und Zn. Potenzial für eine Steigerung der Recyclingrate sind hauptsächlich bei Ni, V und Zn vorhanden. Verbrauchte Säure-Basen-Katalysatoren werden immer verwertet oder beseitigt.

Verbrauchte Katalysatoren werden sowohl im In- als auch im EU-Ausland recycelt. Dies liegt einerseits an den verteilten Recyclingkapazitäten und andererseits an der Konkurrenzsituation. Dabei sind die relativ geringen Transportkosten keine Hürde für weite Transportwege.

Die beseitigten Katalysatoren werden im Inland auf Deponien verbracht. Nicht-recycelte Katalysatoren werden aber auch zu einem bedeutenden Anteil als Bergversatzmaterial „minderwertig“ verwertet. Dabei stellt der Bergversatz die billigere Möglichkeit vor dem Deponieren dar.

Die Entsorgung verläuft oft direkt vom Katalysatoranwender zum Entsorgungsunternehmen. Dabei können Drittunternehmen mit Teilaufgaben beauftragt werden, wie z.B. Wiedergewinnung einzelner Komponenten. Es ist aber auch üblich, Altmetallhändler einzuschalten. Die Transparenz nimmt aber mit der Anzahl der beteiligten Entsorgungsunternehmen ab. Dabei verbleibt die Verantwortung beim Katalysatoranwender.

Eine größere Anzahl von Recyclingverfahren stehen zur Verfügung, die für Metallkatalysatoren geeignet sind. Sie müssen aber für neue Katalysatoren und Katalysatoren, die bis jetzt nicht recycelt wurden, angepasst bzw. weiter entwickelt werden. Für bestimmte Katalysatoren müssen eventuell neue Recyclingverfahren entwickelt werden. Die Brauchbarkeit von Recyclingverfahren muss technisch, wirtschaftlich und ökologisch bewertet werden.

Drei Gruppen von Einflussfaktoren gelten für den Verbleib der verbrauchten Katalysatoren. Die rechtlichen Regelungen stellen die Rahmenbedingungen dar, die auf jeden Fall erfüllt werden müssen. Jedoch tragen uneinheitliche rechtliche Regelungen innerhalb der EU sowie unterschiedliche Interpretationen der rechtlichen Regelungen in den einzelnen EU-Ländern und sogar innerhalb Deutschlands zu uneinheitlichen Rahmenbedingungen für das Recycling

bei. Dazu gehören die Einstufung von verbrauchten Katalysatoren, die Abgrenzung von Verwertung und Beseitigung und die Dauer der Abfalleigenschaft.

Viele Kriterien sind gleichzeitig technischer und wirtschaftlicher Art. Damit ist die Grenze zwischen ihnen in den meisten Fällen fließend, da man mit ausreichendem Aufwand die meisten technischen Hürden überwinden kann. Es ist daher sinnvoll, technische Einflussfaktoren nur dann zu untersuchen, wenn sie mit wirtschaftlich vertretbaren Mitteln realisiert werden können.

In der Praxis werden die rechtlichen und technischen Einflussfaktoren als Restriktionen betrachtet, während die wirtschaftlichen als Grundlage für eine Entscheidung verwendet werden. Für eine vorläufige Entscheidung werden Näherungsmethoden eingesetzt. Für eine endgültige Entscheidung sollten alle technischen und wirtschaftlichen Einflussfaktoren berücksichtigt werden. Dies kann im Rahmen einer ausführlichen Wirtschaftlichkeitsrechnung geschehen. Nicht-monetäre Einflussfaktoren können beispielsweise im Rahmen einer Nutzwertanalyse berücksichtigt werden.

Um das Recycling von verbrauchten Nichteismetallkatalysatoren voranzutreiben, können verschiedene Maßnahmen einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. Die Förderung der Transparenz ist eine der wichtigen Maßnahme, zu der die Katalysatorhersteller und -entsorger beitragen können. Sie schafft eine Basis für die Diskussion zwischen den Anspruchsgruppen. Die Katalysatoranwender haben dann die Gewissheit darüber, was mit den eigenen verbrauchten Katalysatoren passiert, und können dadurch mögliche Risiken vermeiden. Für die Entsorgungsunternehmen ist die dadurch gesteigerte Markttransparenz interessant, die zu mehr Investitionssicherheit führt und auch dabei hilft, die „schwarzen Schafe“ unter den Entsorgungsunternehmen aufzudecken.

Die Aufklärung ist ein weiteres Instrument, das durch eine Kooperation von den Verbänden der betroffenen Unternehmen und den Behörden intensiviert werden kann. Wichtige Aspekte sind dabei die Informationen über Möglichkeiten, Kosten und Grenzen des Recycling von verbrauchten Katalysatoren.

Die Förderung von Innovationen kann auch zur Steigerung der Recyclingrate beitragen. Obwohl zahlreiche Recyclingverfahren verfügbar sind, gibt es Innovationsbedarf bei der Optimierung und Anpassung von existierenden und bei der Entwicklung von neuen Recyclingverfahren. Diese sollten für neue Katalysatoren und für solche, die bis jetzt nicht recycelt wurden, eingesetzt werden. Fördermittel, und vor allem spezielle Förderprogramme würden die Innovationen fördern, wobei klare Kriterien für die Förderung festgelegt werden sollen. Beispielsweise können Recyclingverfahren für folgende verbrauchte Katalysatoren gefördert werden: in größeren Mengen anfallende Katalysatoren, Katalysatoren mit einem höheren Metallgehalt, Katalysatoren mit einem wirtschaftlichen Recyclingpotenzial und Katalysatoren mit kritischer Beseitigung.

Die freiwillige Rücknahme von verbrauchten Katalysatoren durch die Katalysatorhersteller ist eine wirksame Methode, um das Recycling zu intensivieren, da der Katalysatorhersteller den Vorteil der Menge beim Recycling hat. Es ist zu erwarten, dass sich diese Methode ausbreiten wird und wegen der verschärften Konkurrenz immer mehr Katalysatorhersteller diese Möglichkeit als Marketinginstrument einsetzen.

Der Einsatz von wirtschaftlichen Anreizen wird bei verschiedenen Abfallarten verwendet. Die Fluktuation der Nichteismetallpreise macht den Einsatz solcher Mittel auch für verbrauchte Nichteismetallkatalysatoren diskussionswürdig. Verschiedene Modelle können

überprüft werden. Jedoch stellt sich die Frage der Finanzierung und der Bewertung von unterstützungswürdigen Katalysatoren.

Die rechtlichen Einflussnahmen werden bereits, auch in anderen Ländern, diskutiert. Ein Modell, das in den skandinavischen Ländern versucht wurde, ist die Verpflichtung der Katalysatorhersteller zur Rücknahme der verbrauchten Katalysatoren. Ein Hauptargument gegen dieses Modell ist die Tatsache, dass die Zusammensetzung des verbrauchten Katalysators in vielen Fällen von denen des frischen Katalysators abweicht. Eine andere Form der rechtlichen Einflussnahme ist die Präzisierung und Anpassung der rechtlichen Regelungen, um Missinterpretationen und Missbrauch zu vermeiden. Dies gilt vor allem für die Abgrenzung zwischen Verwertung und Beseitigung, für die Dauer der Abfalleigenschaft und für die Klassifikation der verbrauchten Katalysatoren.

Eine weitere Maßnahme ist die Kooperation zwischen den Katalysatorherstellern, -anwendern und -entsorgern, um gemeinsam Recyclingverfahren bzw. recyclingfreundliche Katalysatoren zu entwickeln. Die Entstehung solcher Kooperationen setzt aber ein Bewusstsein über die Notwendigkeit der Förderung von Recyclingverfahren voraus.

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine Kombination verschiedener Maßnahmen am besten zur Förderung des Recycling von verbrauchten Katalysatoren führen kann. Dabei ist eine Zusammenarbeit aller Beteiligten für den Erfolg notwendig, was aber eine Bewusstseinsänderung bei den Akteuren voraussetzt.

Literatur

- [1] Anderson, E., Schumacher, J., Yoneyama, M.: Catalysts; SRI Internaitonal, Menlo Park, California, 2001
- [2] Aura Metallurgie GmbH, Broschüre, Helbra (Sachsen-Anhalt), 2002
- [3] BASF, Entsorgung, Broschüre, Ludwigshafen 1993
- [4] BEB, Daten und Fakten, Broschüre der BEB, Hannover 1998
- [5] Beck, G.: Edelmetall-Taschenbuch, Hüthig-Verlag, Heidelberg 1995
- [6] Behr, A.: Technische Konzepte zum Recycling von Homogenkatalysatoren; Chem.-Ing.-Tech., 70(1998), 6, 685-695
- [7] Bentham, 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
- [8] Berrebi, G.; Dufresne, P.; Jacquier, Y. : Recycling of spent hydroprocessing catalysts, Resources, Conservation and Recycling, 10 (1994), 1, 1-9
- [9] Berrebi, G.; Dufresne, P.; Jacquier, Y.: Recycling of spent hydroprocessing catalysts: Eurocat technology; Environmental Progress, 12 (1993), 2, 97-100
- [10] Best Available Techniques Reference Document on the Production of Sulphuric acid, BAT Reference Document on the Production of Sulphuric Acid; Brochure of European Sulphuric Acid Association and European Fertilizer Manufacturer Association, Brussels 1999
- [11] Bodsworth, C.: The extraction and refining of metals; CRC Press, Boca Raton u.a. 1994
- [12] 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)
- [13] Burkhard, R.; Hoffelner, W.; Eschenbach, R. C.: Recycling of metals form waste with thermal plasma; Resources, Conservation and Recycling (1994) 10(1), 11-16
- [14] Case, A. Garretson, G. Wiesiorowski, E.: Ten years of catalytic recycling, a step to the future; Third International Symposium "Recycling of Metal and Engineered Materials"(ed.: P. B. Queneau and R. D. Peterson), Point Clear, Alabama, November 12-15, (1995)
- [15] Catalysts for fixed-bed hydrogenetion: Oils & Fats Internatinal, 16(2000), 4, 21
- [16] Chang, T.: Spent catalyst options. 1. Regeneration industry helps refiners control costs, limit liabilities; Oil & Gas Journal, 96(1998), 41, 49-54
- [17] Chemiewirtschaft in Zahlen; Herausgegeben vom Verband der Chemischen Industrie, 2001
- [18] Clifford, R. K.: Spent catalyst management; Petroleum Technology Quarterly, (1997), Spring, 33-39
- [19] Cutchey, Ch.: Spent catalyst recycling and the Basel convention; European Workshop "sprent Catalysts: Recycling, Regeneration and Reuse", organized by the Dechema, Frankfurt/M (8.-9./4.2002)
- [20] Cutchey, Ch.:Waste regulations impact on catalyst handlling; Oils & Fats International, (2000), July, 22-23
- [21] Dai, P.-Sh. E.: Zeolite catalysis for a better environment; Catalysis Today, 26 (1995) 30 Aug, 1-11
- [22] Degussa, Umweltbericht, Frankfurt 1995
- [23] Deller, K.; Focke, H.: Edelmetallkatalysatoren für die chemische Industrie; Chemie-Technik, 19 (1990), 6, 21-24

- [24] Dolde, K.-P., Vetter, A: Rechtsfragen der Verwertung und Beseitigung von Abfällen, Erich Schmidt Verlag 1999
- [25] DR Recycling und Roheisen, Ihr Verwerter für eisenhaltige Reststoffe; Broschüre, Duisburg
- [26] Entsorgungsbericht, Industrielle Massenabfälle und Sonderabfälle Nordrhein – Westfalen 1998, Landesumweltamt Nordrhein – Westfalen, Düsseldorf, Februar 2001
- [27] Ertl, G.; Krözing, H.; Weitkamp, J: Environmental Catalysis; Wiley-VCH, Weinheim usw. 1999
- [28] Escardino, A., Barba, A. Sánchez, Catavella, V: Using spent catalyst from FCC units to produce 4A-zeolite: synthesis, procedure, and kinetics; British Ceramic Transactions, 98 (1999), 4, 172-177
- [29] Fachserie 19, Reihe 1 (Umwelt) 1990, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 1990
- [30] Fachserie 19, Reihe 1 (Umwelt) 1993, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 1993
- [31] Fachserie 19, Reihe 1 (Umwelt) 1999, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 1999
- [32] Fachserie 4, R3.1, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 2001
- [33] Fink, G; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H. H. (Ed.): Ziegler catalysts; Springer Verlag, Berlin usw. 1995
- [34] Fischer Weltalmanach, Fischer-Taschenbuch-Verlag, Frankfurt/M. 1997
- [35] Furimsky, E.: Spent refinery catalysis: environment, safety and utilization; Catalysis Today, 30(1996), 223-286
- [36] Gaballah, I. u.a.: Low temperature selective chlorination of used catalysts for the recovery of transition and/or refractory metals; Third International Symposium “Recycling of Metal and Engineered Materials”(ed.: P. B. Queneau and R. D. Peterson), Point Clear, Alabama, November 12-15, (1995), 405-424
- [37] Gaballah, I. u.a.: Valuable metals recovery from spent catalysts by selective chlorination Resources, Conservation and Recycling, 10 (1994), 1, 87-96
- [38] Gaps & needs & opportunities in industrial catalysis; Position paper of Network of Industrial Catalysis in Europe, September 2001
- [39] Garcia, D. J., Lozano-Blanco, L. J., Mulero-Vivancos, M. D.: Leaching of vanadium from sulphuric acid manufacture spent catalysts; Revista de Metalurgia (Madrid), 37 (2001), 1, 18-23
- [40] Greek, B. F.: Process catalysts enjoy surging market; Chemical Engineering News, (1989) May, 2929-55
- [41] Grehl, M., Meyer, H.: Approaches to treatment of spent catalysts on different support materials; European Workshop Spent Catalysts, Organized by the Dechema, Frankfurt/M (9.6.1999)
- [42] Grehl, M., Meyer, H.: Precious metals recovery from spent reforming catalysts; European Workshop “Spent Catalysts: Recycling, Regeneration and Reuse”, organized by the Dechema, Frankfurt/M (8.-9./4.2002)
- [43] Grenzüberschreitende Abfallverbringung 1999; Datenerhebung nach dem Umweltstatistikgesetz - Import - Deutschland gesamt, Umweltbundesamt, Berlin 1999
- [44] Guerriero, R.: New materials and related recovery and/or recycling problems, Resources Conservation and Recycling, 10 (1994), 1, 123-136
- [45] Guidelines for the Management of Spent Catalysts; European Catalysts Manufacturers Association, Brussels 2001
- [46] Hagelüken, Ch. u.a.: Stoffströme der Platinmetalle Systemanalyse und Maßnahmen für eine nachhaltige Optimierung der Stoffströme der Platingruppenmetalle; Forschungsvorhaben

- gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung, Zwischenergebnisse 2002
- [47] Hagelüken, Ch.: Edelmetalleinsatz und Recycling in der Katalysatortechnik; *Erzmetall*, 49 (1996), 2, 122-133
 - [48] Hagelüken, Ch.: The recent price development of platinum group metals on catalyst life cycle management; European Workshop "Spent Catalysts: Recycling, Regeneration and Reuse", organized by the Dechema, Frankfurt/M (8.-9./4.2002)
 - [49] Hanewald, R. H., Onuska, J. C., Schweers, M. E.: Recycling nickel, chromium and iron catalysts through the high temperature metals recovery process; Third International Symposium "Recycling of Metal and Engineered Materials" (ed.: P. B. Queneau and R. D. Peterson), Point Clear, Alabama, November 12-15, (1995)
 - [50] Hartenstein, A.; Mayer, A.: SCR catalytic conversion with urea for industrial and heating plants; *VGB Kraftwerktechnik*, 75(1995), 2, 97-104
 - [51] Hassan, A.: Rohstoffeinsparung durch Kreislaufführung von verbrauchten Katalysatoren aus der chemischen Produktion, (UFOPLAN, FKZ 299 93 30), Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin 2000
 - [52] Hedden, K. u.a. : SCR von NO mit NH₃ unter periodisch wechselnden Reaktionsbedingungen an einem zeolithhaltigen Katalysator; *KfK-PEF 100*, Karlsruhe (1993),
 - [53] Henstock M.E.: The Recycling of Non-Ferrous Metals: Herausgeber: The International Council on Metals and the Environment, Ottawa, Ontario 1996
 - [54] Heß, H.; Hähn, R.: Der Vanadiumkatalysator; *Erzmetall*, 39 (1986), 2, 66-69
 - [55] Hölderich, W.; Schwarzmann, M.; Mroß, W. D.: Heterogen-Katalysatoren in der chemischen Industrie; *Erzmetall*, 39 (1986), 6, 292-298
 - [56] HPI CONSTRUCTION BOXSCORE UPDATE; *Hydrocarbon Processing*, 78 (1999), 6, 22
 - [57] HPI CONSTRUCTION BOXSCORE UPDATE; *Hydrocarbon Processing*, 79 (2000), 6, 23
 - [58] Jacoby, M.: Talkin' about catalysts; *Chemical & Engineering News*, (1999), July 5, 33-35
 - [59] 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
 - [60] Joosten, R.: Nickelkatalysatoren für die Fettchemie, zu spezifischen Produkten; *Chemische Industrie*, 40 (1990), 10, 52-53
 - [61] Jörg, A., Gschwind, Th.: Informationen zur grenzüberschreitenden Abfallverbringung, Rechtliche Grundlagen, Notwendige Unterlagen, Einstufung von Exportgütern, Regierungspräsidium Stuttgart, Mai 1999
 - [62] Kaminsky, W.: Polymerisation von Olefinen mit Metallocenen; *Spektrum der Wissenschaft*, (1997), Februar, 85-89
 - [63] Keogh, N. (Ed.): *Platinum 2000*; Johnson Matthey, London 2000
 - [64] Kummer, B.: Umsteigekatalog und Abfallklassifizierung für Sonderabfälle; bvse, Bonn 1999
 - [65] Kupfer - der Nachhaltigkeit verpflichtet, Broschüre des Deutschen Kupferinstituts, Düsseldorf 200
 - [66] Lassner, J. A.; Lasher, L. B.; Koppel, R. L.; Hamilton, J. N.: Reclaim spent catalysts properly, *Chemical Engineering Progress*, 90 (1994), 8, 95-97
 - [67] Lintz, H.-G.; Turek, T., Kotter, M.: Entwicklung eines SCR-Katalysators für stationäre Reaktionsführung; *KfK-PEF 79*, Karlsruhe 1991
 - [68] Llanos, Z. R., Deering, W. G.: Processes for the recovery of metals from spent hydrotreating catalysts; Third International Symposium "Recycling of Metal and Engineered Materials" (ed.: P. B. Queneau and R. D. Peterson), Point Clear, Alabama, November 12-15, (1995), 425-447

- [69] Martin-Luengo, M. A.; Yates, M.: Review: zeolitic materials as catalyst for organic syntheses; *Journal of Material Science*, 30(1995), 4483-4491
- [70] McCoy, M.: Catalyst makers look for growth; *Chemical Engineering News*, (1999), Sep. 20, 17-25
- [71] McKetta, J. J. (Ed.): *Petroleum Processing Handbook*; Marcel Dekker, New York 1992
- [72] Mineralöl und Raffinerien: Herausgegeben vom Mineralölwirtschaftsverband, Hamburg 1999
- [73] Mineralöl-Zahlen 1998: Herausgegeben vom Mineralölwirtschaftsverband, Hamburg 1999
- [74] Mineralöl-Zahlen 2001: Herausgegeben vom Mineralölwirtschaftsverband, Hamburg 2002
- [75] Mit Palladium auf der reichen Seite; *VDI-Nachrichten*, (2000), Nr. 18, S. 11
- [76] Morris, G. D. L.; Fattah, H.: Refinery catalysts: Specialty markets soar; *Chemical Week*, 158 (1996), 14 Feb. (6), p. 29, 32, 34, 36
- [77] Morse, P. M.: Plastics slog through trough; *Chemical Engineering News*, (1999), May, 11-17
- [78] Neth, N.: Das Ende eines Katalysators: ein neuer Anfang; *Heterogene Katalysatoren, Moderne Werkzeuge für Stoffumwandlungen*; herausgegeben durch die BASF, Ludwigshafen 1994
- [79] Nielsen, A. (Ed.): *Ammonia, Catalysis and Manufacture*; Springer Verlag, Berlin u.a., 1995
- [80] 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
- [81] Orgován, L. (Hrsg.): *Industrielle Anwendung von Edelmetallen*; Dt. Verl. für Grundstoff-industrie, Leipzig 1990
- [82] Pankratz, E.: Aufarbeitung von verbrauchten Ni-Fettkatalysatoren; *Fat Science Technology*, 95 (1993), Juli, 487-490
- [83] Pankratz, E.: Metallurgical recovery of spent catalysts containing nickel, molybdenum and vanadium; European Workshop "spent Catalysts: Recycling, Regeneration and Reuse", organized by the Dechema, Frankfurt/M (8.-9./4.2002)
- [84] Petrochemical Processes 99; *Hydrocarbon Processing*, 77(1998), March, 87-150
- [85] Pohl, J.: Recycling of Spent Non-Noble Metal Catalysts Running a Closed Material Circuit; European Workshop "spent Catalysts: Recycling, Regeneration and Reuse", organized by the Dechema, Frankfurt/M (8.-9./4.2002)
- [86] Q&A-Session, Akzo Catalysts Symposium 1988
- [87] Recycling von Kupferwerkstoffen; Sonderinformationsdruck des Deutschen Kupferinstituts
- [88] Refiners focus on FCC, hydroprocessing, and alkylation catalysts; *Oil & Gas Journal*, 92 (1994), 13, 41-46
- [89] Refining catalyst demand; *Oil & Gas Journal*, (2000), Oct. 9, 64-66
- [90] Reinhard, K.: Seltene Erden, *Chemie in unserer Zeit*, 18(1984), 1, 24-33
- [91] Rhodes, A. K.: FCC units benefit from recent catalyst advancements; *Oil & Gas Journal*, 92 (1994), 41, 41-48
- [92] Ribeiro, Jacqueline F.: *Techno-economic Analysis of the SCR plant for NO_x Abatement*; Dissertation, Universität Karlsruhe 1993
- [93] Rotman, D.; Roberts, M.; Morris, G. D.: Catalysts, fiercely competitive chemical catalysts makers heat up; *Chemical Week* (1994), October 5, 25-29
- [94] Rousseau, M.; Boeger, K.: Verarbeitung von komplexen sekundären NE-Vorstufen, ein Überblick; in: Thomè-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): *Recycling von Metallen* EF-Verlag, Berlin 1987, S. 57-62

- [95] Sattelberger, S., Hähn, R.: Die Gewinnung von Chrom aus dem Abwasser der Vanadiumproduktion; in: Thomè-Kozmiansky, K. J. (Hrsg.): Recycling von Metallen EF-Verlag, Berlin 1987, S. 118-123
- [96] Scherzer J.; Gruia, A. J.: Hydrocracking Science and Technology; Marcel Dekker, New York 1996
- [97] 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
- [98] Schmidt T.: Grundlagen der katalytischen Abgasreinigung; Technische Mitteilungen, 82 (1989), 5, 353-369
- [99] Schmitt, R.: FCC catalysts find three safe reuse outlets in Europe; Oil & Gas Journal, 89 (1991), November 18, 101-102
- [100] Schultheis, B., Reichel, W. und Lack, D.: Integration von hydrometallurgischen Verfahrensschritten in ein Versatzkonzept; Aufbereitung und Recycling, 15. November 2001
- [101] Schutz, B.: Economical aspects of battery recycling, The Citron experience; in "International Congress for Battery Recycling, May 2-4, (2001) Montreux, Switzerland, S. 13.0-13.10
- [102] Staab, H. D.: Disposal/rework options for equilibrium FCC catalysts and fines, Reviews of European community regulations; Grace Davoson Europe, Worms
- [103] Stevens, M. P.: Polymer Chemistry; Oxford University Press, New York Oxford 1999
- [104] 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
- [105] Tanabe, K. u.a.: New solid acids and bases; Elsevier, Amsterdam usw. 1989
- [106] The Chemical Industry in 1998, Annual Review, Production and Trade, Statistics 1995-1997, Economic commission of Europe, United Nations 1999
- [107] Transport of Hazardous Products, ST/SG/AC.10/1 Rev. 5, United Nations Publications, Geneva (1987)
- [108] Twigg, M. V. (Hrsg.): Catalyst handbook, Wolfe, London 1989
- [109] Umweltbericht BP Schmierstoff GmbH 2001
- [110] Umweltbericht der Deutschen Shell AG 1999, Hamburg 1999
- [111] Umweltbericht der Henkel KGaA 1996, Düsseldorf 1996
- [112] Umweltbundesamt (Hrsg.): Mengengrüst der nachweispflichten Abfälle, Nr. 18/92, erstellt durch INPULS GmbH, Berlin 1992
- [113] Umweltbundesamt : Maßnahmen zur Emissionsminderung bei stationärer Quelle in der BRD; Band I : Minderung der SO_x-und NO_x-Emissionen; Berlin 1998
- [114] Umweltdaten der deutschen Zementindustrie; Herausgegeben vom Verein Deutscher Zementwerke e.V.; Düsseldorf, September 2000
- [115] Umwelterklärung 1998, OMV Deutschland GmbH, Burghausen 1999
- [116] Umwelterklärung Raffineriezentrum Harburg 1998
- [117] 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
- [118] van Stiphout, P.C.M.; Geus, J.W.: Industrial nickel catalysts. Production, characterization and; in: Handbook of heat and mass transfer. Volume 3., Hrsg.: Cheremisinoff, N.P.; Gulf Publishing Company, Houston, TX: 1989. S. 103-
- [119] Waters, R.: Cutting energy use in ammonia plants; European Chemical News, Chemscope (Feb 1986), 20-21

- [120] Weissermel, K.; Arpe, H.-J.: Industrielle Organische Chemie, Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte; Verlag Chemie, Weinheim-New York 1998
- [121] Wie geht das?, Sonderabfallentsorgung; Broschüre des bvse, Bonn 1998
- [122] Wong, R. F.: Increasing FCC regenerator catalyst level; Hydrocarbon Processing, 72 (1993), 11, 59 – 61
- [123] Worldwide Construction, Petrochemicals: Oil & Gas Journal, 94(1996), September 30
- [124] Wuttke, J., Brach, M., Lee, H.: Praxishandbuch zur grenzüberschreitenden Abfallverbringun; Herausgegeben vom Umweltbundesamt, Schmidt Verlag, Berlin 2000
- [125] Wuttke, J.: Novelle des Europäischen Abfallverzeichnisses; "Workshop Abfallbeurteilung" des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie am 17. Oktober 2001 in Bad Hersfeld
- [126] Wuttke, J.: Persönliche Mitteilung, Umweltbundesamt, Berlin 2002
- [127] Zangemeister, C.: Nutzwertanalyse in der Systemtechnik; Wittemannsche Buchhandlung, Düsseldorf 1976