

**Abschlußbericht**

os-s44031

Projekt: Verfahrensentwicklung zur emissionsfreien Herstellung und Regeneration von Chemie- und Abwasserkatalysatoren auf metallkeramischer Basis

AZ: 01482

CERMET  
Metallkeramische Werkstoffe GmbH  
Hansaring 145-147  
50670 Köln

Berichtszeitraum: 01. Januar 1993 bis 31. August 1994

## **Inhaltsverzeichnis:**

1. Einleitung
2. Theoretische Grundlagen
  - 2.1 Thermodynamik
  - 2.2 Intensives Mischen von Pulvern
3. CERMET-Prozeß
  - 3.1 Mechanochemischer Reaktor
  - 3.2 Versuchsanlage
4. Katalysatorherstellung
  - 4.1 Rohstoffe
  - 4.2 Herstellprozedur
  - 4.3 Qualitätskriterien
  - 4.4 Katalysatorsysteme
    - 4.4.1 Kupfer II Oxid/Titandioxid
    - 4.4.2 Kupfer II Oxid/Aluminiumoxid
    - 4.4.3 Kupfer II Oxid/Zinkoxid
    - 4.4.4 Kupfer II Oxid/Chromtrioxid
    - 4.4.5 Kupfer I Oxid/Titandioxid
    - 4.4.6 Kupfer/Titandioxid
    - 4.4.7 Nickel/Titandioxid
    - 4.4.8 Kupfer/Aluminiumdioxid
5. Katalysatorcharakterisierung
  - 5.1 Korngrößenanalysen
  - 5.2 Röntgenstrukturanalysen
  - 5.3 Aktivitätstests
  - 5.4 Zusammenstellung der Ergebnisse

- 
6. Regeneration von Kupferchromitkatalysatoren
    - 6.1 Vorbehandlungen
      - 6.1.1 Lösungsmittelversuche
      - 6.1.2 Totaloxidation
      - 6.1.3 Pyrolyse
      - 6.1.4 Mahlversuche
      - 6.1.5 Aktivitätstests
      - 6.1.6 Zusammenstellung der Ergebnisse
  7. Kontakte zu Katalysatorherstellern und -anwendern
  8. Zusammenfassung
  9. Anhang

## 1. Einleitung

## 2. Theoretische Grundlagen

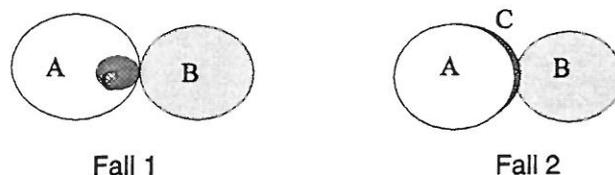
Oxide der Übergangsmetalle, speziell der Nebengruppen V, VI und VII werden in den verschiedenen chemischen Reaktionen als Katalysatoren eingesetzt. Um die Aktivkomponenten den Reaktanden auf hochdispersen Oberflächen zugänglich zu machen, verteilt man diese auf strukturiertem Trägermaterial, das selber kaum oder nur geringe katalytische Aktivität besitzt. Als technische Trägermaterialien kommen hochporöse Formen von Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Zinkoxid, Chromoxid oder seltener Titandioxid zum Einsatz.

Typisch für diese Katalysatorklasse, die in der Praxis die häufigste Anwendung findet, ist ihr Herstellungsprozeß durch Copräzipitation oder Impregnation. Gemeinsam ist beiden Produktionsrouten der hohe Anfall an schwermetallhaltigen Abwässern, deren Entsorgung aufwendiger Klärverfahren, ebenfalls abwasserbehaftet, bedarf.

Als Konsequenz aus diesem Sachverhalt entsteht seitens der Katalysatorhersteller großes Interesse an technischen Verfahren zur abwasserfreien Herstellung von Industriekatalysatoren. Festkörperreaktionen bieten dafür einen gangbaren Weg, da notwendigerweise Oberflächenbereiche der entsprechenden Komponenten die Reaktionszonen bilden.

Phänomene dieser Art sind seit langem bekannt, werden in der Fachliteratur als "Strong metaloxide-support interaction (SMSI)" beschrieben.

Die Festkörperreaktionen spielen insbesondere in der Pulvertechnologie eine wichtige Rolle, wobei zwei verschiedene Fälle von Reaktionsgeschehen beobachtet und interpretiert wurden: In Fall 1 ist die Keimbildungsgeschwindigkeit des Festkörperreaktionsprodukts um vieles höher als dessen Migrationsgeschwindigkeit und die Reaktion findet hauptsächlich an Korngrenzen statt, wodurch wiederum größere Festkörperteilchen entstehen. Der Fall 2 beinhaltet das gegensätzliche Phänomen: Hier ist die Oberflächen-Migration der einen Phase zu Lasten der zweiten Phase stark ausgeprägt und es entstehen dünne, weitverteilte Filme des Reaktionsprodukts auf der Oberfläche der zweiten Phase.



So können insbesondere im Fall 2 durch gezielte Festkörperreaktionen mikronisierte Trägerkatalysatoren mit hoher Aktivität und Selektivität gewonnen werden. Es liegt nahe, nach geeigneten Verfahren zu suchen, mit denen sich Produkte wie im Fall 2 beschreiben, in technischen Maßstäben herstellen lassen.

## 2.1 Thermodynamik

Die Teilchenredispersion auf Katalysator-Trägermaterialien hat viele Berührungspunkte mit Phänomenen der Keramik.

Aus der Forschung liegen thermodynamische Modellansätze vor, die den Versuch beinhalten, rechnerische Voraussagen über das Redispersionsverhalten binärer Pulversysteme zu treffen.

Die Änderung der freien Oberflächenenergie  $DF$  ist dabei gegeben durch den Ausdruck

$$DF = C_{ag} DA_a - C_{sg} DA_s + C_{as} DA_{as}$$

wobei  $C_{ij}$  die spezifische freie Oberflächenenergie bezüglich der Phasen  $i$  und  $j$  bedeutet.  $DA$  ist die Änderung der Oberfläche im System. Die Indizes  $a$ ,  $s$  und  $g$  bezeichnen die katalytisch aktive Phase, die Trägerphase und die Gasphase.

Bei vollständiger Redispersion einer Phase (z.B. der aktiven Katalysatorkomponente) auf einer zweiten Phase (z.B. dem Katalysatorträger) muß die Änderung der freien Oberflächenenergie negativ sein.

$$DF < 0.$$

$$(C_{ag} DA_a + C_{as} DA_{as}) > C_{sg} DA_s$$

Daraus folgt, daß zur Vorausberechnung des Redispersionsverhaltens eines gegebenen Systems die spezifischen Oberflächen und die entsprechenden freien Oberflächenenergien für die Prozeßtemperatur bekannt sein müssen.

In den meisten Fällen sind diese Daten, die in der Nähe der Schmelzpunkte der entsprechenden Stoffe liegen, und die Temperaturkoeffizienten  $C_{ij}$  unbekannt. Thermodynamische Berechnungen haben daher nur die Bedeutung von Abschätzungen, weshalb dieses Gebiet der Katalysatorherstellung nahezu vollständig empirischen Charakter besitzt.

## 2.2 Intensives Mischen von Pulvern

Für die Katalysatorherstellung aus Pulvern ist ein intensives Mischen beider Komponenten die Grundvoraussetzung. Der zur Redispersion erforderliche zusätzliche Energieeintrag kann thermisch oder wie im vorliegenden Fall auch mechanisch erfolgen.

Zu diesem Zweck setzte CERMET erstmals Ringspaltmühlen zur abwasserfreien Katalysatorherstellung ein. Mühlen dieser Art arbeiten mit extrem hohen Energieeinträgen bei konstanten niedrigen Temperaturen und können technisch gesehen als Durchflußreaktor betrachtet werden.

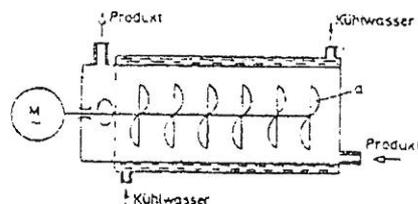
### 3. CERMET-Prozeß

Der Einsatz von Hochenergiemahlssystemen zur Katalysatorherstellung (CERMET-Prozeß) stellt eine technische Innovation dar, weswegen dieses Mühlensystem im folgenden näher beschrieben wird.

#### 3.1 Mechanochemischer Reaktor

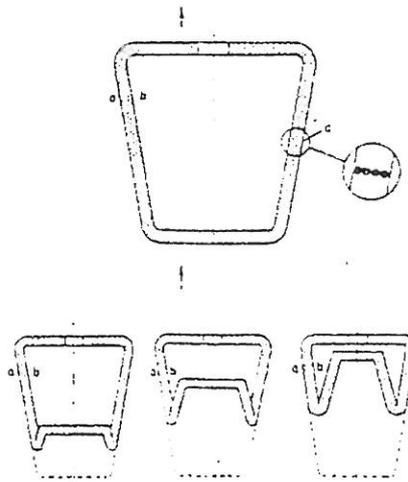
Die Entwicklung von Hochenergiemühlen wurde durch steigende Qualitätsanforderungen von Seiten der keramischen Industrie in den letzten Jahren stark forciert.

Ausgangspunkt dieser Entwicklung sind die klassischen Rührwerkskugelmühlen, wie in der Abbildung dargestellt.

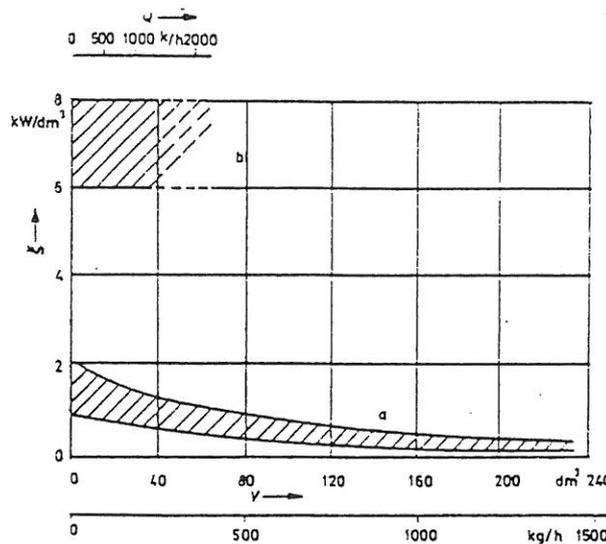


Die Rührwerkskugelmühle konventioneller Bauart arbeitet mit einem Energieeintrag bis zu 2 kW/l in der Mahlkammer. Für die voran beschriebenen Festkörperreaktionen und Dispersionen reicht diese Energie nicht aus.

Mit der Konstruktion neuer Geometrien der Mahlkammern konnte der Energieeintrag ins Mahlgut bis auf 8 kW/l erhöht werden.



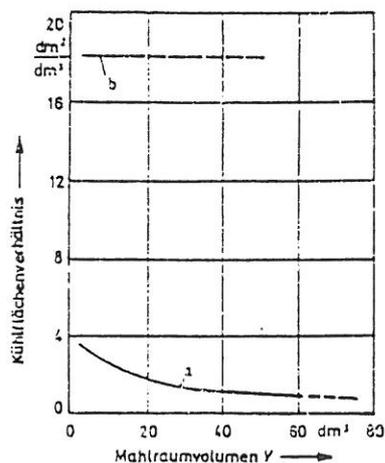
Die Mühlen arbeiten nach dem Stator-Rotor-Prinzip. Die Zerkleinerungsarbeit wird von kugelförmigen Mahlkörpern geleitet, die sich im ringförmigen Spalt zwischen den Maschinenteilen bewegen. Der hohe Energieeintrag ist bedingt durch das verkleinerte Mahlräumvolumen.



- a: Rührwerkskugelmühle  
b: Ringspaltmühle

Die unterschiedlichen Energiedichten von Rührwerkskugelmühlen und Ringspaltmühlen sind oben grafisch verdeutlicht.

Das verkleinerte Mahlräumvolumen gestattet weiterhin eine Prozeßführung bei konstanter Temperatur, wie sie im Falle von Rührwerkskugelmühlen nicht erreicht werden konnte.

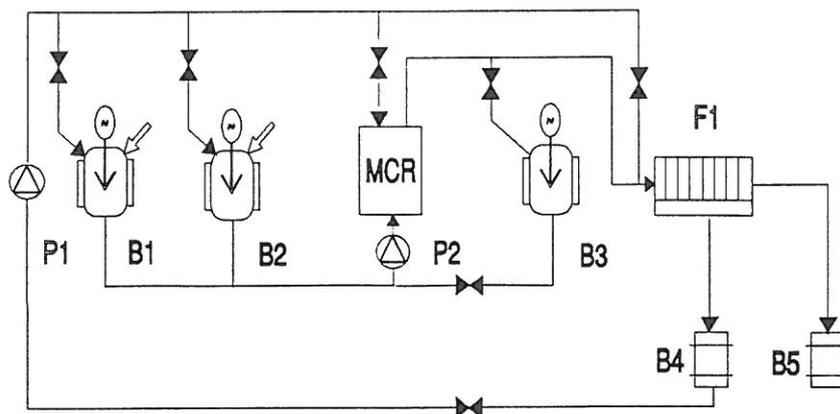


Die Grafik verdeutlicht den Vorteil dieser Temperaturkonstanz der Neuentwicklungen.

CERMET hat im vorliegenden Projekt die Hochleistungszerkleinerungstechnik in die Katalysatorherstellung eingeführt und dazu eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten aus der Ionenchemie der wässrigen Lösungen in die Kolloidchemie übertragen können.

### 3.2 Versuchsanlage

Die im Bericht dargelegten Versuche und Technikumsansätze wurden zur Katalysatorherstellung in der abgebildeten Apparatur durchgeführt:



- |           |   |                               |
|-----------|---|-------------------------------|
| B 1 - B 3 | : | Misch- und Suspendierbehälter |
| B 4       | : | Behälter für Transportfluid   |
| B 5       | : | Produktbehälter               |
| MCR       | : | Ringspaltmühle                |
| F 1       | : | Filterpresse                  |
| P 1       | : | Förderpumpe                   |
| P 2       | : | Dosierpumpe                   |

In den Behältern B1 und B2 befinden sich die Vorlagen der zu zerkleinernden Feststoff-Suspensionen (Metalloxide, Karbonate etc.). Als Suspensionsmedium dient Wasser, Fettalkohol etc. zur Zerkleinerung. Die Suspensionen werden mittels P2 durch die Ringspaltmühle gefördert

#### 4. Katalysatorherstellung

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden Versuchschargen kupferhaltiger Hydrierkatalysatoren mit vier verschiedenen Trägermaterialien hergestellt, charakterisiert und hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität für die Modellhydrierung von Laurinsäuremethylester zu Laurinalkohol getestet. Es handelt sich im einzelnen um die technisch relevanten Katalysatorsysteme

CuO/TiO<sub>2</sub>  
CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
CuO/ZnO

##### 4.1 Rohstoffe

Zur Katalysatorherstellung wurden nach vorheriger Auswahl immer die gleichen oxidischen Rohstoffe eingesetzt. Die Auswahl erfolgte nach den Gesichtspunkten:

- Reinheit (Schwefelgehalt)
- Korngröße (Maximales Oberkorn < 100 μ)
- Technische Verfügbarkeit (keine Laborware)

In der beiliegenden Grafik sind die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Rohstoffe festgehalten. In den Experimenten zeigte sich, daß Katalysatorgifte wie Schwefel oder Chlor keinen Einfluß auf die Katalysatoraktivität ausüben. Im Präzipitationsverfahren können Rohstoffe mit Chlor- bzw. Schwefelkonzentrationen oberhalb von 0,05 wt % aufgrund der Giftwirkung nicht eingesetzt werden.

##### 4.2 Herstellprozedur

Sämtliche Versuche wurden in der in Punkt 3.2 dargestellten Versuchsanordnung durchgeführt. In den Vorlagebehältern B1 bzw. B2 werden Aktivkomponente (CuO) und Trägerkomponente (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. ZnO) in destilliertem Wasser suspendiert. Sämtliche Rohstoffe besitzen Kornfeinheiten unterhalb 100 μm. Der Feststoffgehalt der Suspensionen wird zwischen 25 und 45 Gewichtsprozent eingestellt. Nach einer intensiven Durchmischung beider Komponenten wird das Suspensionsgemisch durch die Ringspaltmühle gefahren. In den einzelnen Versuchsläufen werden die Betriebsparameter

- Durchsatz
- Mahlperldurchmesser
- Rotordrehzahl
- Verweilzeit
- Feststoffgehalt

zur Qualitätsoptimierung gegeneinander permutiert.

#### 4.3 Qualitätskriterien

Zur Beurteilung der Katalysatorqualität wurden drei spezifische Größen herangezogen, deren Optimierung das Ziel der Herstellversuche war:

- Korngrößenmaximum

Dieses sollte nach einer minimalen Verweilzeit in der Ringspaltmühle unterhalb von  $1 \mu$  liegen.

- Röntgenstrukturanalysen

Die Linienverbreiterung der Röntgenaufnahmen sollten einen hohen Dispersionsgrund und damit die Existenz von Nanokristalliten nach dem Mahlprozeß beweisen.

- Aktivitätstests

Qualitätskriterium für die Aktivität der Katalysatorprobe ist ein Umsatz oberhalb von 75 % des Laurinsäuremethylesters zu Laurinalkohol.

#### 4.4 Katalysatorsysteme

Der Schwerpunkt der Präparationen lag bei den Kupferkatalysatoren. Die aktive Kupferkomponente wurde als KupferIIoxid, KupferIoxid oder als metallisches Kupfer auf vier technisch relevante Trägermaterialien Titandioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid und ChromIII-oxid aufgebracht. Darüber hinaus wurde eine Versuchsreihe mit metallischem Nickel und Nickeloxid auf Titandioxid durchgeführt.

##### 4.4.1 Kupfer II Oxid/Titandioxid

Dieses Katalysatorsystem ist von großer Bedeutung für die technische Anwendung, da das Titandioxid als völlig inertes Trägermaterial optimale Aktivitäten und Selektivitäten der katalytisch aktiven Komponenten gewährleistet.

Die Herstellung von CuO/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren über den Präcipitationsweg ist wirtschaftlich nicht realisierbar, da das Löslichkeitsprodukt des Titanhydroxids sehr hoch liegt und nur geringe pH-Abhängigkeit aufweist.

Das neue CERMET-Verfahren hingegen lieferte zum Teil ausgezeichnetes Katalysatormaterial mit Hydrieraktivitäten oberhalb der handelsüblichen Kupferchromitkatalysatoren.

Die Reproduzierbarkeit der Präparationen hingegen ist noch nicht vollständig gelöst, was dieses aussichtsreiche Katalysatorsystem weitere, detaillierte Entwicklungsarbeiten erforderlich macht. Die Problematik liegt vor allem in einer ausgeprägten Tendenz zur Reagglomeration nach einer erfolgreichen Feinstzerkleinerung.

#### 4.4.2 Kupfer II Oxid/Aluminiumoxid

Dieses Katalysatorsystem zeichnete sich durch besonders gute Zerkleinerungseigenschaften aus. Der mechanochemische Reaktor konnte mit hohen Feststoffbeladungen gefahren werden, vorausgesetzt, daß die entstehende Reibungswärme schnell genug abgeführt werden kann.

Eine Reagglomeration war ebenfalls zu beobachten, war jedoch deutlich geringer als im System CuO/TiO<sub>2</sub>.

Die Aktivitäten der Katalysatorproben lagen in der gleichen Größenordnung wie die der kommerziellen CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Eine technische Realisierung dieses Katalysatorsystems stellt sich nach den vorliegenden Ergebnissen als sehr aussichtsreich dar. Aluminiumoxid verhält sich als Trägermaterial nicht so inert wie Titandioxid. Das Problem kann durch Hinzugabe von Additiven zur Ladungskompensation weitgehend beseitigt werden, wobei jedoch geringe Aktivitätsverluste in Kauf genommen werden müssen.

#### 4.4.3 Kupfer II Oxid/Zinkoxid

Katalysatoren auf der Basis CuO/ZnO gehören zu den am weitesten verbreiteten Hydrierkontakten.

Auch diese Katalysatorklasse läßt sich abwasserfrei nach dem CERMET-Verfahren in guter Qualität herstellen. Die Aktivitäten der Versuchsmuster lagen jedoch unterhalb der Handelskatalysatoren, was aber darauf zurückzuführen ist, daß die kommerziellen Kontakte mit mindestens einer weiteren Promotorkomponente versehen sind.

Die Optimierung derartiger Multikomponenten-Katalysatoren sprengt jedoch den Rahmen des Projektes, weswegen mit dem Befund der allgemeinen Durchführbarkeit die abwasserfreie Herstellung von CuO/ZnO-Katalysatoren nicht weiterverfolgt worden ist.

#### 4.4.4 Kupfer II Oxid/Chrom(III)oxid

Das Kupferchromit gehört zu den ältesten und wirkungsvollsten Industriekontakten im Bereich der Hydrierung von Ölen und Fetten.

Sowohl ihre Herstellung durch Präzipitation, als auch ihre Entsorgung, meist durch Depositionierung, wird infolge von Chromatzwischenstufen äußerst problematisch.

Der Versuchsbefund, solche Katalysatoren mit dem CERMET-Verfahren abwasserfrei und unter Einsatz von Chrom(III)oxid unproblematischer herstellen zu können, ist als besonders positives Ergebnis der Projektarbeiten anzusehen.

Der Zerkleinerungsprozeß der Suspensionsmischung aus Kupfer(III)oxid und Chrom(III)oxid verläuft technisch einwandfrei.

Bei einer mittleren Korngröße von 500 nm liefert der Katalysator adäquate Resultate wie Handelskatalysatoren. Dementsprechend groß ist das Interesse kommerzieller Hersteller und Anwender an den neuen Produkten.

Als Problemfeld für diese Katalysatorklasse wurde hingegen die Feinkörnigkeit der gemahlten Produkte deutlich. Orientierende Arbeiten zum gezielten Agglomerataufbau der Nanopartikel zur Verbesserung der down-stream Prozeßschritte ließen Aufwand und Schwierigkeit solchen Vorhabens erkennen.

#### 4.4.5 Kupfer I Oxid/Titandioxid

Muster von  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  können ausschließlich über eine Feststoffreaktion hergestellt werden, da in wäßriger Lösung Kupfer-I-Ionen schwer zu stabilisieren sind.

Da Hydrieraktivitäten der Katalysatorproben waren jedoch durchweg gering, weshalb Spezies dieser Art nicht weiter bearbeitet worden sind.

#### 4.4.6 Kupfer/Titandioxid

Ebenfalls nur im Versuchsmaßstab wurden Katalysatoren aus metallischen Kupfer und Titandioxid durch Hochenergievermahlung der entsprechenden Suspensionsmischungen hergestellt.

Das weiche Metall ließ sich infolge von Schichtenbildung nicht hinreichend genug zerkleinern, so daß der katalytisch wirksame Korngrößenbereich nicht erreicht werden konnte.

#### 4.4.7 Nickel/Aluminiumdioxid

Es traten in diesem System die gleichen negativen Effekte auf wie im vorherbeschriebenen Punkt.

Als Ergebnis dieser Versuche kann festgehalten werden, daß zum direkten Eintrag metallischer Aktivkomponenten in Katalysatorsysteme ein erheblicher Forschungsaufwand metallurgischer Natur zur Versprödung der Metallpulver erforderlich sein wird.

#### 4.4.8 Kupfer/Aluminiumdioxid

Das System Kupfer/Aluminiumoxid ließ sich von allen erprobten Metall-Oxid-Systemen am besten zerkleinern. Jedoch konnten auch in diesem Fall nicht die Korngrößenbereiche erreicht werden, in denen eine deutliche katalytische Aktivität der Metallkomponente erkennbar wird.

## 5. Katalysatorcharakterisierung

Dieser Abschnitt behandelt die Meßverfahren und Meßergebnisse, die zur Produktoptimierung genutzt wurden. Wichtige Meßergebnisse werden im Anhang wiedergegeben.

Detailaufklärungen mittels TEM, ESCA oder SIMS konnten im vorliegenden Projekt nicht systematisch betrieben werden.

### 5.1 Korngrößenanalytik

Unabdingbar zur Qualitätssteuerung des Zerkleinerungsverfahrens ist die Bestimmung der Korngrößenverteilungen im Mahlgut als Funktion der Hauptparameter Verweilzeit, Feststoffkonzentration und Mahlkörpereigenschaften.

In der Projektarbeit wurden die Korngrößenanalysen im Auftrag durchgeführt. Dabei kamen Laser-Streulicht-Photometer der Fabrikate Cilas-Alcatel, Philips und Fischer zum Einsatz.

Bei der kommerziellen Herstellung von Katalysatoren nach dem CERMET-Verfahren wäre die Korngrößenanalytik der zentrale Punkt der Qualitätskontrolle.

### 5.2 Röntgenstrukturanalysen

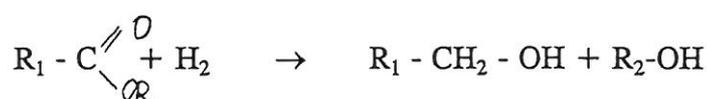
Die Röntgenstrukturanalyse (XRD) liefert den wichtigen Befund, ob ein Materialsystem unter gegebenen Bedingungen in den katalytisch wirksamen Nanometerbereich zerkleinert werden kann. In der Anlage befinden sich die XRD-Kinetiken der im Projektrahmen hergestellten Katalysatoren. Erkennbar wird eine zunehmende Linienverbreiterung der spezifischen Netzebenenreflexe in Abhängigkeit der Mahldauer.

Die XRD-Analytik ist ein Entwicklungsmeßverfahren, das jedoch in größeren Zeitabständen auch zur Qualitätskontrolle herangezogen wird.

### 5.3 Aktivitätstests

Zur Beurteilung der katalytischen Aktivität und Selektivität der hergestellten Proben wurde eine Modellreaktion herangezogen, die von Katalysatorherstellern und Anwendern ebenfalls benutzt wird.

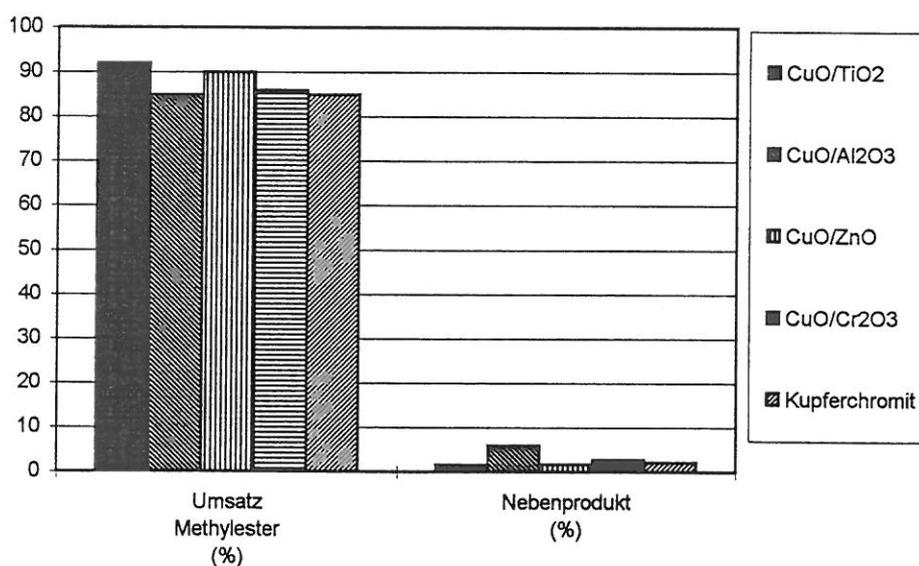
Die Hydrierung von Laurinsäuremethylester zu Laurol erfolgt nach der Bruttogleichung



Folgende Testbedingungen wurden angewendet:

Einwaage Methylester	:	300 g
Einwaage Katalysator	:	15 g
Wasserstoffpartialdruck	:	280 bar
Temperatur	:	300°C
Reaktionszeit	:	1 Std.

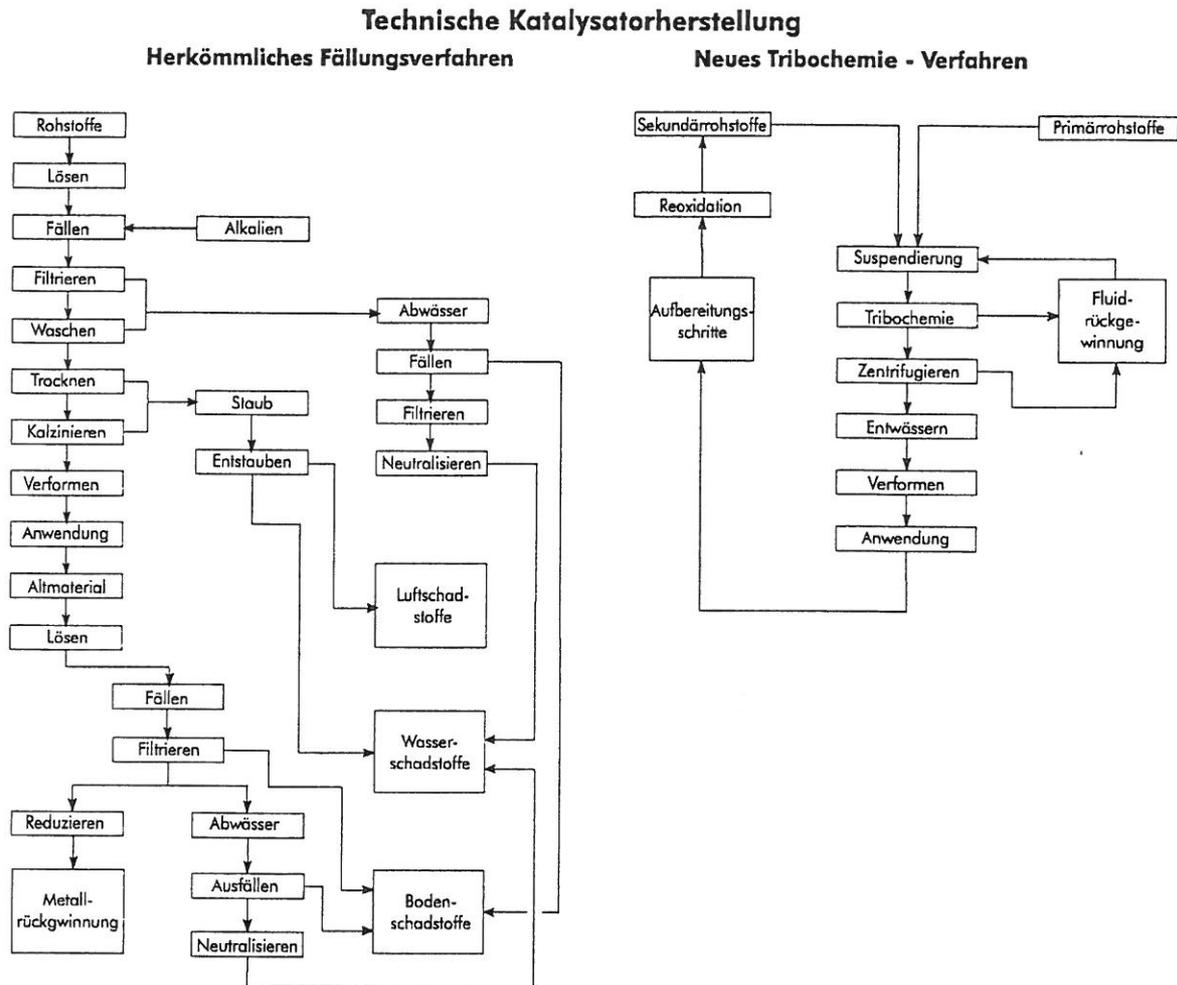
Die entsprechenden Esterumsätze unter diesen Bedingungen sind für die Cermet-Katalysatoren im Vergleich zu einem kommerziellen Kupferchromitkatalysator in der folgenden Grafik dargestellt:



Es handelt sich um Herstellungen, die eine Optimierung der Verfahrensparameter Verweilzeit, Rohstoffreinheit sowie Anzahl der Mühlendurchgänge zugrundeliegt.

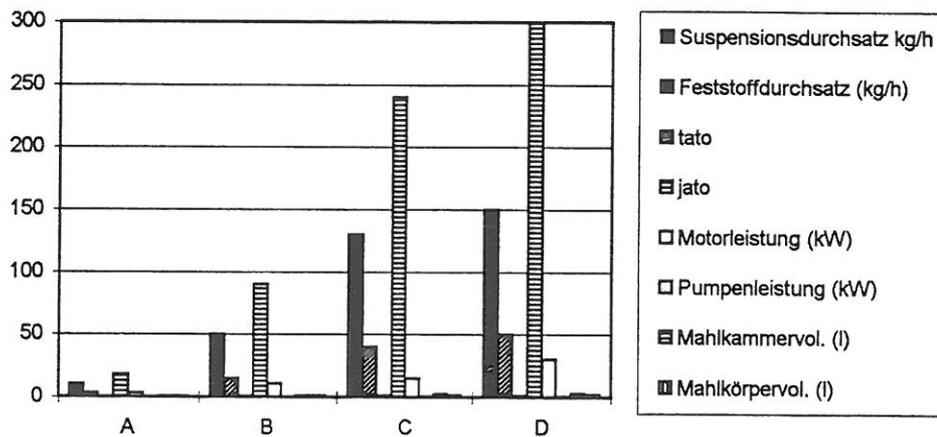
#### 5.4 Zusammenstellung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Herstellungsversuche von heterogenen Hydrierkatalysatoren zeigen, daß das abwasserfreie CERMET-Verfahren eine technische Alternative zum bisherigen abwasserproduzierenden Fällungsverfahren darstellt.



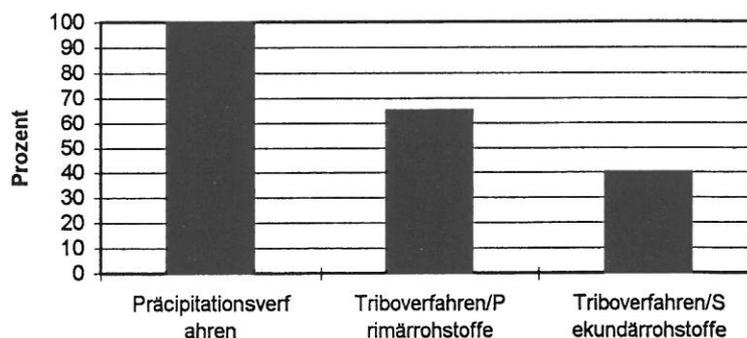
Basierend auf den Untersuchungsergebnissen wurde ein basic design für das neue Verfahren ausgearbeitet, dessen Fließschema in der obigen Abbildung dargestellt ist.

Wirtschaftlichkeitsberechnungen für verschiedene Anlagenkapazitäten (siehe untere Abb.) bestätigen den phänomenologischen Befund der Überlegenheit des CERMET-Verfahrens gegenüber den herkömmlichen Fällungsverfahren.

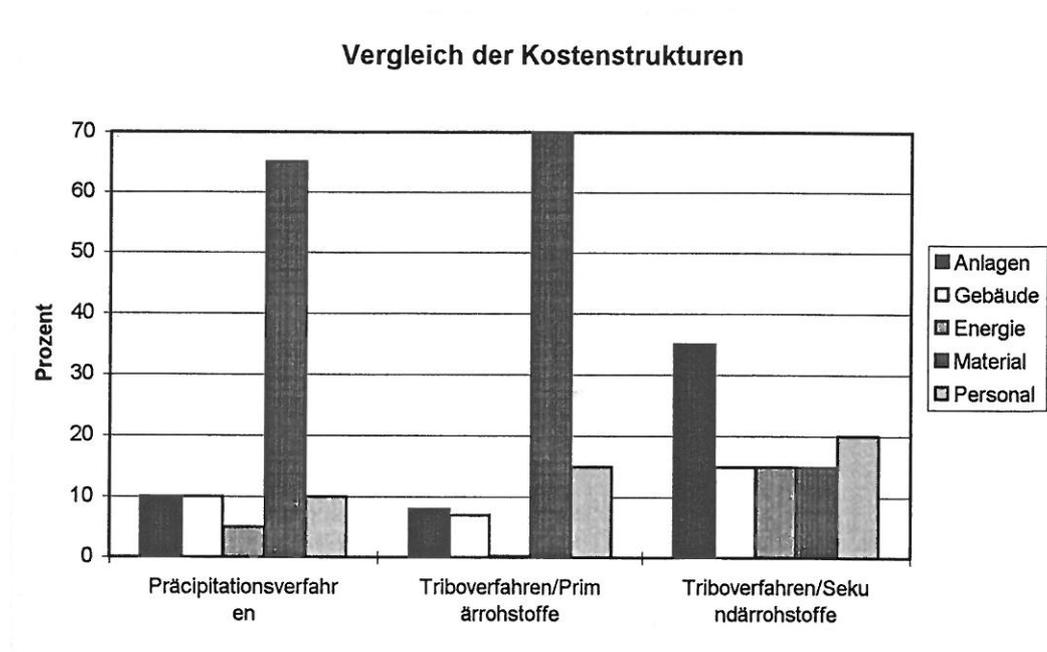


Ein Vergleich der Katalysatorherstellkosten für die unterschiedlichen Verfahren verdeutlicht die große wirtschaftliche Bedeutung, die der Verwendung von Sekundärrohstoffen zukommt.

#### Vergleich der Verfahrenskosten



Beim Einsatz von Primärrohstoffen bietet das CERMET-Verfahren einen Gesamtkostenvorteil von ca. 30% gegenüber dem herkömmlichen Präzipitationsverfahren. Der Einsatz von Sekundärrohstoffen bei der Katalysatorherstellung nach dem CERMET-Verfahren beinhaltet eine weitere bedeutende Kostensenkung, verbunden mit einer völligen Umstellung der Kostenstruktur. Letzteres ermöglicht den doch erheblichen Aufwand zur technischen Realisierung des neuen Kreislaufprozesses.



## 6. Regeneration von Kupferchromitkatalysatoren

Die Regeneration gebrauchter, heterogener Katalysatoren wurde exemplarisch für weitere Kupfer-basierte Hydrierkatalysatoren anhand der technisch bedeutsamen Kupferchromite behandelt.

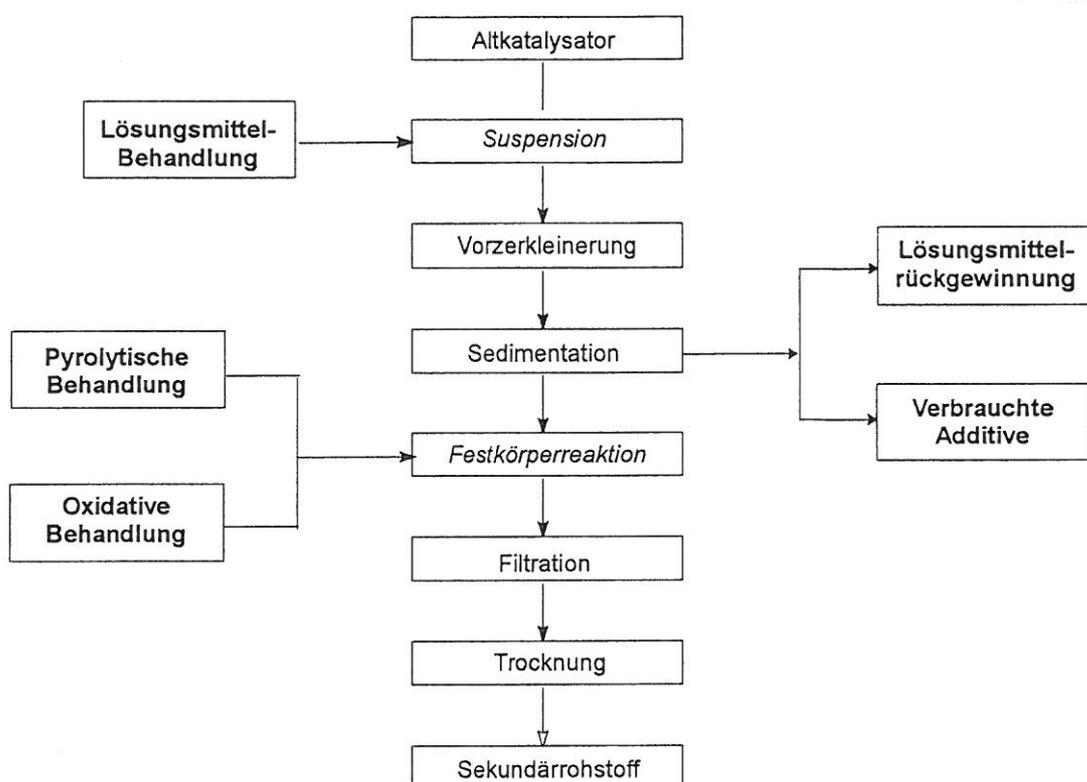
Kupferchromite, bekannt auch als Adkins-Katalysatoren, werden seit über 60 Jahren zur Hydrierung von Ölen und Fetten weltweit industriell eingesetzt. Ihre hohe Aktivität und ihre Selektivität konnte bisher von keiner anderen Katalysatorklasse erreicht werden. Aufgrund ökologisch äußerst bedenklicher Zwischenstufen im Herstellungsprozeß der Kupferchromite ist das klassische Herstellverfahren sehr strukturiert und kostenintensiv. Eine Wiederverwertung oder Rückgewinnung von metallischen Wertkomponenten existiert bislang nicht.

Die neue Zerkleinerungstechnologie bietet die Möglichkeit der Regeneration ungenutzter Oberflächenbereiche in Katalysatoren. Wichtigste Voraussetzung dafür ist jedoch das Entfernen jeglicher Substratreste von den gebrauchten Kupferchromiten.

Hierzu sind die Entwicklung neuer, stoffspezifischer Technologien erforderlich, deren Grundlagen im Rahmen des Projekts experimentell ermittelt wurden.

## 6.1 Vorbehandlungen

Die regenerative Fahrweise des CERMET-Prozesses ist in der folgenden Abbildung schematisch:



Die von CERMET behandelten Aufarbeitungstechnologien sind fettgedruckt. Das Einfügssegment im CERMET-Prozeß ist jeweils kursiv markiert.

### 6.1.1 Lösungsmittelversuche

Die Versuche mit organischen Lösungsmitteln haben ergeben, daß der überwiegende Teil der anhaftenden Produkte und Rückstände abgelöst werden kann. Allerdings verbleiben noch polymere Reste aus der Einsatzreaktion des Katalysators an dessen Oberfläche, was in solchen Fällen eine irreversible Katalysatorvergiftung hervorruft.

Die eingesetzten Lösungsmittelsind tabellarisch aufgeführt:

LM	Lösungsverfahren	Bewertung	Ökologie
Methanol	Rühren,	unvollständig	bedenklich
	Soxlet-Extr.	vollständig	bedenklich
Aceton	Soxlet-Extr.	unvollständig	bedenklich
Undekan	Rühren	unvollständig	weniger bedenklich
Undekan	Soxlet-Extr.	vollständig	weniger bedenklich

### 6.1.2 Totaloxidation

Das Abbrennen der organischen Rückstände von der Oberfläche des gebrauchten Katalysators wurde zunächst im Labormaßstab überprüft. Als Ergebnis dieser Versuche ist festzuhalten, daß die bei der Verbrennung entstehenden Abgasemissionen im industriellen Maßstab nur mit hohem Aufwand zu beherrschen wären. Aus diesem Grunde ist die Oxidation als Vorbehandlungsmethode nicht weiter verfolgt worden.

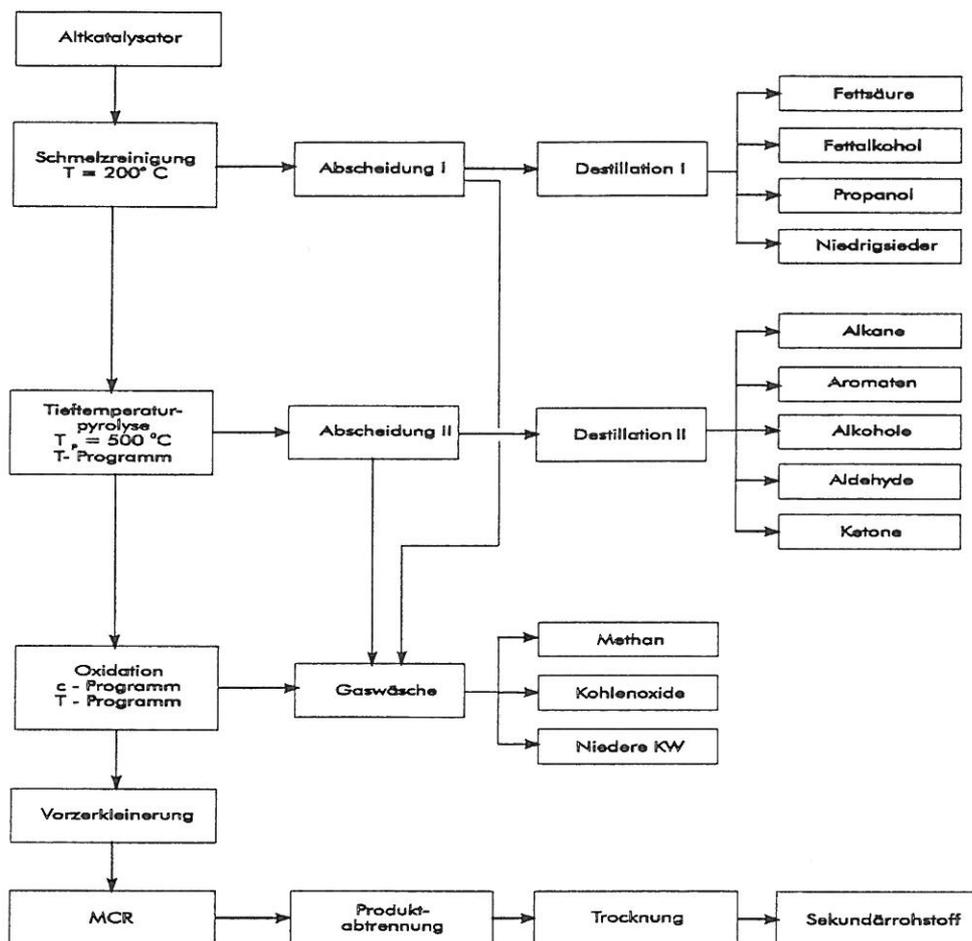
### 6.1.3 Pyrolyse

Die vorliegenden Versuchsergebnisse weisen die Pyrolyse oder "trockene Destillation" als das erfolgversprechendste Verfahren zur Vorreinigung abgefahrener Hydrierkatalysatoren vom Kupferchromittyp aus.

Die Versuche wurden im Labor in einer kommerziellen Testapparatur (Sotelem LCT 530) durchgeführt, die leihweise der Fa. CERMET vom MPI in Düsseldorf überlassen worden ist.

Es wurde ein mehrstufiger Prozeß definiert, bei dem mit vorgegebenen Temperaturprofilen im Bereich über 200-500°C und Reaktionsgaspartikeldrücken von Luftsauerstoffen bzw. Wasserstoff eine zeitabhängige Zersetzung der Oberflächenbelegungen erreicht wird.

Die so vorgereinigten Katalysatorproben zeigten nach ihrer Vermahlung gute Hydrieraktivitäten.



In der voranstehenden Abbildung ist das Fließschema zum Pyrolyseverfahren für die gebrauchten Kupferchromit-Katalysatoren dargestellt. Unter der Voraussetzung einer autothermen Betriebsweise ist nach vorliegenden Wirtschaftlichkeitsabschätzungen die Rentabilität dieses Verfahrens gegeben.

#### 6.1.4 Mahlversuche

Die vorgereinigten CuCr-Katalysatorproben (Sekundärrohstoffe) werden in Wasser suspendiert und in der Ringspaltmühle einer Zerkleinerung unterworfen. Die Zerkleinerung sollte neue Grenzflächen freilegen und so integral die Gesamtaktivität des Katalysators wiederherstellen.

Die Vorbehandlungsmethode zeigt großen Einfluß auf die Vermahlbarkeit der Proben und somit auch auf die Hydrieraktivität des regenerierten Katalysators.

Baden-  
Württemberg

**\*Luftreinhaltung**  
**\*Abwasser**  
**\*Abfälle**  
**\*Markteinführung von Recycling Produkten**  
*Zuschuß:*  
max.20% d.Invest.  
500MA/200Mio

**Ration.Energie./Demo-  
vorhaben**  
*Zuschuß:*  
max.40% d. Invest.  
500MA/200Mio  
DM30.000.- Photovoltaik  
DM20.000.-therm.Solar-  
Brennwertanl.  
DM20.000.-Niedrigenergie-  
haus

**Einsatz mod. Technol.**  
*Zuschuß:*  
max.15% d.Invest.  
300MA/5Mio  
bzw.  
*Darlehen: max. 50%*  
Auszahlung:98%  
Zinssatz:7-8%  
Laufzeit:10 Jahre/1J. tf.

**Umweltschutz/Energiespar.**  
*Darlehen: DM20.000.-*  
Finanz.ant.:max.50%  
Zinssatz:6,5%/Jahr  
Laufzeit:10 Jahre/1J. tf.  
Auszahlung:98%  
300MA

Bayern

**\*Abwasserreinigung**  
**\*Luftreinhaltung**  
*Darlehen:*  
Höchstbetr.nicht festgel.  
Laufzeit:12Jahre/2J.tf.  
Auszahlung:100%-Gebühr

**\*Lärm**  
**\*Erschütterungen**  
**\*Abfallbeseitigung**  
*Darlehen:*  
Höchstbetr.nicht festgel.  
Zinssatz:5%/Jahr  
Laufzeit:12Jahre/2J.tf.  
Auszahlung:100%

**Umweltschutz**  
*Darlehen:*  
50% d.Invest.  
max.DM2,0Mio  
Zinssatz:5,5%/Jahr  
Laufzeit:10 Jahre/2J. tf.  
Auszahlung:100%  
Gebühr:je 0,1% LfA/Hausbank  
gew.Untern./500Mio

**Ration.Energie**  
*Zuschuß:*  
30-50% d.zuschußfäh.K.

**Nutzung ern.Energien**  
*Zuschuß:nicht rückzahlbar*  
max.50% Photovoltaik  
max.30% übrigen Anlagen  
max.DM30.000.-/Anlage  
Bagatellgrenze:DM5.000.-  
50MA/10Mio

**\*Altanlagenanierung**  
**\*Reinhaltung der Luft**  
*Darlehen:*  
Höchstbetr.nicht festgel.  
Zinssatz:6,5%/Jahr  
Laufzeit:12 Jahre/2J. tf.  
Auszahlung:100%  
*Zuschuß:*  
ergänzend zum Darlehen  
f.Pilot-u.Demo.vorhaben  
max.40% d.Invest.

**Umwelttechnol.**  
*Darlehen:*  
Höchstbetr.nicht festgel.  
Zinssatz:5%/Jahr  
Laufzeit:12 Jahre/2J. tf.  
Auszahlung:100%  
*Zuschuß:*  
25-40% d.Invest.

Vorreinigung	Vermahlung	Hydrier-Umsatz (%)
Eluation (Undekan)	mittl. Feinheit (2 $\mu$ )	60%
Totaloxidation	grobkörnig (8 $\mu$ )	20%
Pyrolyse	feinkörnig (< 2 $\mu$ )	80%

#### 6.1.5 Aktivitätstests

Die Proben, die pyrolytisch vorgereinigt wurden, zeigen die beste Hydrieraktivität. Der Methylesterumsatz von 80% liegt in der Größenordnung von frisch hergestellten Katalysatoren, so daß die Regeneration des abgefahrenen Materials hinsichtlich der Anfangsaktivität als erfolgreich bewertet werden kann.

Damit erreicht das CERMET-Verfahren für die Regeneration von CuCr-Katalysatoren eine hinreichende Wirtschaftlichkeit für pulverförmige Kontakte, die im Suspensionshydrierverfahren ihre Anwendung finden. Eine Aussage zum Standzeitverhalten stückiger CuCr-Katalysatoren nach einer Regeneration war nicht möglich, da aussagefähige Standzeittests (ca. 9-11 Monate) im Projektrahmen nicht zu realisieren waren.

#### 6.1.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Regenerationsversuche lassen folgende Aussagen hinsichtlich der technischen Durchführbarkeit des CERMET-Aufbereitungsverfahrens zu.

- \* Von den untersuchten Vorreinigungsverfahren erwies sich die Pyrolyse für die Kupferchromitkatalysatoren als das effektivste.
- \* Unter der Voraussetzung einer autothermen Betriebsweise arbeitet das Verfahren in sich wirtschaftlich.
- \* Für pulverförmige CuCr-Katalysatoren aus batch-Betrieben der Katalysatoranwender ist eine scale-up des Regenerationsverfahren bestehend aus der Pyrolyse und der Wiederaufmahlung der Sekundärrohstoffe in den technischen Maßstab durchführbar. Problemfelder wie das Handling des ultrafeinen Materials bedürfen jedoch noch einiger Arbeiten verfahrenstechnischer Art.
- \* Eine Aussage zur Aufarbeitung stückiger, geformter CuCr-Katalysatoren und zu deren Standzeitverhalten ist derzeit nicht möglich.

## 7. Kontakte zu Katalysatorherstellern und -anwendern

Wie in der Projektplanung vorgesehen, wurde bereits in der ersten Entwicklungsphase der Kontakt zu anderen Katalysatorherstellern und -anwendern aufgenommen, um bereits in dieser Phase in einen unmittelbaren Erfahrungsaustausch einzutreten.

Bei den Katalysatoranwendern wurde der Kontakt zu solchen Unternehmen gesucht, von denen bekannt war, daß dort die Katalysatoren in Pulverform eingesetzt werden, da die Probleme der Formgebung stückiger Katalysatoren bewußt zurückgestellt werden sollten. Es handelt sich hierbei um einen Anwender aus der petrochemischen Industrie und der Nahrungsmittelindustrie.

Unter den Katalysatorherstellern wurden die bekannten Anbieter metalloxidischer Katalysatoren angesprochen. Hier können genannt werden:

- Fa. Südchemie AG
- Fa. Engelhard de Meern
- Fa. Mallinckrodt
- Fa. Hoechst
- Fa. Henkel

Darüber hinaus erfolgt auch ein Erfahrungsaustausch mit spezialisierten Forschungsinstituten.

Die Ergebnisse dieser laufenden externen Kontakte können in folgenden Aussagen zusammengefaßt werden:

- \* Für die Katalysatoranwender stehen vor allem die Zuverlässigkeit des Produktionsverfahrens und die Katalysatorkosten im Vordergrund. Insofern ist nur eine geringe Bereitschaft vorhanden, bei noch nicht ausgereiften Entwicklungen mitzuarbeiten.

Die Aspekte eines verbesserten Umweltschutzes sind für die Anwender von untergeordneter Bedeutung. Die Entsorgung der verbrauchten Katalysatoren verlangen die Anwender von den Katalysatorlieferanten, indem die neuen Katalysatoren nur gegen Rücknahme der verbrauchten Katalysatoren übernommen werden. Die bei den Lieferanten entstehenden Entsorgungskosten werden praktisch in den Verkaufspreis eingerechnet.

- \* Für die Katalysatorhersteller sind Katalysatoraktivität und Herstellkosten entscheidend. Anforderungen des Umweltschutzes werden demgegenüber noch zurückgestellt.

Diese Bewertung hat auch damit zu tun, daß die führenden Katalysatorhersteller weltweit operieren und offenbar noch immer in der Lage sind, Standorte zu finden, in denen nach den geltenden Umweltschutzauflagen mit den gängigen umweltbelastenden Verfahren produziert werden kann.

Allerdings wird eine wachsende Bedeutung des Umweltschutzes unterstellt, die die Thematik für die Katalysatorentwicklung auch heute schon interessant macht.

- \* Die Bewertung der Vorteile eines "chromfreien" Katalysators war nicht ganz einheitlich. Während einzelne Hersteller an einem chromfreien Katalysator sehr stark interessiert waren, halten andere das Entsorgungsproblem noch nicht für so gravierend, daß die Kunden dafür etwaige Mehrpreise in Kauf nehmen würden.
- \* Alle Katalysatorhersteller waren an den Möglichkeiten des Cermet-Verfahrens sehr interessiert und zu Bemusterungsversuchen bereit. Bei den amerikanischen Herstellern mußten diese Versuche jedoch in Labors in den USA durchgeführt werden. Dadurch ergaben sich solche zeitlichen Verzögerungen, daß eine abgestimmte Entwicklungsarbeit zur Optimierung der Katalysatoraktivität im gegebenen Zeitrahmen praktisch unmöglich wurde.

Bei den Bemusterungen wurden die von Cermet ermittelten günstigen Aktivitäten bestätigt (s. Anlage).

- \* Die erfolgversprechenden Bemusterungen führten zu weiterführenden Gesprächen im Hinblick auf eine weitere wirtschaftliche Umsetzung des Cermet-Verfahrens.

Besonders erfolgversprechend waren hier die Kontakte zu dem weltweit führenden amerikanischen Katalysatorhersteller. Obwohl die verantwortlichen Führungskräfte und Forscher des niederländischen Tochterunternehmens an einer Entwicklungskooperation und einer entsprechenden vertraglichen Bindung interessiert waren, wurde diese Kooperation jedoch leider aufgrund einer Entscheidung der Konzernzentrale in den USA aufgrund anderer Prioritäten zurückgestellt.

Grund für diese Entscheidung war die Einschätzung, daß die beschriebenen Probleme zur Handhabung und Formgebung der feinen Katalysatorpulver als gravierend für die praktische Umsetzung angesehen wurden und zur Lösung ein relativ hoher Entwicklungsbedarf veranschlagt wurde.

Generell sind in den Kontakten die bekannten Probleme einer Zusammenarbeit zwischen einem kleinen Entwicklungsunternehmen und Großunternehmen deutlich geworden. Entscheidungswege und Zuständigkeiten bei Großunternehmen bedingen Zeitabläufe, die eine effektive Entwicklungskooperation stark behindern. Wenn auf Versuchsergebnisse einige Wochen gewartet werden muß, so ist eine echte Optimierung nur schwer zu erreichen. Da

jedoch in den Großunternehmen unter teilweise geheimgehaltenen Versuchsbedingungen getestet wird und firmeninterne Standards verwendet werden, ist eine Rückkopplung der Ergebnisse unverzichtbar für eine zielgerichtete Arbeit.

Außerdem wurde bei einigen Ansprechpartnern natürlich auch deutlich, daß innovative Vorschläge von außen in den Forschungsabteilungen der Großunternehmen zurückhaltend bis ablehnend aufgenommen werden. Hier mußten im Projekt einige schmerzhaft Erfahrungen mit der "Innovationsfeindlichkeit" von Großunternehmen gemacht werden, die in dieser Schärfe nicht erwartet worden waren. Erfreulicherweise war in anderen Fällen ein unvoreingenommenes Interesse und Offenheit festzustellen, das jedoch leider in der gegebenen Zeit nicht mit den gewünschten Ergebnissen umgesetzt werden konnte.

## 8. Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus den Versuchen und Berechnungen des vorliegenden Projekts lassen sich wie folgt zusammenfassen:

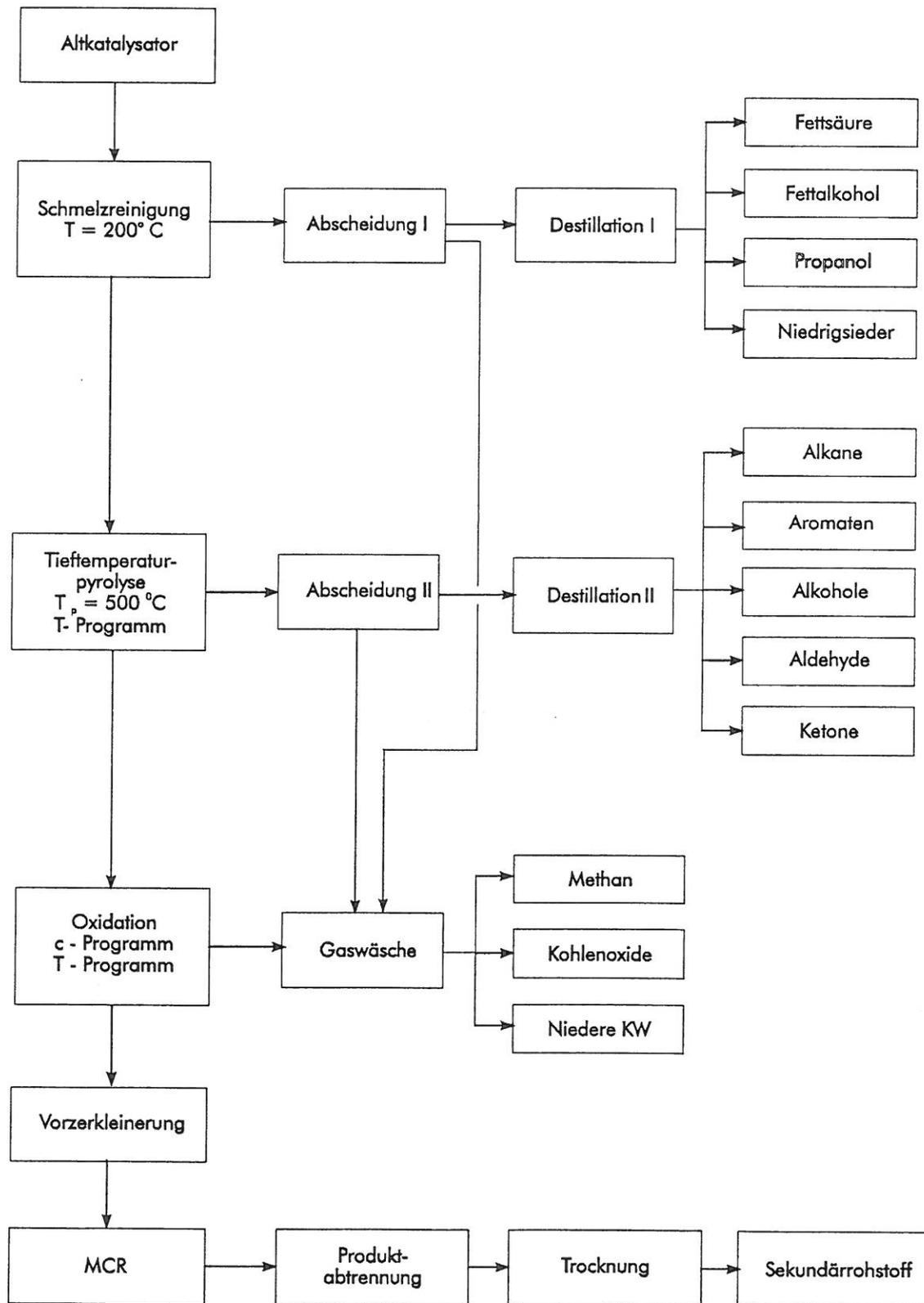
- \* Das CERMET-Verfahren ist geeignet zur abwasserfreien Herstellung kupferhaltiger Hydrierkatalysatoren auf den gängigen, oxidischen Trägermaterialien wie Titandioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid und Chromtrioxid.
- \* Ein Katalysatorrecycling ist nach einer pyrolytischen Vorreinigung bisher nur für pulverisierte Kupferchromitkatalysatoren experimentell gestützt, wirtschaftlich rentabel und scale-up-fähig.
- \* Problemfelder liegen in den down-streams operations wie Materialseparation (festflüssig), Materialförderung und Materialformgebung. Diese Punkte sind technisch lösbar, machen die neuen Produkte jedoch zur Zeit noch nicht marktfähig.

Während also am Ende der ersten Entwicklungsphase das grundwirkende Verfahrenskonzept des Cermet-Verfahrens abgesichert ist und mit dem Cermet-Verfahren hochaktive Katalysatortypen hergestellt und gebrauchte Katalysatoren regeneriert werden können, so haben sich im Hinblick auf die wirtschaftliche Umsetzung technische Probleme auf vor- und nachgeschalteten Produktionsstufen ergeben, die für eine wirtschaftliche Umsetzung noch zusätzliche Entwicklungsarbeiten erforderlich machen. Dies betrifft zum einen die Reproduzierbarkeit von Katalysatoraktivitäten, zum anderen die Handhabung und Formgebung der Katalysatoren. Hier müssen die mit dem Cermet-Verfahren hergestellten Katalysatoren in direkten Vergleich mit marktgängigen Typen, die das Ergebnis einer jahrelangen Entwicklungstätigkeit sind, treten.

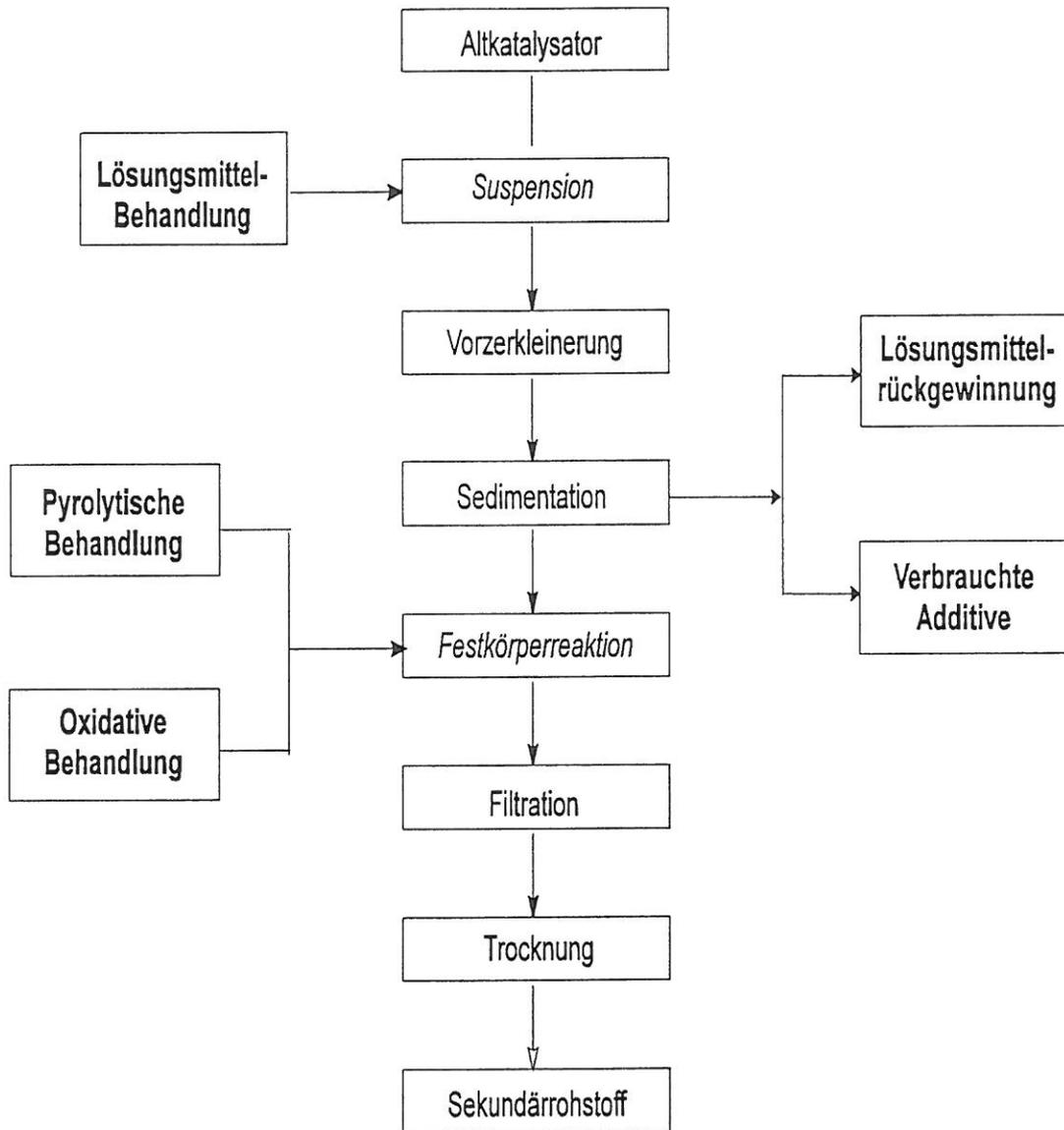
Der Stellenwert eines verbesserten Umweltschutzes reicht bisher nicht aus, die als Katalysatorhersteller führenden Großunternehmen dazu zu bringen, sich an diesen Entwicklungen zu beteiligen. Die zu erwartenden Aufwendungen übersteigen die Möglichkeiten eines kleinen Unternehmens. Deshalb muß das Entwicklungsprojekt an diesem Punkt zunächst abgeschlossen werden.

**Anhang**

# CERMET - PROZESS zur Herstellung von Katalysator - Sekundärrohstoffen



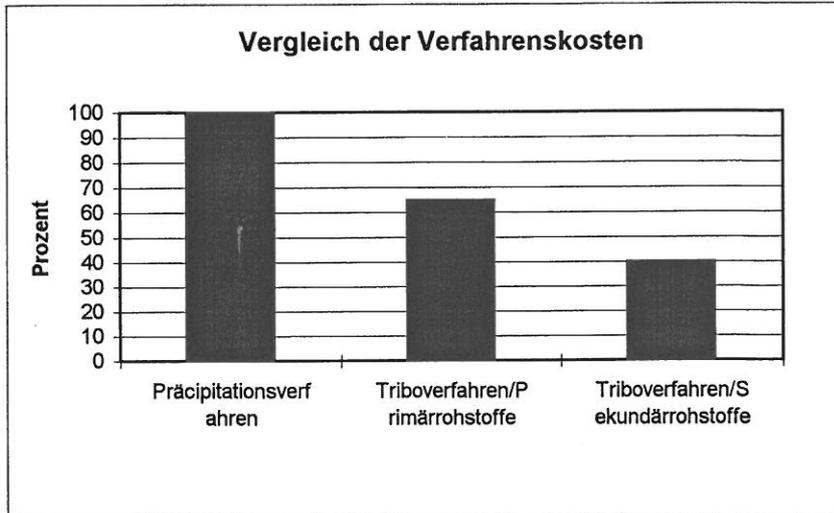
# CERMET - Prozeß zur Katalysatorregenerierung



## Katalysatorherstellung/Vergleichende Analysen der Herstellkosten

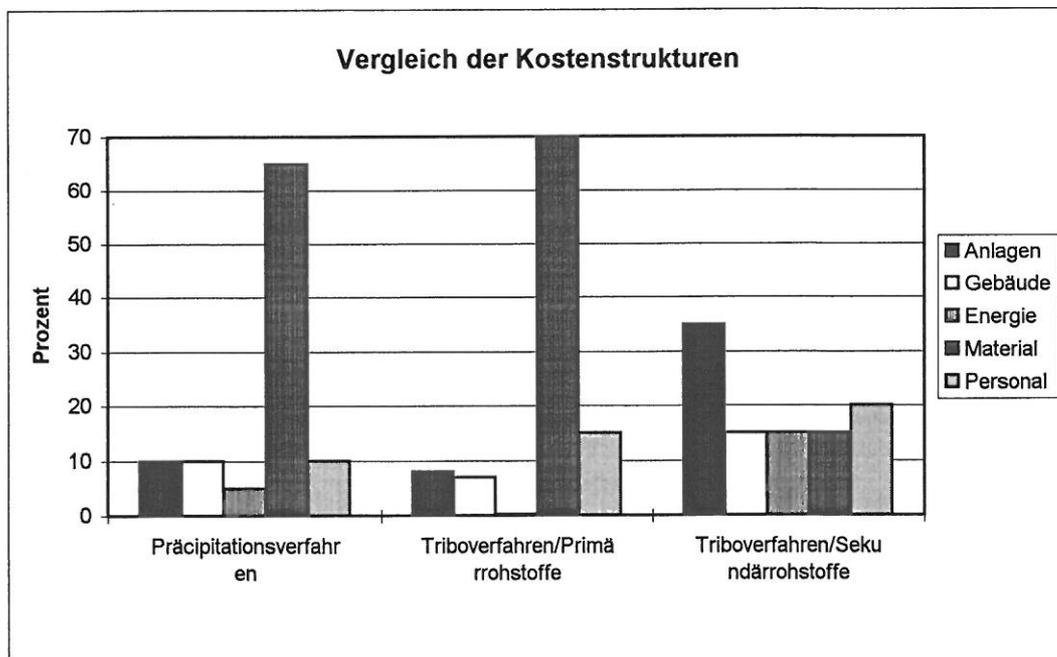
### Herstellkosten im Verfahrensvergleich

Präcipitationsverfahren	100
Triboverfahren/Primärrohstoffe	65
Triboverfahren/Sekundärrohstoff	40



### Vergleich der Kostenstrukturen

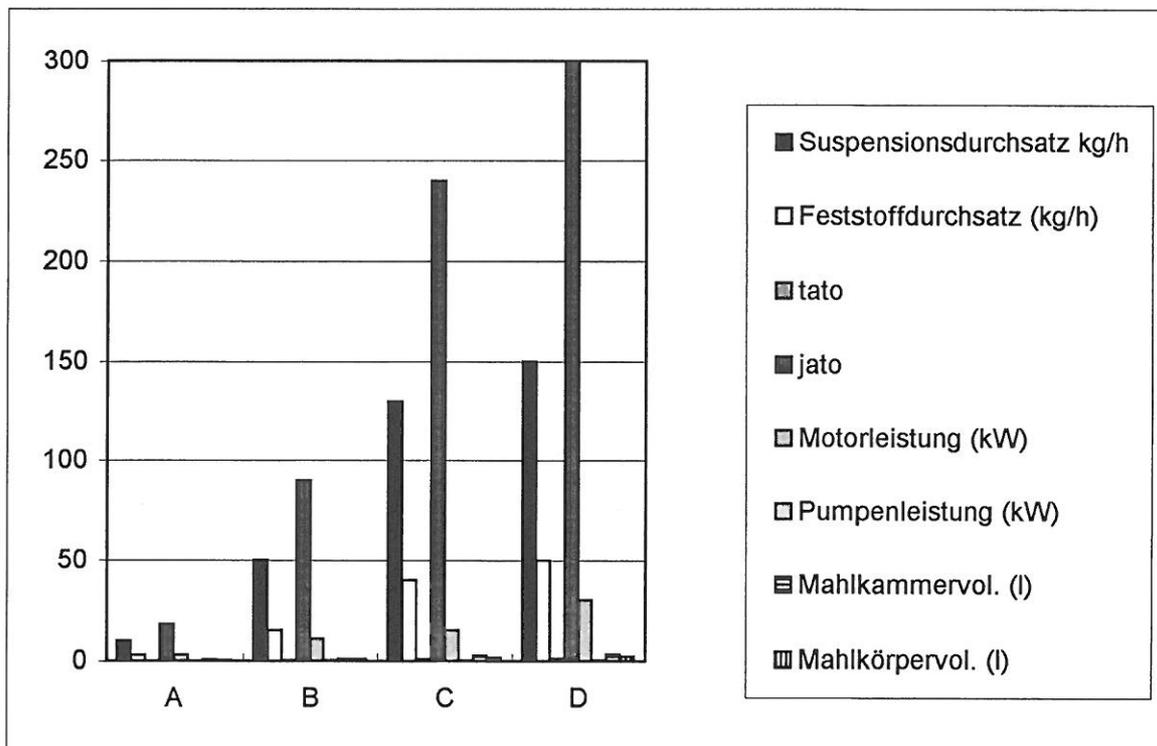
	Anlagen	Gebäude	Energie	Material	Personal
Präcipitationsverfahren	10	10	5	65	10
Triboverfahren/Primärrohstoffe	8	7	0,2	70	15
Triboverfahren/Sekundärrohstoff	35	15	15	15	20



Mechanochemische Reaktoren  
Kapazitäten und technische Daten für verschiedene Typen (A - D)

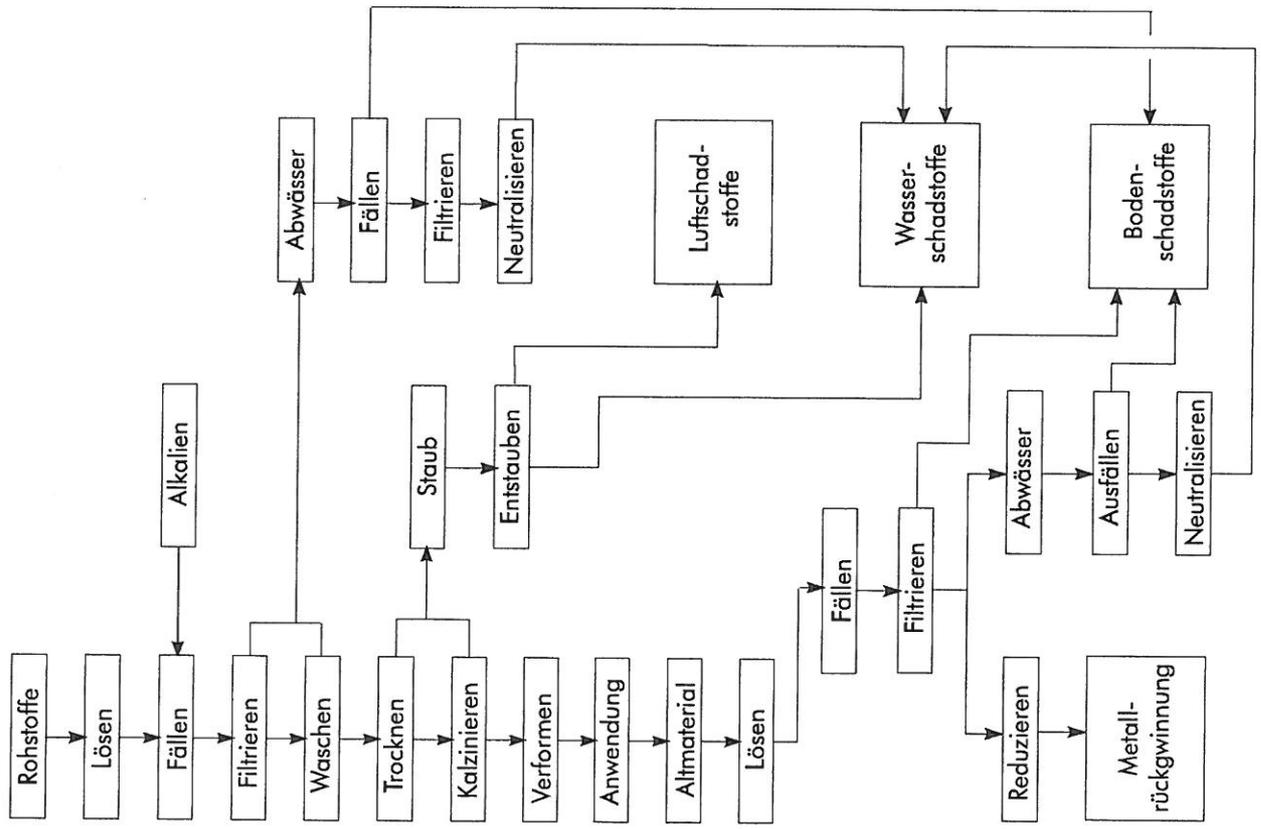
MCR - TYPEN

Kapazitäten/Techn. Daten	A	B	C	D
Suspensionsdurchsatz kg/h	10	50	130	150
Feststoffdurchsatz (kg/h)	3	15	40	50
tato	0,072	0,36	0,96	1,2
jato	18	90	240	300
Motorleistung (kW)	3	11	15	30
Pumpenleistung (kW)	0,12	0,25	0,37	0,37
Mahlkammervol. (l)	0,5	1,1	2,5	3,3
Mahlkörpervol. (l)	0,35	0,8	1,75	2,3

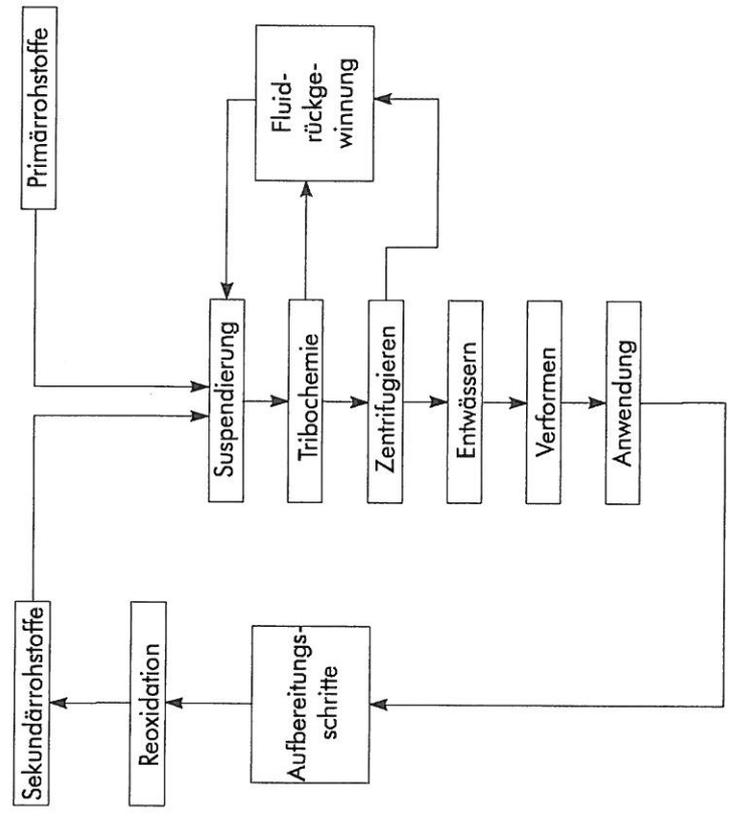


# Technische Katalysatorherstellung

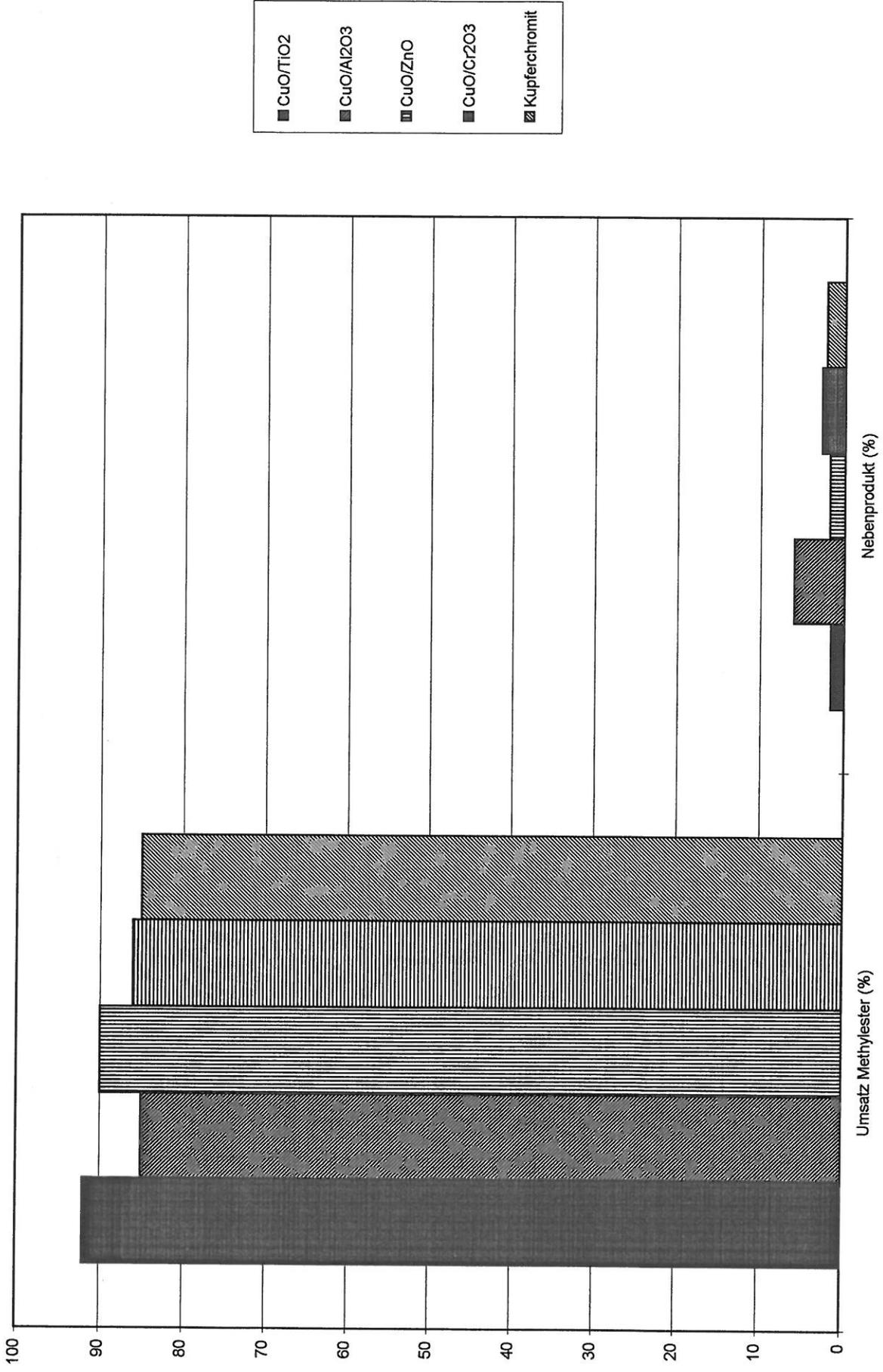
## Herkömmliches Fällungsverfahren



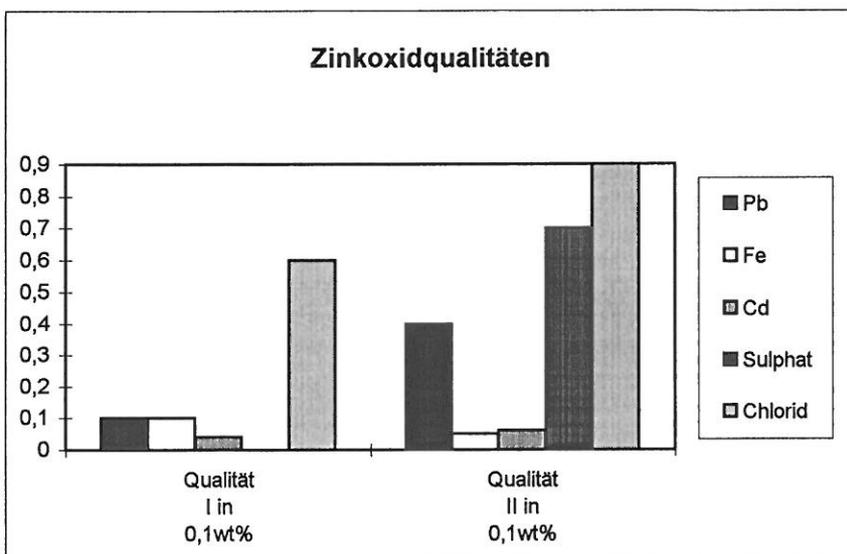
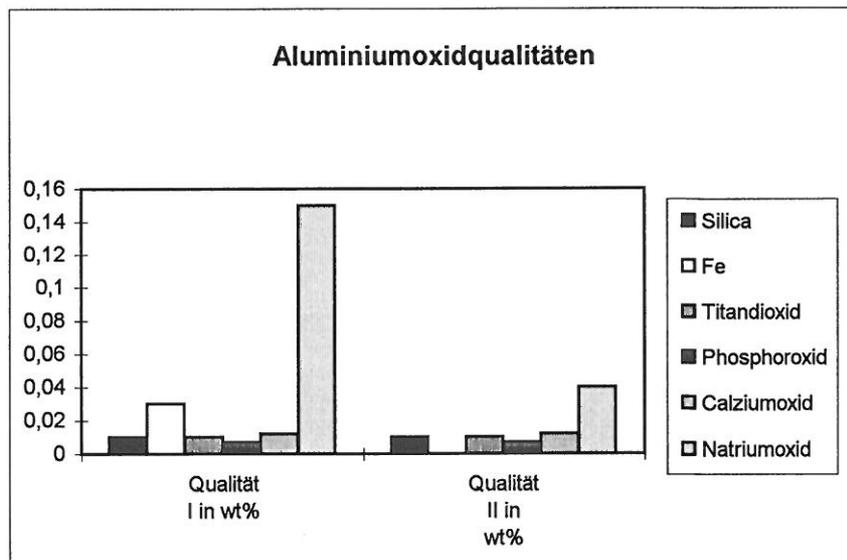
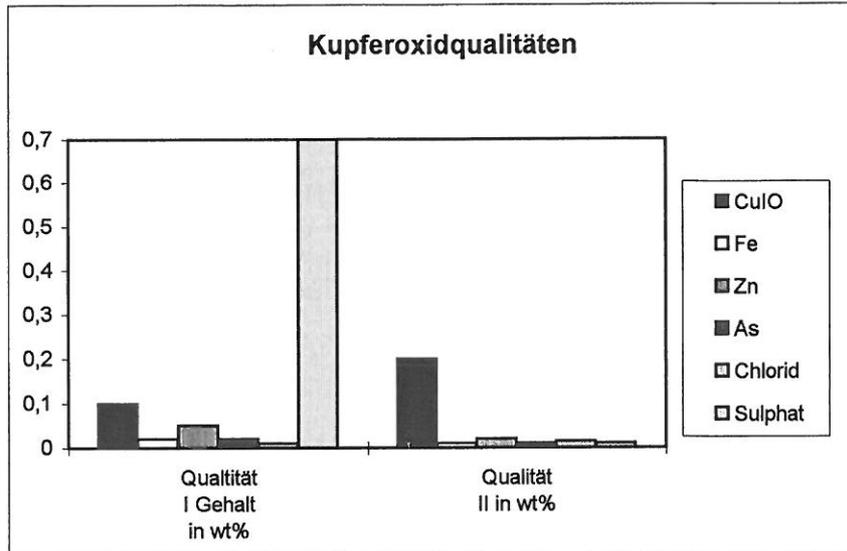
## Neues Tribochemie - Verfahren



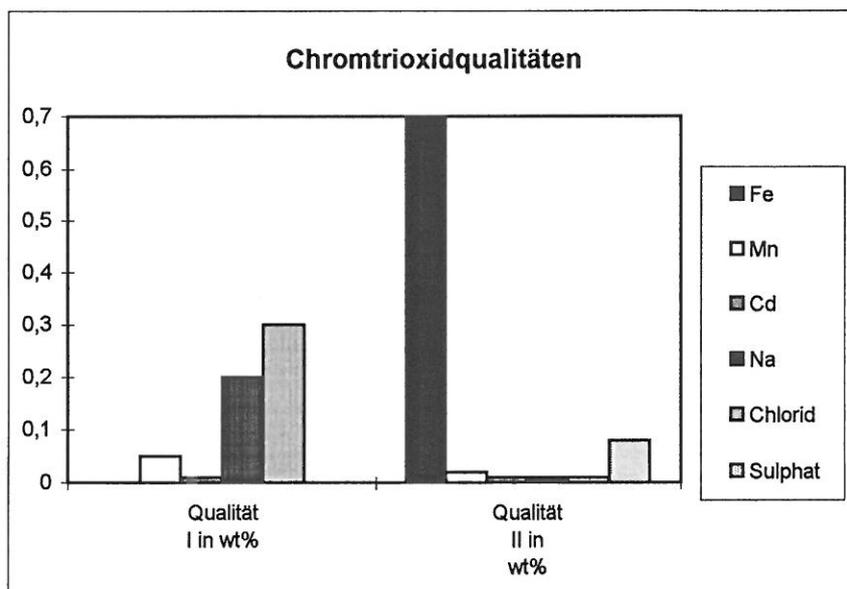
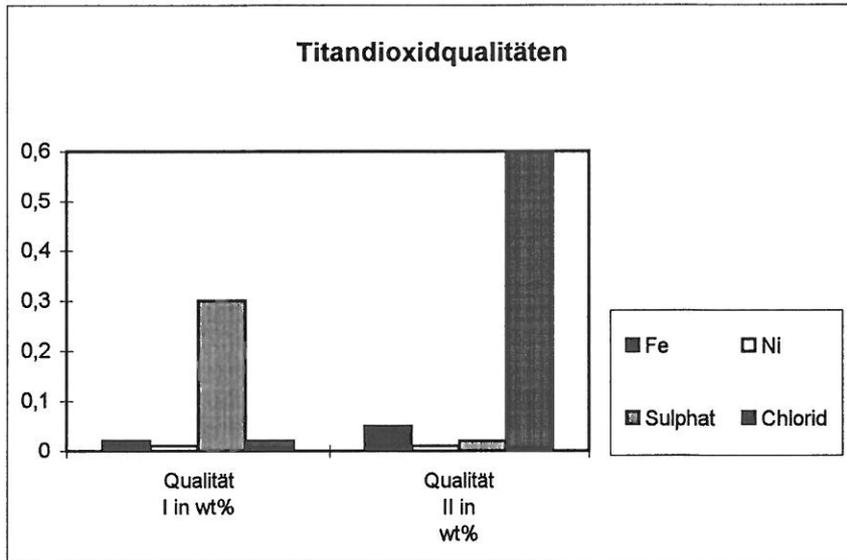
# Vergleichender Aktivitätstest



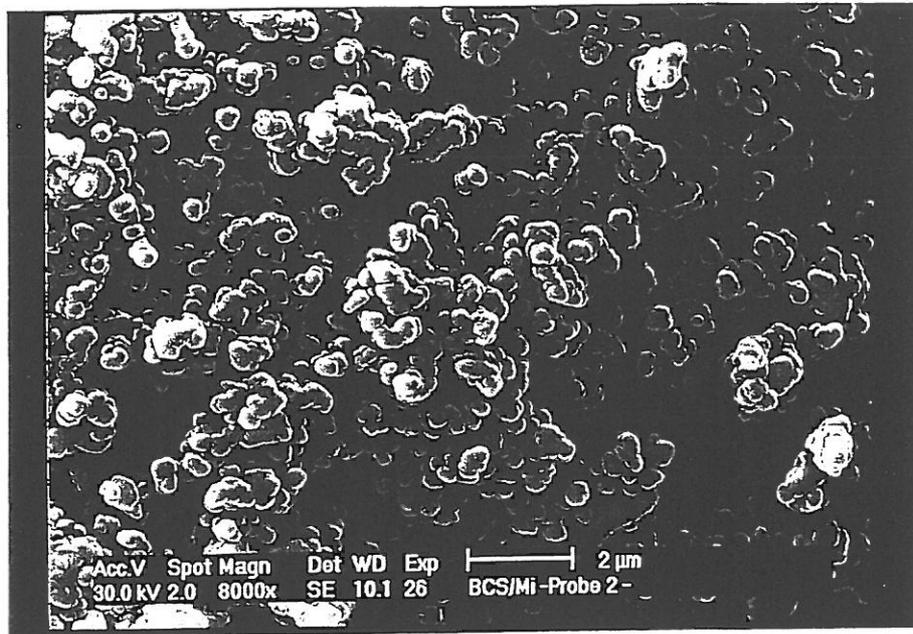
## Rohstoffe zur abwasserfreien Katalysatorherstellung



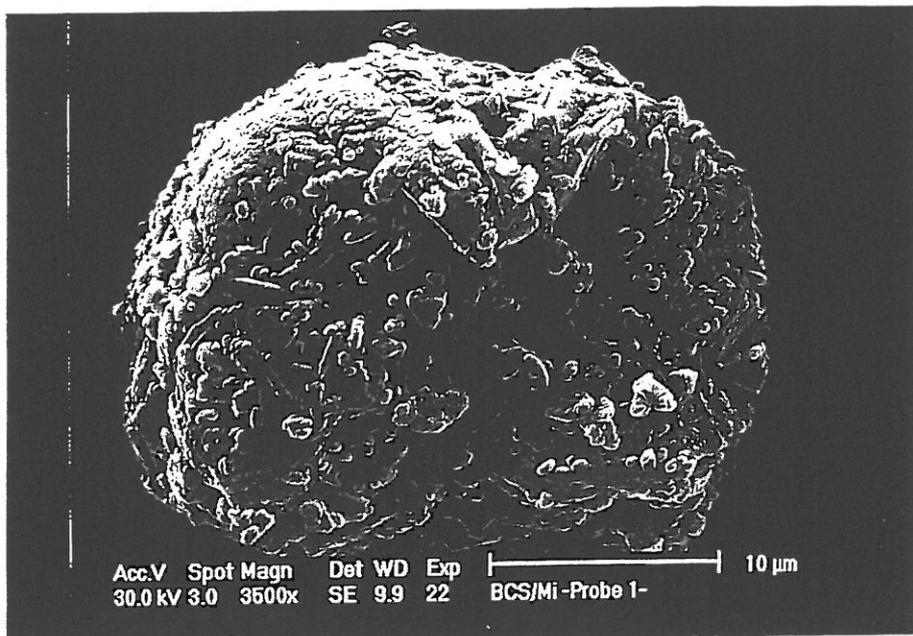
# Rohstoffe zur abwasserfreien Katalysatorherstellung



## ELECTRON MICROSCOPY OF FAME-HYDROGENATION CATALYSTS



CERMET-Cu-TiO<sub>2</sub>-CATALYST



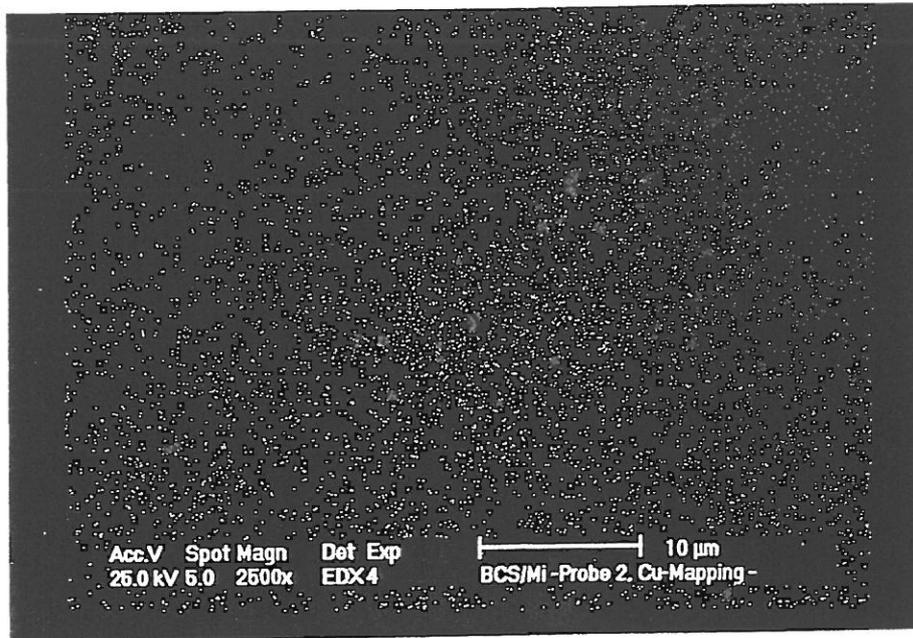
COMMERCIAL COPPER CHROMITE-CATALYST

**CERMET**

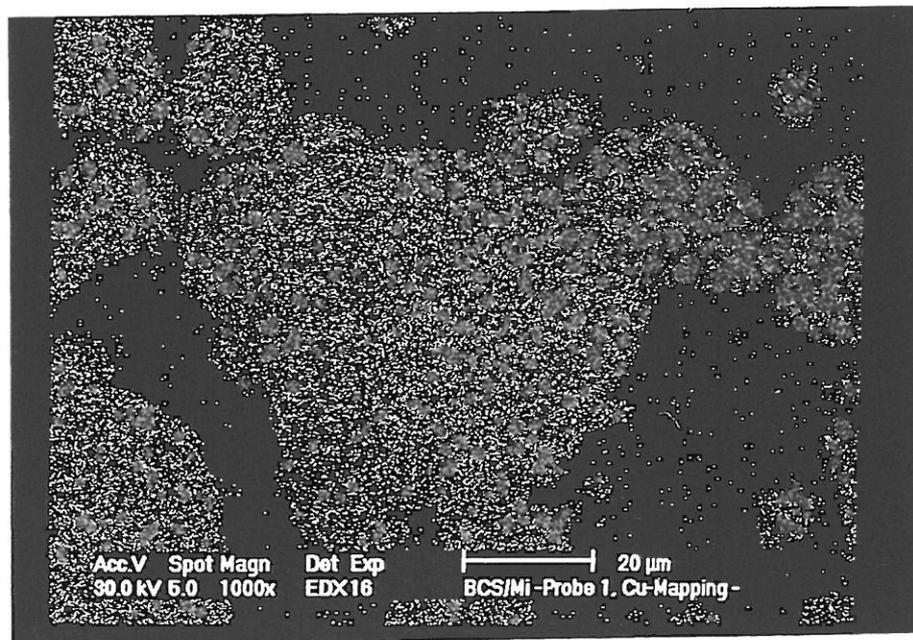
Metallkeramische  
Werkstoffe GmbH



COPPER-DISTRIBUTION IN FAME-  
HYDROGEN-CATALYSTS



CERMET-Cu/TiO<sub>2</sub>-CATALYST



COMMERCIAL COPPER-CHROMITE CATALYST

**CERMET**

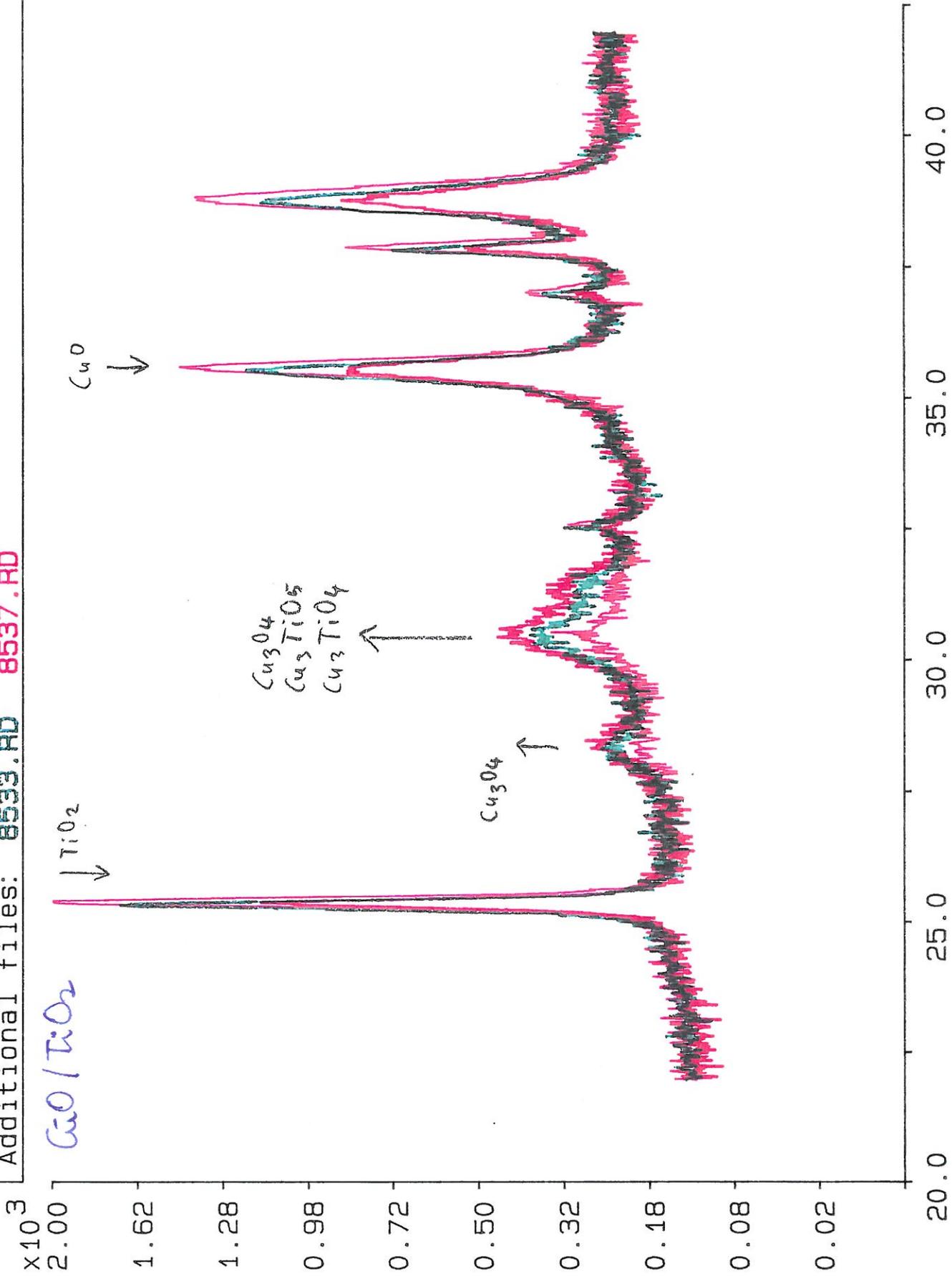
Metallkeramische  
Werkstoffe GmbH



Sample: FL853-1 File: 8531.RD  
Additional files: 8533.RD 8537.RD

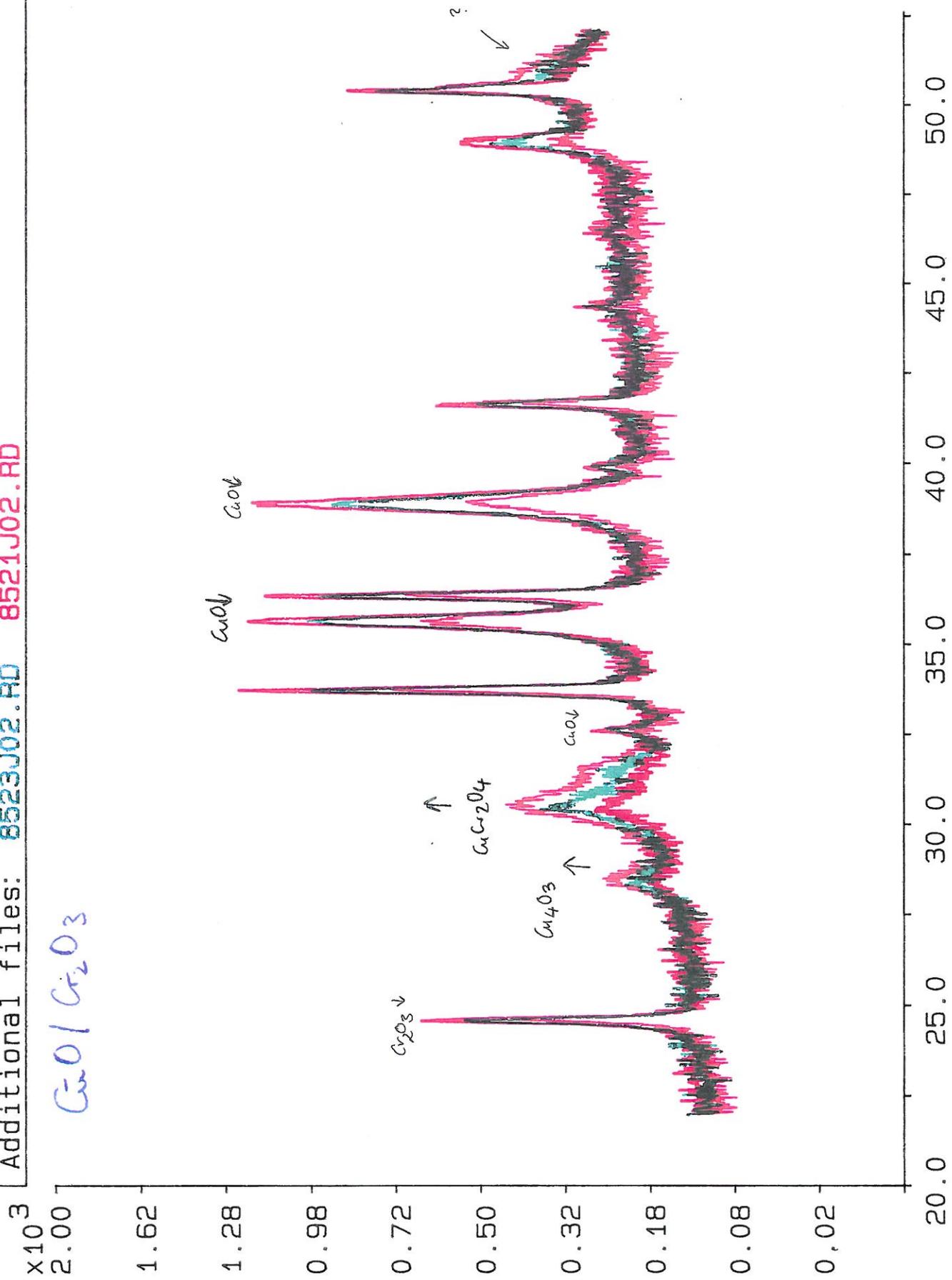
28-NOV-91 13:10

$\text{CuO} / \text{TiO}_2$



Sample: FL852-11 File: 85211J02.RD 27-NOV-91 17:19  
Additional files: 8523J02.RD 8521J02.RD

$\text{CuO} / \text{Cr}_2\text{O}_3$



Sample: FL855-1 File: 8551.RD  
Additional files: 8553.RD 8556.RD

29-NOV-91 17:36

$\text{CuO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$

$\times 10^3$

