

# 1 Einleitung

In vielen industriellen Prozessen werden leicht flüchtige organische Lösungsmittel (VOC) eingesetzt. Damit werden beachtliche Mengen dieser Komponenten mit dem Abgas in die Umwelt emittiert. Sowohl aus wirtschaftlicher Sicht als auch wegen der zerstörenden Auswirkung der Lösungsmittel auf die Umwelt ist die Beseitigung oder die Reduzierung der Schadstoffemissionen eine zwingende Notwendigkeit.

Die Reinigung der Schadstoff belasteten Abgas- und Abluftströme ist eine wichtige verfahrenstechnische Aufgabenstellung. Ein geeignetes Verfahren ist die Absorption mit hoch siedenden Absorbentien, insbesondere bei großen Gasströmen mit komplexer Zusammensetzung, höherer Gasbeladung und hohen Anforderungen an die Reinheit der zurückgewonnenen Lösungsmittel.

Die Leistungsfähigkeit und die Wirtschaftlichkeit eines Absorptionsverfahrens werden entscheidend durch die Auswahl des Absorbens bestimmt. Die physikalische Voraussetzung für Absorbentien, kleiner Dampfdruck und gleichzeitig kleine Viskosität, erfordert die Herstellung von speziellen und aufwendigen Absorbentien. Vor dem Hintergrund der Untersuchungen alternativer günstiger Absorbentien in der chemischen Industrie, stellt der Einsatz von Biodiesel als Absorbens ein neues Anwendungsgebiet für Biodiesel (Rapsölmethylester (RME), bzw. Ölsäuremethylester) dar. Biodiesel empfiehlt sich im Markt erhältlichen Zustand wegen des günstigen Preises im Vergleich zu herkömmlichen Absorbentien und günstigen bekannten physikalischen Eigenschaften als eine neue Alternative.

Während herkömmliche Absorbentien zwangsläufig regeneriert oder aufwendig entsorgt werden müssen, kann Biodiesel energetisch genutzt werden, wofür es ohnehin zumeist vorgesehen ist. Die Kopplung von stofflicher und energetischer Nutzung des Biodiesels eröffnet interessante Möglichkeiten für die verschiedensten Verfahrensvarianten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, angefangen von der Charakterisierung der stofflichen Eigenschaften von Biodiesel bis zur Berücksichtigung der industriellen Anforderungen, wesentliche Elemente des Absorptionsverfahrens für die Entfernung von Schadstoffen aus Abluftströmen mit dem Einsatz von Biodiesel als Absorbens untersucht. In diesem Zusammenhang wurden auch Untersuchungen zum Phasengleichgewicht, der Stoffübertragung im Labor- und halbertechnischen Maßstab und der Kopplung von stofflicher und energetischer Nutzung von Biodiesel in verschiedenen Verfahrensvarianten durchgeführt. Mit

den daraus gewonnenen Modellen und Ergebnissen wird der Einsatz des Verfahrens bei variierenden betrieblichen Parametern und Kostenfaktoren für industrielle Bedingungen diskutiert.

Auf der Grundlage der erzielten Ergebnisse wird ein Leitfaden vorgestellt. Er ist als Hilfestellung für Ingenieure im Praxiseinsatz beim Design von Absorptionsprozessen mit Einsatz von Biodiesel als Absorbens konzipiert.

## **2 Aktueller Stand der Abgasbehandlung**

### **2.1 Emissionen organischer Lösungsmittel**

Jegliche Art der Abgabe von Stoffen, Energien und Strahlen an die Umgebung durch eine bestimmte Quelle wird als Emission bezeichnet. Häufig handelt es sich dabei um die Abgabe von Schadstoffen, die durch ihre chemische oder physikalische Wirkung in der Lage sind, Mensch und Umwelt zu schädigen. Jede Emission hat eine Immission (Eintrag) in ein Umweltmedium zur Folge. Manche Stoffe werden erst ab einer Mindestkonzentration zu Schadstoff, andere sind schon in kleinsten Mengen schädlich. Dabei können Schadstoffe in Rauchgasen, Abluft, Abwasser und in festen oder flüssigen Abfällen enthalten sein. Alle Gase und Stäube unterschiedlichster Arten, die bei industriellen, gewerblichen und häuslichen Produktions- und Verteilungsprozessen entstehen und über Schornsteine, Luken, Fenster oder andere diffuse Öffnungen in die Atmosphäre entweichen, werden als Abluft bezeichnet [Lah90].

Flüchtige organische Verbindungen (Abk.: VOC bzw. VOCs nach volatile organic compound[s]) ist die Sammelbezeichnung für organische Stoffe, die aufgrund ihres hohen Dampfdruckes bzw. niedrigen Siedepunktes schnell verdampfen, bzw. sich verflüchtigen. Oft wird Methan, CH<sub>4</sub>, aus der Gruppe der VOCs ausgeklammert, woraus die Sammelbezeichnung NMVOCs (non methane volatile organic compounds) resultiert [Cle03]. Sie können außer Kohlenstoff und Wasserstoff, Stickstoff oder Schwefel auch andere Elemente enthalten. VOCs werden von einer Vielzahl anthropogener und biogener Prozesse in die Umwelt emittiert. Pflanzen, Tiere, Böden und Meere sind natürliche Quellen; die industrielle Lösemittelanwendung und der Verkehr gehören zu den wichtigsten anthropogenen Quellen. Die Relation technischer zu natürlichen Emissionen ist z. B. für die Beurteilung interessant, ob anthropogene Fremdstoffe in dominierender Menge für großräumige oder globale Auswirkungen, z.B. auf das Klima, vorliegen können. In Tabelle 2-1 werden in der Industrie häufig verwendete Lösungsmittelgruppen und ihre Auswirkung dargestellt.

**Tabelle 2-1. Typische organische Luftschadstoffgruppen, ihre Quellen und Auswirkungen [Per00, Rip02]**

Schadstoff	Produktionsquelle	Typische Industrien	Auswirkung
Alkohole	als Lösungsmittel	Oberflächenbehandlung, Beschichtung, Druckereien	Benommenheit und Atemnot
Aldehyde	Klebstoff und Binder	Nahrungsmittelindustrie, Chipherstellung	stechender, irritierender Geruch
Aromaten	als Lösungsmittel	Beschichtung, Druckereien, Lackierereien	Berausende Wirkung, Schleimhautirritation, kanzerogen
Ketone	als Lösungsmittel	Beschichtung, Druckereien	Benommenheit und Atemnot
CFKW	Schaumstoff, Entfetter	Schaumstoff- oder Metall-Industrie	Treibhausgas, greift Ozon-Schicht an

Die Schadstoffemissionen führen in der Summe vor allem seit den 1950er Jahren zu einer erheblichen und andauernden Belastung der Umwelt, die sich für Menschen, Tiere und Pflanzen schädlich auswirkt. Sowohl die NMVOC als auch die Stickstoffoxide zählen zu den grenzüberschreitenden Luftschadstoffen, die in Bodennähe unter Einfluss von intensiver Sonneneinstrahlung die Bildung von photochemischen Oxidantien (Photooxidantien) wie Ozon, Stickstoffdioxiden, organischen Nitraten wie Peroxyacetylnitrat, Aldehyden und Säuren verursachen [Cle03]. In Tabelle 2-2 werden die NMVOC-Emissionen in Deutschland nach Sektoren dargestellt.

**Tabelle 2-2. NMVOC-Emissionen nach Sektoren in Deutschland in kt/a (Stand: April 2003) Szenario für 2005 – 2020 in Anlehnung an die Prognose/EWI 1999 und „Mit-Maßnahmen-Szenario“ des 2.Klimaschutz-Nationalberichtes 1997 [Umw05]**

Jahr	1999	2000	2001	2005	2010	2020
Insgesamt	1 664	1 605	1 606	1 323	1 270	1 243
Lösemittelverwendung	1 000	1 000	1 000	900	900	900
Industrieprozesse	126	127	127	100	100	100
Gewinnung von Brennstoffen	66	64	65	40	35	30
Straßenverkehr	347	294	297	157	111	93
Übriger Verkehr	46	45	42	52	52	52
Haushalte	58	58	60	55	54	50
Kleinverbraucher	8	4	4	5	5	4
Industriefeuerungen	7	7	7	8	8	7
Kraft- und Fernheizwerke	6	6	6	6	6	6

## 2.2 Charakterisierung von Verfahren der Gasreinigung

Grundlage für die Luftreinhaltung ist das Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) vom 15.03.1974, in der novellierten Fassung vom 26.09.2002. Das BImSchG berechtigt zum Erlass von Rechtsverordnungen und Verwaltungsvorschriften mit Detailregelungen zur Minderung schädlicher Umweltwirkungen. Für organische Stoffe gelten die 2., 20. und 31. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes. Die spezifischen Immissions- und Emissionsgrenzwerte für verschiedene Stoffgruppen und Anlagenarten sind in der am 24.07.2002 zuletzt geänderten ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz TA Luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) festgelegt [Kal04].

Emissionsgrenzwerte sind die Beladungen, die sich auf trockenes Gas im Normzustand beziehen (TA Luft). Emissionen sollen Umweltschäden im Wirkungsbereich der Quelle verhindern. Die Grenzwerte sind oft Kompromisse zwischen den Gesichtspunkten Umweltschutz, Stand der Technik und Kosten von Umweltschutzinvestitionen. In der Abbildung 2-1 werden mögliche Minderungsmaßnahmen für die Schadstoffe aus Abluft dargestellt [Sch93].

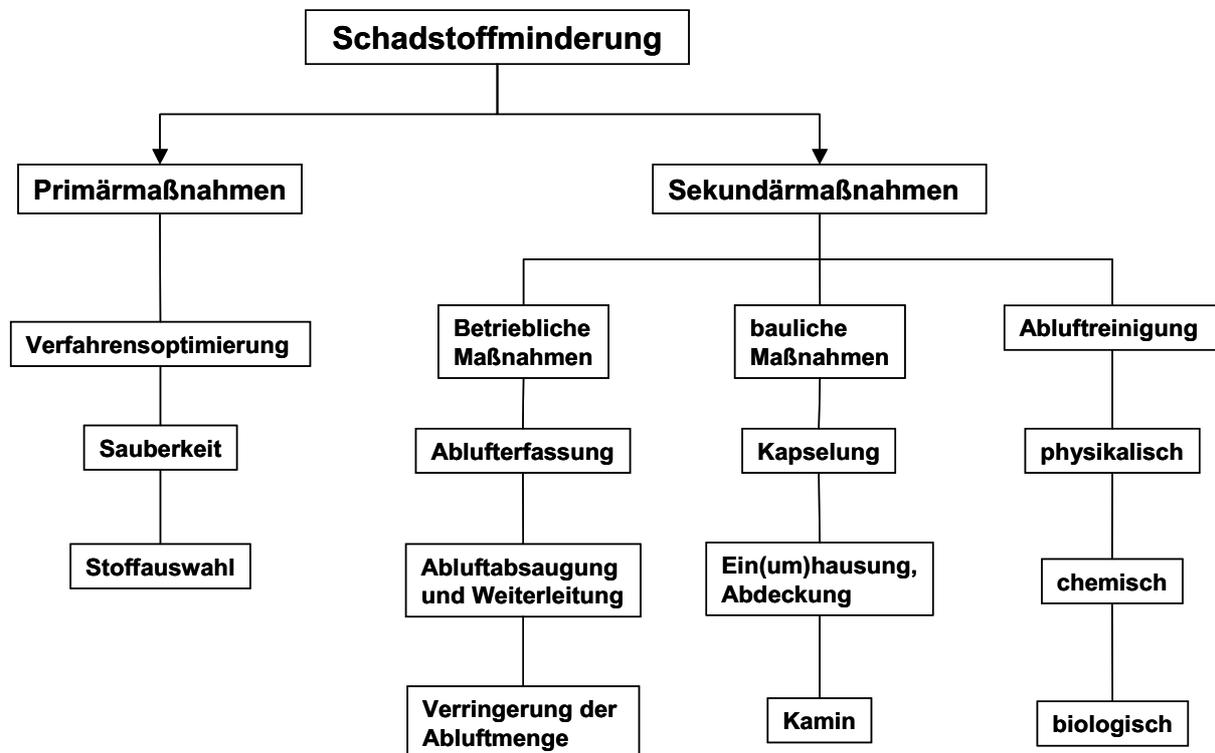


Abbildung 2-1. Minderungsmaßnahmen für Emissionen

Es ist bekannt, dass in vielen Bereichen wie in der Grundstoff- und Chemieindustrie, Oberflächenbehandlung, Druckereien, Lackierereien und chemischen Reinigungsanlagen erhebliche Menge von VOCs eingesetzt werden und infol-

gedessen beachtliche Abluft- und Abgasbelastungen auftreten. Wegen umweltgerechten Verhaltens und der Gewährleistung der tendenziell steigenden Anforderungen durch die TA Luft, müssen in den erwähnten Bereichen sekundäre Maßnahmen ergriffen werden [The01].

Zur Abtrennung organischer Komponenten aus Abluft können mehrere Verfahren genutzt werden. Sie sind entweder mit einer Rückgewinnung (regenerativ) oder Vernichtung der Lösungsmittel verbunden. Lösemittel aus Abluftströmen zurück zu gewinnen ist besonders interessant, wenn diese Stoffe teuer eingekauft werden müssen und im eignen Betrieb wieder eingesetzt werden können. Können die Lösemittelregenerate nur von einer dritten Firma, einem Wiederverwerter oder Lacklieferanten verwendet werden, verschlechtert sich die Rentabilität oft durch die notwendige Zwischenlagerung und den Transport. Die möglichen Verfahren und ihre typischen Anwendungsbereiche werden in Tabelle 2-3 dargestellt [Mül91, Bör92, Sto92]. Es ist zu erkennen, dass die Absorption für eine große Palette der Abluftprobleme sehr gut geeignet ist, wobei die Emissionsgrenzwerte in den gereinigten Abluftströmen nicht überschritten werden.

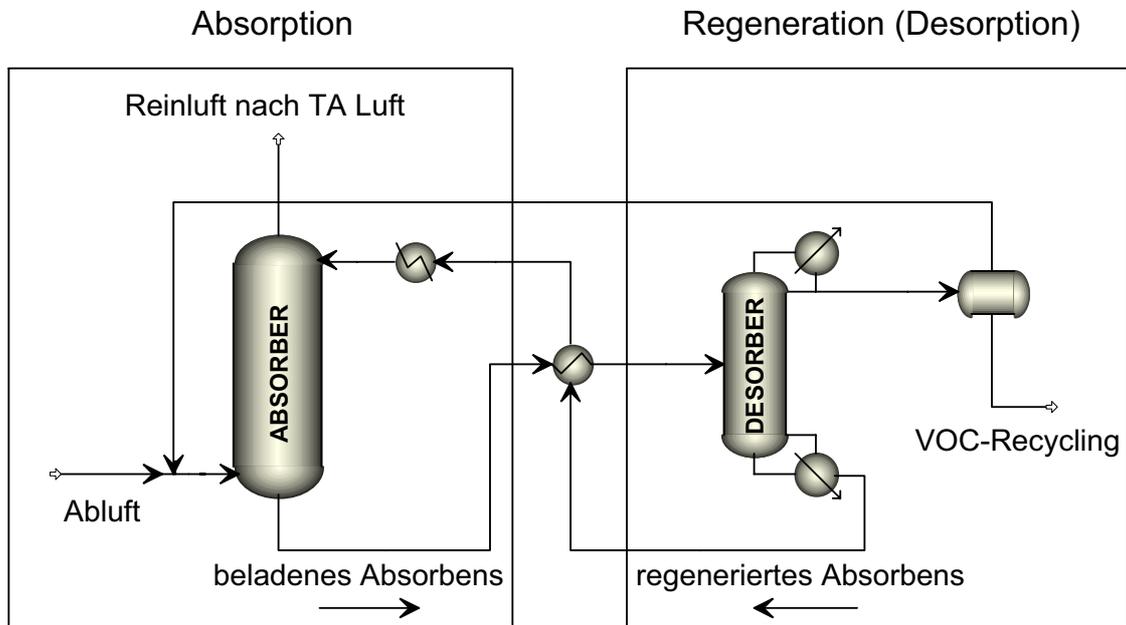
**Tabelle 2-3. Typische Verfahren zur Abtrennung von VOCs aus der Abluft und ihre Anwendungsbereiche (++ sehr günstig, + geeignet, - ungünstig)**

Verfahren	Abluftbeladung		Abluftstrom		regenerativ	TA Luft
	hoch	niedrig	hoch	niedrig		
Absorption	++	-	++	+	+	+
Adsorption	-	+	+	++	+	+
Kondensation	++	+	+	-	+	-
Membrantrennung	+	-	-	+	+	+
Bioverfahren	-	+	+	+	-	-/+
Verbrennung	+	-	-	+	-	-/+
Reduktion	+	-	-	+	-	-/+

### **2.3 Das Absorptionsverfahren**

Die Absorption der leicht flüchtigen organischen Komponenten aus Abluft mit selektiv hoch siedendem Absorbens ist eine reversible Technik, die die Reinigung der Abluft und gleichzeitig Rückgewinnung der VOCs ermöglicht. Dieses Verfahren wurde in den 80er Jahren untersucht und nach der Entwicklung geeigneter Absorbentien in der Industrie angewendet [Gei89, Sch90,96, Wei90]. In Abbildung 2-2 ist ein vereinfachtes technologisches Schema des Absorptions-/Desorptionsverfahrens aufgezeigt. In der Absorptionskolonne kann Abluft

im Gegenstrom zu dem Absorbens bis auf die gewünschte Konzentration nach TA Luft aufgereinigt werden. Das beladene Absorbens gelangt in die Regenerationskolonne, die in der Regel als Destillation oder Wasserdampfdestillation ausgeführt wird.



**Abbildung 2-2. Vereinfachtes technologisches Schema einer Absorption mit Regeneration des Absorbens**

Die Absorption weist im Vergleich zu Konkurrenzverfahren deutliche Vorteile auf [Pil88]:

- Kontinuierlicher Prozess und somit kaum Verdrängungseffekte bei Mehrstoffgemischen.
- Absorptionswärme deutlich niedriger als Adsorptionswärme.
- Anwendbar und kostengünstig bei Gemischen und hohen Lösemittelkonzentrationen.
- Unempfindlich gegenüber Schwankungen des Gehalts und – bei Gemischen – der Zusammensetzung der Lösemittel.
- Grenzwerte der TA Luft können für alle Stoffklassen eingehalten werden.

Die konkrete Gestaltung von Absorption und Regeneration wird im starken Maße von dem verwendeten Absorbens und der abzutrennenden organischen Komponente beeinflusst. Bei der Auswahl von Absorbentien sollten folgende Kriterien beachtet werden:

- Niedriger spezifischer Absorbensbedarf: Entscheidend dafür ist das Gleichgewichtsverhalten der jeweiligen Komponente im Absorbens.
- Geringer Dampfdruck: Daraus ergibt sich der Restgehalt an Absorbens in der Reinluft (sekundäre Emission und Verlust des Absorbens).
- Niedrige Viskosität: Durch die Viskosität werden die Bedingungen für die Stoffübertragung und Fluiddynamik beeinflusst.
- Günstiges Verhalten bei der Absorption von Stoffgemischen: Oftmals ist eine Abtrennung von Stoffgemischen unterschiedlicher Struktur erforderlich.
- Günstige Sicherheitskennzahlen, ungiftig bzw. umweltfreundlich.
- Ausreichende thermische Stabilität bei Betriebsbedingungen.
- Niedriger Preis.

Bei der Auswahl des Absorbens können nicht alle Forderungen im gleichen Maße erfüllt werden. Das betrifft zum Beispiel die Forderung eines geringen Dampfdrucks (große Molekularmasse) und kleine Flüssigkeitsmengen. Die Auswahl eines Absorbens wirkt sich erheblich auf die Wirtschaftlichkeit aus.

Rapsölmethylester, meistens als Biodiesel bezeichnet, empfiehlt sich aufgrund der günstigen physikalischen Eigenschaften und des geringen Preises im Vergleich zu den konventionellen Absorbentien als eine neue Alternative.

Während herkömmliche Absorbentien zwangsläufig regeneriert oder aufwendig entsorgt werden müssen, kann Biodiesel nach dem Absorptionsprozess energetisch genutzt werden. Die Kopplung der energetischen und stofflichen Nutzung eröffnet die Möglichkeit verschiedener interessanter technologischer Prozessvarianten.

### ***2.4 Neue technologische Möglichkeiten mit Biodiesel***

Bei dem Einsatz von Biodiesel als Absorbens kann sowohl der gesamte beladene Biodiesel regeneriert als auch der energetischen Nutzung zugeführt werden. Im Extremfall wird der gesamte beladene Biodiesel energetisch genutzt. In dem Fall durchläuft der Biodiesel die Absorptionskolonne nur einmal und der mit Lösungsmittel beladene Biodiesel wird gleich danach in Dieselmotoren bzw. in Blockheizkraftwerken eingesetzt (siehe Abb. 2-3). Die erforderliche Menge ergibt sich dabei im Zusammenhang mit der Auslegung über die Fluid-