

## 1. Einleitung

Mit rund 180 Mrd. € Umsatz im Jahr 2010, ist die chemisch-pharmazeutische Industrie einer der bedeutendsten Wirtschaftszweige in der Bundesrepublik Deutschland. Im internationalen Vergleich entspricht dies aktuell einem Anteil von 5,7% am Weltmarkt und damit Rang vier hinter der VR China (22,1%), den USA (18,6%) und Japan (6,8%) [VCI11]. Dies zeigt die starke Position der chemischen Industrie in Deutschland, die sich in zunehmendem Maße einem globalen Wettbewerb gegenüber sieht. Vor allem in den Schwellenländern, allen voran der VR China, findet eine rasante technologische Entwicklung bei gleichzeitig günstigeren Kostenstrukturen statt.

Um dem daraus entstehenden Kosten- und Preisdruck gerecht zu werden, bedarf es innovativer Produkt- und Prozessentwicklungen, um die Wettbewerbsfähigkeit zu erhalten, bzw. die Wirtschaftlichkeit zu steigern. In [Mur04] werden dabei drei Hauptfaktoren unterschieden, welche die Triebkraft für Innovationen darstellen. Unter *Market Pull* versteht man die nachfrageorientierte Ausrichtung der Forschungs- & Entwicklungsaktivitäten, die sich an Kundenbedürfnissen und –problemlösungen orientieren (z.B. Weiterentwicklung und Optimierung von Verfahren und Produkten). Bei *Society Demand* stehen gesellschaftliche Anforderungen und Bedürfnisse wie „Lebensqualität“ oder „nachhaltiges Wirtschaften“ im Mittelpunkt (z.B. Reduzierung von Abgasemissionen). Neuerungen, welche auf unternehmerischen Eigeninitiativen basieren, werden als *Technology Push* bezeichnet. Diese zeichnen sich durch einen hohen Innovationsgrad, aber auch ein erhöhtes Marktrisiko aus, da Anwendungen für neue Technologien und Forschungsergebnisse erst gefunden werden müssen.

Neben der Entwicklung neuer Produkte und Verfahren ist gerade in der Prozessindustrie die Entwicklungsdauer entscheidend für die Wirtschaftlichkeit. Von der Idee zum fertigen Verfahren oder Produkt vergehen oftmals bis zu 10 Jahre bei gleichzeitigen Entwicklungskosten von bis zu 25 Mio. € [Dei06]. Eine Verkürzung der Entwicklungszeit bedeutet sowohl einen Kostenvorteil, da der wirtschaftliche Betrieb schneller erreicht wird, als auch einen Zeitvorsprung vor der Konkurrenz und führt somit zu einer deutlichen Verbesserung der Wettbewerbsfähigkeit. Gleichzeitig kann das Risiko einer Fehlinvestition reduziert werden, da der zu überblickende Zeitraum für die Erstellung von Marktprognosen überschaubarer und somit verlässlicher wird. Im Rahmen des PAAT-Tutzing-Symposiums wurden Vorschläge zur Reduzierung von Realisierungszeiten unter dem Titel: „Die 50%-Idee – vom Produkt zur Produktionsanlage in der halben Zeit“ erarbeitet [BS09]. Unter anderem werden dort ein Zusammenspiel von modularer Anlagenplanung, entwicklungsbegleitender Prozesssimulation, sowie der Einsatz von Miniplant-Versuchsanlagen vorgeschlagen.

Innovationen und deren schnelle Durchführung zur Verbesserung der Wettbewerbsfähigkeit spielen gerade in traditionellen Industriesparten, wie der stahl- und kokserzeugenden Industrie eine wichtige Rolle. In diesem Zusammenhang wurden in Zusammenarbeit zwischen dem Fachgebiet DBTA der Technischen Universität Berlin und der Uhde GmbH in der Vergangenheit zahlreiche Forschungsk Kooperationen mit dem Ziel durchgeführt, die Kokereigasbehandlung zu optimieren und zu verbessern. Dazu wurde von [Thi97] beispielsweise ein rigoroses Prozessmodell für die Absorption und Desorption der AS-Kreislaufwäsche entwickelt, das von [Bre04] weiterentwickelt und von [Thi07] an den VACUSULF<sup>®</sup>-Prozess für den industriellen Einsatz angepasst wurde. Weiterhin wurde in [Sch10] ein neuer Prozess zur emissionsfreien Schwefelsäureherstellung im Kokereiverbund entwickelt.

Im Rahmen der Verbesserung des Absorptions- Desorptionsprozesses zur Rückgewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe (v.a. Benzol, Toluol u. Xylol) aus Kokereigasen, wurde in [Ric10] ein Waschmittelscreening durchgeführt. In Technikumsversuchen (siehe *Abbildung 1.1*) hat sich dabei Biodiesel aus Rapsmethylester (RME) als ein vielversprechendes und effizientes Absorbens herausgestellt. Da es sich bei Kokereigas um ein komplexes Stoffgemisch aus der vorgelagerten Koksproduktion handelt, konnte dieses im Technikum nicht untersucht werden, so dass auf ein Ersatzsystem mit BTX-Komponenten beladener Umgebungsluft zurückgegriffen wurde. Weiterhin erfolgte die Beladung und Regeneration des Waschmittels im Batchbetrieb und nicht in einem kontinuierlichen Kreislaufwäscheprozess. Ein Übertrag der Ergebnisse aus dem Labor in den industriellen Realprozess kann somit nicht ohne Weiteres erfolgen, da evtl. Wechselwirkungen zwischen Waschmittel und Kokereigas, sowie Anreicherungen auftreten können, welche, vor allem über einen längeren Zeitraum, nicht ausreichend bekannt sind.



Abbildung 1.1: Technikumsanlage an der TU-Berlin

*Zielstellung* in dieser Arbeit ist es anhand dieses Entwicklungsbeispiels die Einsatzfähigkeit des alternativen Waschmittels unter industriellen Bedingungen zu zeigen, dessen Effektivität zu quantifizieren, sowie die Entwicklungszeit hin zur Marktreife zu verkürzen. Als *Lösungsansatz* wird ein vollautomatisiertes, kontinuierlich betriebenes und mobiles Miniplant-Gaswäschemodul nach modularen Gesichtspunkten entworfen und aufgebaut, welches eingehende Untersuchungen vor Ort zulässt. Darüber hinaus wird das

von [Ric10] bereits für Biodiesel erweiterte Simulationsmodell entwicklungsbegleitend an die neue Datenbasis angepasst, um im Anschluss daran die Auslegung industrieller Großanlagen zu ermöglichen. Im Zuge der experimentellen Untersuchungen werden grundlegende Prozessdaten in Abhängigkeit typischer Einflussparameter ermittelt, um daraus effektive Prozesseinstellungen für den industriellen Einsatz abzuleiten. Im laufenden Kreislaufwäscheprozess wird weiterhin der Einfluss von Langzeiteinwirkungen bzgl. Waschmittelveränderungen, Verlusten und Anreicherungen untersucht, sowie Erfahrungen im Betrieb gesammelt. Darüber hinaus werden Vergleichsmessungen mit dem traditionell verwendeten Steinkohlenteeröl (SKT) durchgeführt, um die Effizienz von Biodiesel zu quantifizieren. Es wird gezeigt, dass der im Labor entwickelte Lösungsansatz erfolgreich in die Praxis übertragbar ist. Die mobile Versuchsanlage entspricht in jeder Hinsicht den Anforderungen, so dass anhand der generierten Daten ein Modell für die Auslegung und den Bau großtechnischer Anlagen angepasst werden konnte.

Die Arbeit ist so aufgebaut, dass zunächst im Rahmen der Grundlagen (*Kapitel 2*) die Bedeutung der Miniplant-Technik für die moderne Prozessentwicklung aufgezeigt wird. Da es sich bei der Benzolwäsche um eine Anwendung aus der Kokereitechnik handelt, soll in diesem Zusammenhang näher auf die Kokereigasreinigung eingegangen werden, um eine Einordnung des betrachteten Absorptions- / Desorptionsprozesses zu treffen und einen Überblick der verwendeten Waschmittel zu geben. Das für die Validierung verwendete stationäre, stoffübergangsbasierte Simulationsmodell wird sodann in *Kapitel 3* näher beschrieben und erläutert. In *Kapitel 4* wird das modulare Anlagenkonzept vorgestellt, welches für die Versuchsdurchführungen Verwendung findet. Es wird gezeigt, wie spezielle Anforderungen bereits bei der Anlagenplanung berücksichtigt werden, und welchen Beitrag die Modularisierung zu einer effizienten und schnellen Umsetzung des Anlagenkonzeptes leistet. Da an den Untersuchungen giftige und brennbare Gase und Flüssigkeiten beteiligt sind, kommt der Anlagensicherheit in diesem Zusammenhang eine besondere Bedeutung zu. In *Kapitel 5* wird die Anbindung und die Inbetriebnahme der Miniplant auf der Zentralkokerei Saar (ZKS) in Dillingen/Saar dargestellt. Nach einem Überblick über die Versuchsdurchführungen und die eingesetzten Analyseverfahren in *Kapitel 6*, erfolgt anschließend in *Kapitel 7* die Validierung des Simulationsmodells anhand der ermittelten Messdaten. Dem schließt sich die Auswertung und Diskussion der experimentellen Daten hinsichtlich der Eignung von Biodiesel als Waschmittel für die Benzolrückgewinnung unter industriellen Bedingungen in *Kapitel 8* an. Vergleichsmessungen zum traditionell verwendeten Steinkohlenteeröl ermöglichen dabei die Quantifizierung der Vorteile des neuen Waschmittels. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung der Arbeiten und der Ergebnisse, sowie ein Ausblick auf weiterführende Anwendungen und Einsatzbereiche für die modulare Miniplant-Technik auf dem Gebiet der Produkt- und Prozessentwicklung.

## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen und der Stand der Technik bezüglich der angewendeten Miniplant-Technik zum einen und der selektiven Benzolwäsche aus Kokereigasen zum anderen näher dargestellt und diskutiert. Es wird die Bedeutung der Miniplant-Technik mit ihren Zielen und Aufgaben für die moderne Produkt- und Verfahrensentwicklung vor dem Hintergrund der Forderung nach kürzeren Entwicklungszeiten aufgezeigt. Ein Überblick über die Kohlenwertstoffrückgewinnung im Rahmen der Kokereigasbehandlung soll eine Einordnung der Benzolwäsche ermöglichen und deren Stellenwert unterstreichen. Das dafür eingesetzte Prinzip der physikalischen Absorption und der damit verbundene Absorptions-/Desorptionsprozess, einschließlich der Definition prozesstypischer Einflussfaktoren, werden ebenfalls eingehend erläutert. Dem folgt ein Überblick über die nach dem Stand der Technik verwendeten Absorbentien, sowie eine grundlegende Betrachtung des alternativen Waschmittels.

### 2.1 Bedeutung der Miniplant Technik für die Prozessentwicklung

Die Umsetzung von Neuentwicklungen zu einem neuen Verfahren bzw. zur Verbesserung eines bereits bestehenden Verfahrens ist ein komplexer Prozess, der jedoch einer Grundsystematik unterliegt. Am Anfang steht dabei, wie in *Abbildung 2.1* gezeigt, die technische Neuerung, welche in der Regel das Ergebnis gezielter Forschungsaktivitäten ist, und die es gilt, im großtechnischen Maßstab umzusetzen. Ein erster Schritt dahingehend stellt die Prozesssynthese dar. Darunter wird die Erarbeitung verschiedener Verfahrenskonzepte durch die Verknüpfung unterschiedlicher verfahrenstechnischer Prozesseinheiten verstanden. Im Rahmen der Prozessvalidierung werden diese dann zumeist mit Hilfe von Prozesssimulationen und Laborversuchen bewertet, weiterentwickelt und ausgearbeitet. Um die technische Realisierbarkeit der ausgewählten Prozessvariante zu überprüfen und eine detailliertere Datenbasis zu erlangen werden häufig kontinuierlich betriebene Pilot- bzw. Miniplant Anlagen eingesetzt, auf deren Anwendungsmöglichkeiten im Folgenden näher eingegangen wird. Anschließend erfolgt im Rahmen des Detailengineering, die Auslegung und Dimensionierung von Apparaten und Maschinen. Mit der Inbetriebnahme bzw. der Produktion endet schließlich der Entwicklungszyklus.



*Abbildung 2.1:* Phasen der Produkt- und Verfahrensentwicklung

Wie aus der systematischen Prozessentwicklung hervorgeht, sind rechnerische / simulative Ansätze häufig nicht ausreichend für die Auslegung neuer, bzw. die Verbesserung und Weiterentwicklung bekannter Verfahren. Um eine verlässliche Aussage über die technische Durchführbarkeit eines Prozesses und das Realverhalten der beteiligten Stoffe zu erhalten, sind experimentelle Untersuchungen, möglichst unter industrienahen und realen Bedingungen, unabdingbar. Dazu gehört vor allem die Verwendung von Originaleinsatzstoffen. Da es sich dabei zum Teil um komplexe, giftige oder nicht transportfähige Stoffströme aus vorgelagerten Produktionsanlagen handelt, ist dieser Forderung nicht immer leicht nachzukommen, so dass entweder ein vereinfachtes Ersatzsystem verwendet, oder die Untersuchungen direkt vor Ort durchgeführt werden müssen.

In der Vergangenheit wurden zunächst Untersuchungen in Laboranlagen und anschließend in Pilot- bzw. Technikumsanlagen durchgeführt, wobei der Übertragungsfaktor am Beispiel des Durchmessers einer Destillationskolonne zwischen Labor und Technikum jeweils in etwa 3-10 beträgt [Dei06]. Durch die Anwendung moderner Miniplant-Technik, können diese beiden Entwicklungsschritte zusammengefasst werden, so dass sich zwischen Miniplant und realer Anlage ein Übertragungsfaktor für das oben genannte Beispiel zwischen 10 und 100 ergibt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass mit zunehmendem Übertragungsfaktor ein detaillierteres Verständnis der entsprechenden Grundoperation für das Scale-up benötigt wird. Unter Einbeziehung hoch entwickelter Modellierungswerkzeuge sind für fluide Stoffsysteme Vergrößerungen um den Faktor 10.000 Stand der Technik [BH95]. Da eine Miniplant in der Regel einen vollständigen Prozess- oder Teilprozess in miniaturisierter Form abbildet, können damit unterschiedlichste Problemstellungen praxisnah untersucht werden. Neben der **experimentellen Absicherung** der technischen Durchführbarkeit von Prozessen können **Langzeituntersuchungen** vorgenommen werden, welche Auskunft über etwaige **Stoffanreicherung, thermische und chemische Stabilität** von Einsatzstoffen und Material liefern, aber auch **Einflüsse von Rückführungen** auf den Gesamtprozess und dessen Stabilität aufzeigen. Darüber hinaus können **grundlegende Prozessdaten** und Zusammenhänge ermittelt werden, welche zum einen die Grundlage für die Validierung von Simulationsmodellen darstellen und zum anderen für die **Auslegung von Maschinen und Apparaten** herangezogen werden können (Scale-up). Es können neue **Regelungskonzepte und Messtechniken erprobt** werden, sowie am laufenden Betrieb **Prozessoptimierungen und Forschung** betrieben werden. Nicht zuletzt ermöglicht der Einsatz der Miniplant-Technik auch die **Herstellung von Bemusterungsproben** und bietet die Möglichkeit, bereits in einem frühen Entwicklungsstadium die **Bedienmannschaft auszubilden und einzuarbeiten**.

Die Ziele, die mit dem Einsatz einer Miniplant verfolgt werden, können also vielfältig sein und sind keineswegs nur auf grundlegende Machbarkeitsuntersuchungen begrenzt.

Aufgrund der Flexibilität der Miniplant-Technik können die Versuchsanlagen darüber hinaus vergleichsweise schnell aufgebaut, bzw. an veränderte Versuchsbedingungen angepasst werden, was einen weiteren Vorteil darstellt. Unter anderem stehen hierfür zum Beispiel genormte Glasbauteile verschiedener Hersteller zur Verfügung. Glas hat darüber hinaus den Vorteil, dass Vorgänge im Inneren der Apparate beobachtet werden können und somit zusätzliche Informationen zur Verfügung stehen. Treten jedoch höhere Prozessdrücke auf, oder ist eine robuste Bauweise notwendig, stößt der Werkstoff Glas an Grenzen und muss durch Stahl ersetzt werden. Mit Hilfe einer modularen Anlagenplanung (*Kapitel 4.3*) kann der Vorteil der Flexibilität auch auf den Werkstoff Stahl übertragen werden.

Die Dimensionierung der Miniplant sollte grundsätzlich so klein wie möglich erfolgen, jedoch so groß wie nötig, um die entsprechenden Untersuchungsziele zu erreichen. Aus diesem Grundprinzip der Miniaturisierung lassen sich eine Vielzahl von Vorteilen der Miniplant-Technik gegenüber dem Einsatz größerer Pilotanlagen ableiten. So lassen sich die Kosten für Planung, Aufbau und Betrieb der Miniplant deutlich, auf bis zu ein Zehntel der Kosten reduzieren [Dei06]. Aufgrund der vergleichsweise geringen Durchsätze werden zum einen geringere Mengen an Einsatzstoffen benötigt und zum anderen fallen weniger Abfallstoffe an, die der Entsorgung zugeführt werden müssen. Beim Einsatz wertvoller Rohstoffe oder Katalysatoren kann dies durchaus einen deutlichen Kostenvorteil mit sich bringen. Aus sicherheitstechnischer Sicht bedeuten geringere Durchsatzmengen ein geringeres Gefahrenpotential, so dass der Aufwand für Sicherheitseinrichtungen und Umweltschutz u.U. reduziert und langwierige behördliche Genehmigungsverfahren entfallen oder erleichtert werden können. Wie bereits erwähnt, stellt die Zeitersparnis einen zentralen Vorteil der Miniplant-Technik dar, welche gerade durch einen flexiblen und schnellen Anlagenaufbau gekennzeichnet ist. In *Tabelle 2.1* ist dazu ein Vergleich des Zeitbedarfs nach [SDS97] zwischen einer Pilotanlage und einer Miniplant für unterschiedliche Entwicklungsphasen dargestellt. Daraus geht hervor, dass vor allem durch eine verkürzte Planungs- und Aufbauphase ein Zeitvorteil von bis zu zwei Jahren entsteht.

*Tabelle 2.1:* Vergleich des Zeitbedarfs zwischen Pilotanlage und Miniplant nach [SDS97]

	<b>Pilotanlage</b>	<b>Miniplant</b>
Planungszeit	1 Jahr	3-4 Monate
Bestell-/Aufbauzeit	1 Jahr	3 Monate
Anfahrzeit	3 Monate	1 Monat
Versuchsdauer	6-9 Monate	6-9 Monate
Gesamtdauer	3 Jahre	1-1,5 Jahre

Wie die *Abbildung 2.2* zeigt, führt diese Zeitersparnis im selben Maße zu einer Verkürzung der Gesamtentwicklungszeit, wodurch nicht nur ein Zeitvorsprung vor der Konkurrenz

entsteht, sondern auch zusätzliche Kostenvorteile dadurch realisiert werden, dass der wirtschaftliche Betrieb der industriellen Anlage und somit die Gewinnzone früher erreicht wird.

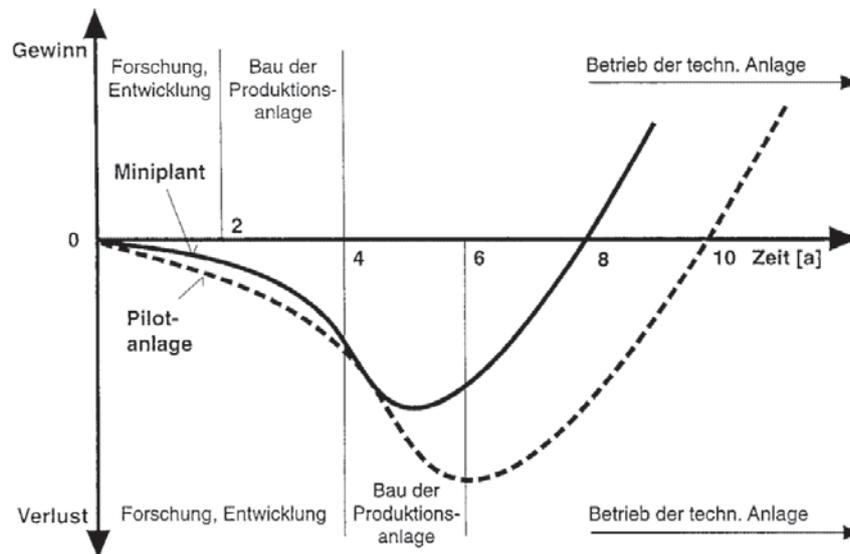


Abbildung 2.2: Kosten für die Verfahrensentwicklung in Abhängigkeit der Zeit für eine Miniplant bzw. eine Pilotanlage [SDS97]

## 2.2 Modularisierung in der Anlagenplanung

Aufgrund des zunehmenden globalen Wettbewerbs- und Kostendrucks in der chemischen Industrie gewinnen neue Ansätze, welche zur Verkürzung von Produkt- und Prozessentwicklungszeiten beitragen, an immer größerer Bedeutung. Das Konzept der Modularisierung bietet dabei vielfältige Möglichkeiten, die Planung und Umsetzung verfahrenstechnischer Anlagen effektiver, schneller, flexibler und kostengünstiger zu realisieren [BS09, Bot10, BGKL12]. In der Regel erfolgt dazu die Einteilung eines Prozesses bzw. einer Anlage in einzelne, zweckmäßig ausgewählte, Funktionseinheiten, den sogenannten Modulen. Die Herangehensweise bei der Einteilung und der Definition von Modulen hängt u.a. von der verfahrenstechnischen Anwendung und dem jeweiligen Entwicklungsstand (z.B. Produktion/Forschung) ab. In [HW09] erfolgt deshalb eine Untergliederung von verfahrenstechnischen Modulen nach drei unterschiedlichen Aspekten:

- 1) **Größenordnung:** z.B. Labormodul, Miniplant-Modul, Technikumsmodul, Produktionsmodul, Großtechnisches Modul
- 2) **Konkretisierungsgrad:** z.B. Planungsmodul, Konstruktionsmodul, Montagemodul, Transportmodul
- 3) **Funktionsumfang:** z.B. Rohrleitungsbaugruppe, Equipmentbaugruppe, Prozessbaugruppe, Funktionsmodul/Packagemodul

Der Vorteil dieser standardisierten Module besteht vor allem darin, dass diese unabhängig voneinander entwickelt, konstruiert und gefertigt werden können [BS09]. Entsprechend ihrer Funktionalität können sie darüber hinaus zu übergeordneten Modulen und neuen Prozessen kombiniert werden (siehe *Kapitel 4.3*). Dieses Prinzip wird in [HW12] auch als „Baukastenprinzip“ bezeichnet. Diese Vorgehensweise ist gerade für den schnellen und flexiblen Aufbau von Versuchsanlagen im Labor- und Miniplantmaßstab von großer Bedeutung, da somit Ausrüstungsgegenstände oder ganze Module wiederverwendet werden können. Die Organisation von standardisierten Modulen in Modulbibliotheken ermöglicht darüber hinaus einen schnellen Zugriff auf Auslegungs- und Designparameter, erlaubt zudem einen schnellen Abgleich von vorhandenen und benötigten Modulen und trägt gleichzeitig zur Know-How-Sicherung bei [HW10]. Aufbauend auf einer modularen Anlagenplanung ergeben sich weitere Vorteile, wie beispielsweise bei der Aufstellungsplanung, wobei auf vorhandene 3-D-Module aus einer Modulbibliothek zurückgegriffen werden kann. Eine weiterführende Übersicht, sowie eine Einordnung der unterschiedlichen Aspekte zur modularen Anlagenplanung, bis hin zur modularen Kostenschätzung, findet sich in [HW12].

## **2.3 Kokereigasreinigung**

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über den Kokereibetrieb und dessen Aufgaben gegeben und auf die Notwendigkeit der Gasbehandlung des dabei als Nebenprodukt entstehenden Koksofengases hingeleitet. In diesem Zusammenhang wird zunächst die Verfahrenskette zur Kokereigasreinigung und deren Nebenwertstoffgewinnung näher betrachtet. Dabei erfolgt eine Einordnung der in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehenden Benzolwäsche, sowie eine eingehendere Prozessbeschreibung.

### **2.3.1 Kokereibetrieb**

Für die Stahlerzeugung in Hochöfen, ist Koks ein unverzichtbarer Einsatzstoff bei der Verhüttung von Eisenerz. Für die Erzeugung einer Tonne Roheisen werden 350-550 kg Koks benötigt [Bit89]. Der Koks erfüllt dabei mehrere Funktionen. Er dient als Brennstoff, als Reduktions- und Aufkohlungsmittel und hat darüber hinaus eine wichtige Aufgabe als Stütz- und Durchgasungssystem. In seiner Funktion als Brennstoffquelle und Kohlenstoffträger kann der Koks bis zu einem gewissen Grad durch Zugabe kostengünstigerer Stoffe, wie etwa Schweröl oder Feinkohle, ersetzt werden. Aufgrund seiner Festigkeit einerseits und Porosität andererseits, sorgt der Koks für ausreichend Freiräume in der Schüttung, welche eine Umströmung mit dem benötigten Heißwind, bzw. dem zur Reduktion notwendigen CO/CO<sub>2</sub> Gasgemisch überhaupt erst ermöglicht. Daraus

ergeben sich auch maßgebliche Qualitätsanforderungen an den Koks bezüglich Festigkeit, Porosität und Stückgröße [Ber02].

Im Jahr 2010 wurden weltweit 608 Mio. Tonnen Koks produziert, was nahezu einer Verdoppelung innerhalb der letzten 10 Jahre entspricht [Res12]. Allein 2/3 der Gesamtproduktion entfielen dabei auf die Volksrepublik China. Im Vergleich dazu, betrug die Koksproduktion 2010 in Deutschland 8,15 Mio. t, verteilt auf fünf Kokereien<sup>1</sup>.

Der Rohstoff für die Koksproduktion stellt Steinkohle dar, wobei Wasser-, Schwefel- und Aschegehalt wichtige Qualitätsmerkmale sind. Die gemahlene Rohkohle setzt sich in der Regel aus unterschiedlichen Kohlesorten zusammen, um entsprechend gewünschte Kokeigenschaften zu erhalten. Im Anschluss daran erfolgt die Beschickung der sogenannten Koksöfen mit der Rohkohle. Abhängig davon, ob die Kohle über die Ofendecke zugegeben, oder in Form eines Kohlekuchens in die Ofenkammer eingeschoben wird, unterscheidet man zwischen Schütt- bzw. Stampfkokereien. Unter Luftabschluss werden die Koksöfen mit Unterfeuerungs gas extern beheizt, so dass die flüchtigen Bestandteile der Kokskohle bei ca. 1.400°C ausgetrieben werden (Pyrolyse / trockene Destillation). In der Regel sind mehrere Koksöfen zu sogenannten Ofenbatterien zusammengefasst. Nach einer Garzeit zwischen 20 und 25 Stunden wird der Koks anschließend gedrückt und abgelöscht, um ein Verbrennen an der Umgebungsluft zu verhindern. Das Beschicken, Garen und Drücken der Öfen erfolgt nach einer festgelegten Reihenfolge. Aus einer Tonne Einsatzstoff entstehen somit 780 kg Koks und 326 Nm<sup>3</sup> Koksofengas, die beiden Hauptprodukte des Kokereiprozesses [Gro58]. Dabei wird die Veredelung der Rohkohle zu Koks in den Öfen auch als „schwarze Seite“ einer Kokerei und die weitere Aufarbeitung des Koksofengases analog als „weiße Seite“ bezeichnet. Die *Tabelle 2.2* zeigt einige ausgewählte Eckdaten der derzeit weltweit modernsten Kokerei Schwelgern in Duisburg.

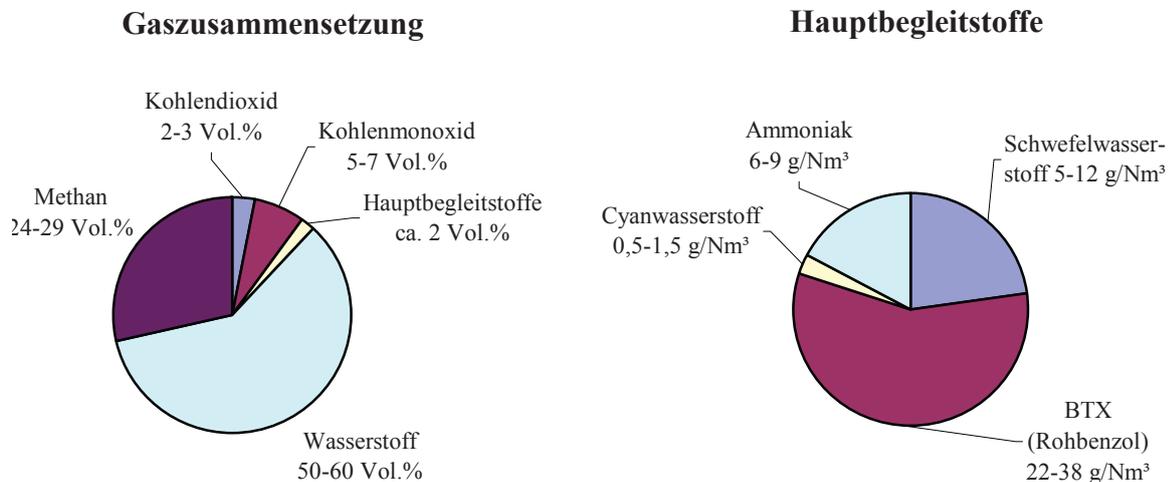
*Tabelle 2.2:* Ausgewählte Eckdaten der Kokerei Schwelgern in Duisburg [Thy12]

<b>Anzahl der Koksöfen</b>	2 Batterien je 70 Öfen
<b>Garzeit</b>	25 Stunden
<b>Abmessung Ofenkammern</b>	20,8m x 8,34m x 0,59m (LxHxB)
<b>Koksproduktion</b>	2,64 Mio. t/a
<b>Koksofengasproduktion</b>	155.000 Nm <sup>3</sup> /h
<b>Rohteerproduktion</b>	130.000 t/a
<b>Rohbenzolproduktion</b>	26.000 t/a

<sup>1</sup> Kokerei Schwelgern/Carbonaria, Kokerei HKM – Hüttenwerke Krupp Mannesmann, Zentralkokerei Saar GmbH / Dillinger Hütte, Kokerei Salzgitter AG, Kokerei Prosper

### 2.3.2 Nebenwertstoffgewinnung

Das während des Kokereiprozesses entstehende Kokereigas ist ein hochkalorisches und damit wertvolles Nebenprodukt mit einem Heizwert von  $20,5 \text{ MJ/Nm}^3$  [Gro58]. Die *Abbildung 2.3* zeigt, dass das trockene Koksofengas nach dem Auskondensieren von Wasser und Teer zum überwiegenden Teil aus Wasserstoff und Methan, aber auch aus ca. 2% sogenannter Hauptbegleitstoffe besteht. Dazu zählen vor allem Ammoniak, Schwefelwasserstoff, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe, die mit einem Anteil von ca.  $30 \text{ g/Nm}^3$  im Kokereigas enthalten sind und deren Abtrennung in dieser Arbeit im Mittelpunkt steht.



*Abbildung 2.3:* Repräsentative Zusammensetzung von trockenem Koksofengas und dessen Hauptbegleitstoffe nach [Gro58]

Mit der Kokereigaswäsche werden zwei grundsätzliche Ziele verfolgt. Zum einen sollen Wertstoffe, die gewinnbringend veräußert werden können, abgetrennt und zum anderen soll Koksofengas für den Transport und die anschließende energetische Nutzung als Exportgas aufgereinigt werden. Neben der Wertstoffrückgewinnung selbst stehen somit auch Umweltschutzaspekte bei der Rohgasreinigung im Vordergrund, um entsprechende Abgasrichtlinien bei der Verbrennung von Koksofengas und deren Emissionsgrenzwerte einzuhalten. Um das gereinigte Exportgas in Rohrleitungen und Pipelines transportieren zu können, ist darüber hinaus die Entfernung korrosiver Komponenten zwingend erforderlich. In *Abbildung 2.4* ist schematisch eine typische Verfahrenskette für die Rohgasreinigung, einschließlich der Nebengewinnungsanlagen, dargestellt. Das Rohgas wird dabei bei geringem Unterdruck und einer Temperatur von ca.  $750^\circ\text{C}$  aus den Koksöfen gesaugt und in einer Vorlage zusammengeführt, in der das Gas durch Einspritzung von Kohlekreislaufwasser zunächst auf ca.  $100^\circ\text{C}$  abgekühlt wird. Durch die direkte Kühlung

kondensiert bereits ein Großteil der Teerdämpfe aus. Das dabei entstehende Teer-Wassergemisch wird anschließend der Teerscheidung zugeführt und mittels mechanischer Abtrennung wird Rohteer gewonnen. Der Rohteer ist ein verkaufsfähiges Produkt, das in der Teerdestillation u.a. in Leichtöl, Naphthalinöl, Steinkohlenteeröl und Pech fraktioniert wird. Das Steinkohlenteeröl wird dabei traditionell als Absorbens für die BTX-Wäsche verwendet. Das bei der Teerscheidung abgetrennte ammoniakhaltige Kohlewasser wird im Kreis gefahren und erneut in der Rohgaskühlung eingesetzt. Im Vorkühler wird das Gas durch indirekte Kühlung auf 25°C abgekühlt, wobei weitere Komponenten, wie z.B. Naphthalin, vor allem aber Wasserdampf, bis zur Sättigungskonzentration auskondensieren. Restliche Teerpartikel werden im Anschluss daran mit Hilfe von Elektrofiltern entfernt, bevor das Koksgas mittels eines Turbo-Gassaugers auf ca. 200 mbar komprimiert wird um die benötigte Druckdifferenz für die darauf folgenden Gaswäscheprozesse zu erzeugen. In einem ersten Schritt werden dazu die beiden korrosiven Komponenten Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) mittels Chemisorption entfernt. Unter Verwendung der in [Thi07] beschriebenen VACASULF-Wäsche werden beide Komponenten getrennt voneinander ausgewaschen und gewonnen. Da Ammoniak heute großtechnisch günstiger aus Erdgas<sup>2</sup> gewonnen wird, ist die getrennte Ammoniakabscheidung nicht mehr wirtschaftlich [Gar98].  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  werden deshalb mit Hilfe der Ammoniak-Schwefelkreislaufwäsche (AS-Wäsche), siehe auch [Bre04], in einem Verfahrensschritt ausgewaschen und gewonnen. In einem darauf folgenden Aufbereitungsschritt wird Ammoniak katalytisch zersetzt, bzw. verbrannt und der Schwefelwasserstoff z.B. mittels Claus-Prozess in elementaren Schwefel, ein verkaufsfähiges Produkt, überführt. Nichtkondensierbare Gase und Dämpfe aus dem Claus-Prozess werden als sogenanntes Tailgas in den Koksofengasstrom zurückgeführt. Alternativ zur Schwefelgewinnung kann der anfallende Schwefelwasserstoff auch zur Produktion von Schwefelsäure Verwendung finden [Sch10]. Als letztes Gaswäscheverfahren folgt die Benzolwäsche, wobei die Hauptzielkomponenten **Benzol**, **Toluol** und **Xylol** durch physikalische Absorption selektiv abgetrennt werden. Da in dieser Arbeit die Erprobung eines von [Ric10] entwickelten, alternativen Waschmittels zur Verbesserung der Benzolwäsche im Mittelpunkt steht, soll auf diesen Prozess und die Bedeutung der BTX-Rückgewinnung im nächsten Abschnitt 2.3.3 näher eingegangen werden.

Das aufgereinigte Reingas kann nun zur Unterfeuerung der Koksboxen, oder im Falle eines Verbundstandortes in einem Stahlwerk, in Hochöfen eingesetzt werden. Um es direkt als Exportgas vertreiben zu können, muss der Anteil des korrosiven Schwefelwasserstoffs jedoch weiter z.B. durch alkalische Feinwäsche reduziert werden.

---

<sup>2</sup> mittels Haber-Bosch-Verfahren

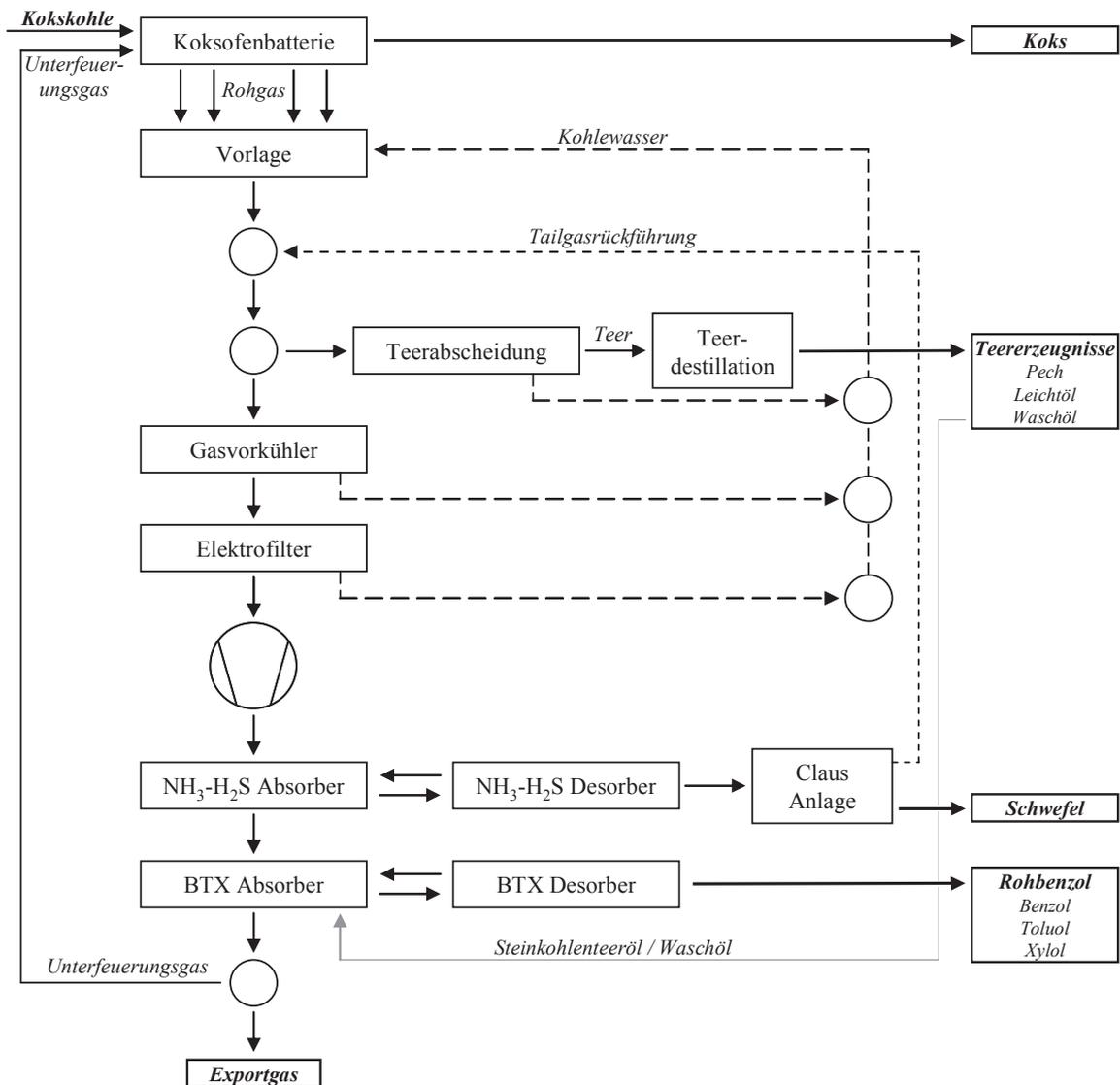
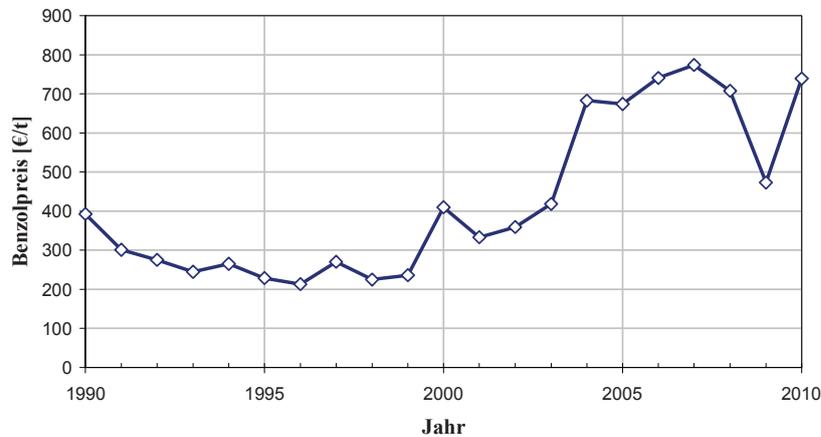


Abbildung 2.4: Verfahrenskette zur Aufreinigung von Koksofengas nach [Thi97]

### 2.3.3 Bedeutung der Benzolwäsche

Im Gegensatz zur Auswaschung der Hauptbegleitstoffe  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  erfolgt die Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht aus Umweltschutzgründen oder um Korrosion vorzubeugen, sondern aus wirtschaftlichen Gründen. Die Hauptzielkomponenten sind dabei die BTX-Komponenten **Benzol**, **Toluol**, sowie **Xylol**-Isomere und Ethylbenzol, die wichtige und wertvolle Grundstoffe in der chemischen Industrie darstellen. Im Jahr 2010 wurden in Deutschland ca. 1,9 Mio. t Benzol und ca. 0,7 Mio. t Toluol produziert [VCI11], was die Bedeutung dieser Grundchemikalien

verdeutlicht. Die preisliche Entwicklung für Benzol in den letzten 20 Jahren kann der *Abbildung 2.5* entnommen werden.



*Abbildung 2.5:* Durchschnittlicher, europäischer Preis für Benzol von 1990-2010 [VCI11]

Als Produkt aus der Benzolwäsche wird sogenanntes Rohbenzol erhalten, welches einen BTX-Komponentenanteil von ca. 93% - 95% aufweist. Die *Tabelle 2.3* nach [Gro58] gibt Auskunft über die mengenmäßige Verteilung und zeigt eine typische Zusammensetzung, wobei das Benzol mit einem Anteil von bis zu 75% den größten Anteil am Rohbenzol darstellt. Für die Verunreinigungen im Rohbenzol gibt es zwei unterschiedliche Ursachen. Zum einen werden bei der Desorption bis zu einem gewissen Grad ebenfalls Waschmittelkomponenten mit ausgestrippt. Dies ist vor allem bei dem traditionell verwendeten Steinkohlenteeröl (siehe auch *Kapitel 2.5*) der Fall, da dieses Mehrkomponentenstoffsystem ebenfalls leichtersiedende Komponenten enthält, die sich im Rohbenzol wiederfinden. Zum anderen werden im Zuge der Absorption ebenfalls höhere Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalin, Styrol, Inden, usw. aus dem Kokereigas ausgewaschen und gelangen somit im Anschluss an die Desorption ebenfalls in das Produkt. Gerade die Entfernung von Naphthalin aus dem Kokereigas ist jedoch bis zu einem gewissen Grad erwünscht, da die Anlagerung von Naphthalinkristallen in Rohrleitungen und in Folgeprozessen zu Schwierigkeiten führen kann. Im Falle der VACASULF Wäsche beispielsweise, muss aus diesem Grund, die BTX-Wäsche bereits im Vorfeld durchgeführt werden [Sch10].

*Tabelle 2.3:* Typische Zusammensetzung von Rohbenzol nach [Gro58]

<b>Benzol</b>	55-75 %
<b>Toluol</b>	13-19 %
<b>Xylol &amp; Ethylbenzol</b>	5-10 %
<b>sonstiges</b>	3-7 %

Die Benzolwäsche aus Kokereigasen erfolgt mit Hilfe eines Absorptions-/Desorptionsverfahrens, wobei traditionell Steinkohlenteeröl (SKT) als Waschmittel verwendet wird, das wie in *Kapitel 2.3.2* bereits gezeigt, selbst ein Teerprodukt darstellt. Die *Abbildung 2.6* zeigt den grundsätzlichen Aufbau des Benzolwäscheprozesses. Danach wird das Rohgas zunächst dem Absorber zugeführt und im Gegenstrom dazu das auf ca. 28 °C temperierte Waschmittel aufgegeben. Dabei erfolgt ein selektiver Stofftransport der BTX-Komponenten aus der Gas- in die Flüssigphase und somit die Beladung des Waschmittels auf der einen und die Reinigung des Rohgases auf der anderen Seite. Die Temperierung des Waschmittels spielt bei der physikalischen Absorption eine wichtige Rolle, da sich die Absorptionsfähigkeit im Allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen verbessert. Die Waschmitteleintrittstemperatur ist jedoch nach unten hin begrenzt, zum einen durch das zur Verfügung stehende Kühlwasser und zum anderen durch die Sättigungstemperatur des Rohgases (bei 25°C, siehe Gasvorkühlung, *Kapitel 2.3.2*), bei deren Unterschreitung verstärkt Wasserdampf und schwere Koksgaskomponenten in das Waschmittel auskondensieren würden. Die Aufreinigung des Koksofengases im industriellen Maßstab erfolgt dabei von ca. 30 g/Nm<sup>3</sup> auf ca. 2-6 g/Nm<sup>3</sup>. Das beladene Waschmittel wird im Anschluss daran zunächst durch interne Wärmerückgewinnung in einem Rekuperator vorgeheizt, bevor es durch externe Wärmezufuhr auf ca. 180°C erhitzt und der Desorptionskolonne zugeführt wird. Mit Hilfe von Stripddampf werden die leicht flüchtigen BTX-Komponenten im Abtriebsteil des Desorbers ausgestrippt und das Waschmittel auf diese Weise regeneriert, so dass es nach erneuter Temperierung wieder dem Absorptionsprozess zur Verfügung steht. Die interne Wärmerückgewinnung trägt dazu bei, Kosten für die Vorwärmung des beladenen Waschmittels in Form von Wärmeenergie einzusparen und gleichzeitig den Verbrauch an Kühlwasser für die Temperierung des regenerierten Waschmittels zu senken.

Der Verstärkungsteil des Desorbers dient einerseits der Aufreinigung des Rohbenzols und andererseits der Reduzierung der Waschmittelverluste. Am Kopf des Desorbers wird das Rohbenzol-/Wasserdampfgemisch kondensiert und weiter abgekühlt. In einem Phasenabscheider (Dekanter) werden anschließend die beiden nicht miteinander mischbaren, flüssigen Phasen voneinander getrennt. Die dabei anfallende, mit Benzolkomponenten verunreinigte wässrige Phase (Scheidewasser) wird dem kokereiinternen Kohlewasserkreislauf zugeführt und dort zur Kühlung der Rohgasvorlage eingesetzt. Das in der organischen Phase enthaltene Rohbenzol stellt mit einer Reinheit zwischen 93% - 95% das Produkt der Benzolwäsche dar. Um die Desorberkopftemperatur und somit die Produktqualität zu beeinflussen, wird ein Teil des Rohbenzols als Rücklauf am Kopf des Desorbers aufgegeben.

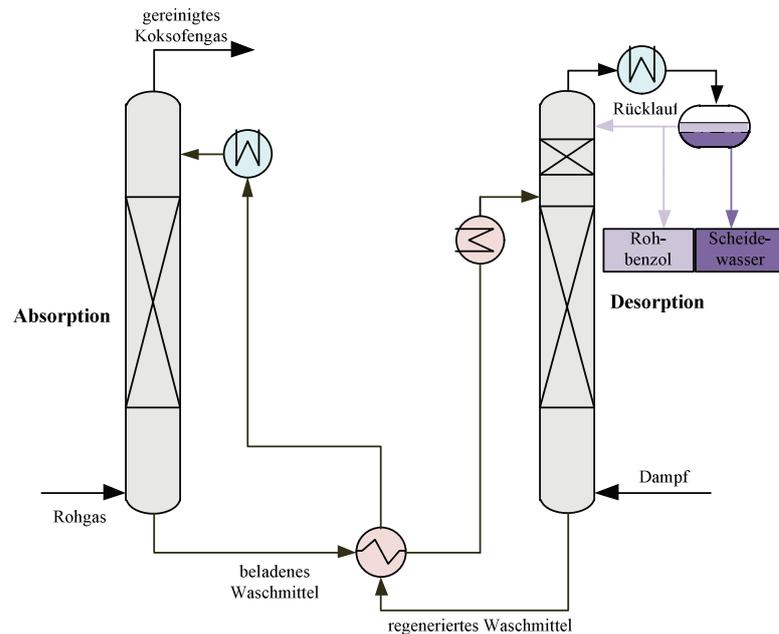


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau des Absorptions-/Desorptionsprozesses für die Benzolwäsche

## 2.4 Physikalische Grundlagen der Absorption und Desorption

Neben der Rektifikation stellt die Absorption eines der wichtigsten industriell angewandten thermischen Trennverfahren dar. Das Grundprinzip der Absorption beruht dabei auf der Ausnutzung unterschiedlicher Löslichkeiten, bzw. Aufnahmefähigkeiten von Gasen und Dämpfen in einer Flüssigkeit. Ziel ist die selektive Entfernung einer oder mehrerer Komponenten aus einem Gasstrom. Demnach sind bei der Absorption mindestens drei Stoffe bzw. Stoffsysteme beteiligt: das Lösungsmittel als Hilfsstoff, das bzgl. der Absorption inerte Trägergas sowie die zu absorbierende(n) Zielkomponente(n). Das *unbeladene/beladene* Waschmittel (Lösungsmittel) wird in diesem Zusammenhang auch als *Absorbens/Absorbat* bezeichnet, die übergehende Komponente im *ungebundenen/gebundenen* Zustand als *Absorptiv/Absorpt*. Abhängig von der Art der Bindung des Absorptivs an das Absorbens, wird zwischen einer physikalischen Lösung (Pysisorption) und einer lockeren chemischen Bindung (Chemisorption) unterschieden [Sat95]. Die Waschflüssigkeit selbst sollte sowohl eine hohe Aufnahmefähigkeit als auch eine große Selektivität bezüglich der zu absorbierenden Komponente(n) aufweisen. Die sogenannte Absorptionsrate  $A$  (Gleichung (2.1)) oder auch Rückgewinnungsrate bezüglich einer Zielkomponente  $i$ , ist deshalb eine wichtige Kenngröße bei der Beurteilung eines Waschmittels bzw. des gesamten Absorptionsprozesses. Sie gibt Auskunft über den Grad der Auswaschung und zeigt das Verhältnis von absorbierter zu eintretender Stoffmenge an.