

MASTERDISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED
NT

Kurzfassungen

DECHEMA-Jahrestagungen '98

26. - 28. Mai 1998

Wiesbaden · Rhein-Main-Hallen

Band II

Fachtreffen Umwelttechnik
Fachtreffen Sicherheitstechnik
Fachtreffen Industrielle Katalyse
Fachtreffen Membrantechnik
Fachtreffen Vergasung und Verbrennung
von Abfällen und fossilen Brennstoffen
Fachtreffen Reaktionstechnik
Fachtreffen Innovative Trenntechnik: Zeolithe
GVC-Vortragsreihe Kristallisation / Fällung / Flockung /
Fest-Flüssig-Trennung
Sonderveranstaltung Patente

RECEIVED
FFR 25 1999
OSTI**DECHEMA e.V.**

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

DECHEMA -Jahrestagungen '98

26. - 28. Mai 1998

Wiesbaden · Rhein-Main-Hallen

Band II

Fachtreffen Umwelttechnik
Fachtreffen Sicherheitstechnik
Fachtreffen Industrielle Katalyse
Fachtreffen Membrantechnik
Fachtreffen Vergasung und Verbrennung
von Abfällen und fossilen Brennstoffen
Fachtreffen Reaktionstechnik
Fachtreffen Innovative Trenntechnik: Zeolithe
GVC-Vortragsreihe Kristallisation / Fällung / Flockung /
Fest-Flüssig-Trennung
Sonderveranstaltung Patente

DECHEMA

Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen,
Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
Frankfurt am Main, Theodor-Heuss-Allee 25

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdrucks und der Vervielfältigung des Buches oder Teilen daraus bleiben vorbehalten.

Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung der DECHEMA e.V. in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder einem anderen Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Die Kurzfassungen der Beiträge wurden von den Autoren zur Verfügung gestellt und ohne Korrekturen veröffentlicht.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. G. Kreysa und Dr. L. Nick, Frankfurt am Main

Redaktion: Ch. Hess

Gestaltung und Druck: Druckhaus K. Schmitt Wwe, Frankfurt am Main

ISBN 3-926959-92-4



DE011878936



DE99G2195

Vorwort

Die DECHEMA-Jahrestagungen '98 stellen in einem vielseitigen, oft interdisziplinären Programm neue Ergebnisse aus der Forschung, den aktuellen Stand der Technik und nicht zuletzt auch die auf den jeweiligen Gebieten aktiven Personen, Firmen und Institutionen vor. Schwerpunkte der aktuellen Jahrestagungen bilden Biotechnologie, Umwelttechnik, Sicherheitstechnik, Katalyse, Membrantechnik, Reaktionstechnik, die Vergasung und Verbrennung von Abfällen und fossilen Brennstoffen sowie die Trenntechnik mit den Schwerpunkten Zeolith- und Fest-Flüssig-Trennung. Damit werden Ergebnisse aus der Arbeit der DECHEMA-Forschungsausschüsse, der Fachsektionen und weiterer unter dem Dach der DECHEMA initiierten oder geförderter Arbeiten vorgestellt. Die Beiträge zum Thema Fest-Flüssig-Trennung entstammen Aktivitäten innerhalb der VDI-GVC.

Die Kurzfassungen der Vorträge und Poster der 16. Jahrestagung der Biotechnologen sind in Band I abgedruckt.

Besondere Akzente setzen die Sonderveranstaltungen.

Auf der 16. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen wird insbesondere mit einer eigenen Firmenpräsentation die Aufbruchstimmung der deutschen Biotech-Branche eindrucksvoll belegt: Auch hier entsteht eine Biotech-Industrie, die neue Produkte auf den Markt bringt und neue Arbeitsplätze schafft.

Nur bei knapp 4 % aller im Jahr 1993 in Deutschland eingereichten Patentanmeldungen konnte ein Hochschulbezug nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu betrug der Anteil der Hochschulen an den Gesamtausgaben für Forschung und Entwicklung jedoch immerhin 18 %. In einer aus einer Vortragsreihe und einer Podiumsdiskussion bestehenden Sonderveranstaltung wird die Bedeutung des Patentwesens für die Verwertung patentfähiger Erkenntnisse in der Hochschulforschung dargelegt und diskutiert.

Die informelle Atmosphäre des geselligen Abends am Mittwoch bietet in besonderer Weise die Gelegenheit zu persönlichen Gesprächen und Kontakten. Wir wünschen allen Teilnehmern drei informative und anregende Tage mit aktuellen Ergebnissen und interessanten Gesprächspartnern aus ihren eigenen und benachbarten Arbeitsgebieten.

Frankfurt am Main, im April 1998

DECHEMA
Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen,
Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

Wissenschaftliche Komitees

Komitee zur Vorbereitung des Fachtreffens Umwelttechnik

Dr. T. Hirth, Pfinztal
Prof. Dr. J. Klein, Hattingen
Prof. Dr.-Ing. K. Leschonski, Clausthal-Zellerfeld
Prof. Dr. R. Stegmann, Hamburg-Harburg
Dr. E. Weilandt, Friedrichsdorf
Dr.-Ing. H.-W. Wichert, Köln
Prof. Dr. U. Wiesmann, Berlin
Dr. J. Wiesner, Frankfurt am Main

Komitee zur Vorbereitung des Fachtreffens Sicherheitstechnik

MR Dipl.-Ing. E. Becker, Hannover
Prof. Dr.-Ing. L. Friedel, Hamburg-Harburg
Prof. Dr. C. Jochum, Duisburg
Dr.-Ing. O.-U. Langer, Frankfurt am Main
Prof. Dr. D. Mewes, Hannover
Prof. Dr. V. Pilz, Leverkusen
Ltd.MR B. Six, Wiesbaden

Komitee zur Vorbereitung des Fachtreffens Industrielle Katalyse

Prof. Dr. M. Baerns, Berlin
Prof. Dr. M. Beller, Garching
Prof. Dr. W. Kaminsky, Hamburg
Prof. Dr. W. Keim, Aachen
Prof. Dr. H. Knözinger, München
Prof. Dr. K. Kühlein, Frankfurt am Main
Dr. D. Tiebes, Frankfurt am Main

Komitee zur Vorbereitung des Fachtreffens Membrantechnik

Prof. Dr. H. Bockhorn, Karlsruhe
Dr. H. Brüscke, Neunkirchen
Prof. Dr. G. Eigenberger, Stuttgart
Prof. Dr. H. Helmrich, Langelsheim
Prof. Dr. T. Melin, Aachen
Dr. L. Nick, Frankfurt am Main
Dipl.-Ing. A. Nickel, Leverkusen
Prof. Dr. H. Strathmann, Enschede/NL

**Komitee zur Vorbereitung des
Fachtreffens Vergasung und Verbrennung
von Abfällen und fossilen Brennstoffen**

Prof. Dr. U. Draugelates, Clausthal-Zellerfeld
Dipl.-Ing. K. May, Offenbach
Priv.-Doz. Dr. M. Schütze, Frankfurt am Main
Dir. F. Vollhardt, Oberhausen
Prof. Dr. H. Zürn, Königstein

**Komitee zur Vorbereitung des
Fachtreffens Reaktionstechnik**

Prof. Dr. M. Baerns, Berlin
Prof. Dr. H. Bockhorn, Karlsruhe
Prof. Dr. G. Brunner, Hamburg
Prof. Dr. H. Helmrich, Langelshheim
Dr. V. Rosenbaum, Frankfurt am Main
Dr.-Ing. N. Schadler, Frankfurt am Main

**Komitee zur Vorbereitung des
Fachtreffens Innovative Trenntechnik: Zeolithe**

Dr. U. Müller, Ludwigshafen
Dr. L. Nick, Frankfurt am Main
Prof. Dr. K.K. Unger, Mainz
Prof. Dr.-Ing. J. Weitkamp, Stuttgart

**Komitee zur Vorbereitung der
GVC-Vortragsreihe Kristallisation / Fällung /
Flockung / Fest-Flüssig-Trennung**

Prof. Dr.-Ing. W. Gösele, Ludwigshafen
Prof. Dr.-Ing. M. Kind, Karlsruhe
Prof. Dr.-Ing. K. Wintermantel, Ludwigshafen

**Komitee zur Vorbereitung der
Sonderveranstaltung Patente**

I. Böhringer, Bonn
H.B. Cohausz, Düsseldorf
Dr. W. Dost, München
Dr. T. Gering, Karlsruhe
Dr. L. Heinrich, Marl
Dr. K. Meißner, Marl
Dr. N. Nick, Frankfurt am Main

Fachtreffen Umwelttechnik

Vorträge

Neue Entwicklungen der physikalisch-chemischen Umwelttechnik

K.G. Schmidt, S. Haep, A. van Huet, Duisburg
Bildung, Wachstum und Abscheidung von Aerosolen
in verfahrenstechnischen Prozessen 43

G. Ewert, T. Paulsen, I. Melenk, Berlin
Zum Immobilisierungsverhalten von Hg-Spezies an
wirbelnden HOK-Teilchen bei der Rauchgasreinigung
von Abfallverbrennungsanlagen 52

P.H.M. Feron, A.E. Jansen, R. van der Vaart,
R. Klaassen, Apeldoorn/NL
Membrane gas absorption for recovery of mercury
from off-gases 54

J. Koppe, H. Lausch, Mühlen; W.R. Herda,
U. Heubner, Werdohl
Vollmetallkatalysatoren auf Nichtedelmetallbasis für
die oxidative Abgas- und Abwasserreinigung 55

G. Blacha, W. Schmidt, Halle
Intensivierung der Stoffübertragung von Ionen-
austauscherapparaten durch höherfrequente
Schwingungen 56

J. Bringmann, U. Galla, H. Schmieder, Karlsruhe
Indirekte Elektrooxidation - eine Alternative zur
Behandlung von Problemabfällen 57

Kreislaufwirtschaft - Entwicklung und Praxis

K. Leschonski, Clausthal-Zellerfeld
Möglichkeiten und Grenzen der physikalischen
Aufbereitung von Abfallgemischen 59

H. Westergom, M. Patel, Karlsruhe
Kunststoffverwertungsprozesse heute und in der Zukunft 60

M. Zimmer, H.-J. Groß, U. Seifert, Oberhausen Probleme der Umsetzung der Kreislauf- und Abfallwirtschaft	61
A. Ehmer, H. Fleischhauer, A. Hassan, Berlin Betriebliches Abfallmanagement am Beispiel des Produktionsstandortes Bergkamen der Schering AG	62
H. Hirschfelder, H. Krill, Frankfurt am Main Realisierung eines regionalen Entsorgungskonzeptes für Sonderabfälle in der Türkei	64
H.-I. Joschek, Ludwigshafen Praxis und Perspektiven der Kreislaufwirtschaft in einem Chemieunternehmen	65

Dekontamination von Feststoffen **- Neue Entwicklungen und Erfahrungen**

I. Richter-Politz, Schkopau Entwicklungen und Erfahrungen zur Dekontamination quecksilberhaltiger Reststoffe	68
H. Hörmeyer, Herne Anforderungen und verfahrenstechnische Lösungen zur thermischen Dekontamination quecksilberhaltiger Feststoffe	72
J. Thöming, A. Alliger, Hamburg-Harburg; L. Ottosen, Lyngby/DK; B. Niemeyer, Geesthacht Kreislaufverfahren zur Dekontamination quecksilberbelasteter Feststoffe	74
J. Werther, T. Venghaus, Hamburg-Harburg Naßmechanischer Aufschluß schwermetallbelasteter Böden	77
R.H. Müller, R.A. Müller, W. Babel, Leipzig Mikrobielle Dekontamination von herbizidbelastetem Bauschutt - auf dem Weg zu einer technischen Lösung	78

Poster

Kreislaufwirtschaft - Entwicklung und Praxis

- | | | |
|------|--|----|
| B.01 | C. Rieker, S. Kretschmer, K. Sommer, Freising
Optimierung eines Anaerobverfahrens zur Verwertung
faserstoffhaltiger Reststoffe aus der Lebensmittelindustrie | 79 |
| B.02 | J. Shang, Hamm
Prozeßwasserrückgewinnung in der Getränke- bzw.
Lebensmittelindustrie | 80 |
| B.03 | P. Weiland, G. Karle, Braunschweig
Kovergärung unkonventioneller Substrate | 83 |
| B.04 | M. Knirsch, A. Penschke, W. Ruß, W.A. Mayer, R. Meyer-
Pittroff, München; H. Mörtel, S. Krebs, Erlangen
Verwertung von Brauereiabfällen in der Baustoffindustrie | 84 |
| B.05 | S. Findeisen, B. Mahro, Bremen; V. Jacobs, Ganderkesee
Untersuchungen zur Temperaturbildung bei der
Kompostierung von Bioabfall mit hohem Laubanteil | 85 |
| B.06 | G. Pretzsch, D. Neumann, S.-U. Geißen, G. Schories,
Clausthal-Zellerfeld
Einsatz und Prüfung von industriellen Reststoffen in der
biologischen Abwasserreinigung zur Erhöhung der
Recyclingquote | 87 |
| B.07 | J. Hahne, F. Schuchardt, Braunschweig
Neues Verfahren zur Nährstoffabtrennung und
Entseuchung von Gülle | 89 |
| B.08 | J. Jandová, Prag/CZ
Utilization of formation of insoluble spinels for
processing of zinc waste galvanic sludges | - |

Dekontamination von Feststoffen
- Neue Entwicklungen und Erfahrungen

B.11	C. Betz, A. Färber, R. Schmidt, Stuttgart Schadstoffaustrag durch Dampfinjektion in kontaminierte Böden auf Labor- und technischem Maßstab	90
B.12	V. Nitschke, M. van Afferden, Bochum Recycling schadstoffbelasteter Böden durch Einsatz modifizierter Bentonite	92
B.13	H. Peters, J. Tomas, Magdeburg Dispergierung und nasser Aufschluß bindiger Böden bei der Bodenwäsche	93
B.14	U. Roth, U. Menyes, Greifswald Verfahren zur Sanierung quecksilberbelasteter Böden	95
B.15	M. Martiensen, G. Budahn, Halle Eliminierung von PAH und Kohlenwasserstoffen durch kombinierte mechanisch-mikrobiologische Behandlung kontaminierter Böden	97
B.16	D. Deinzer, G. Pedall, Haag; W. Kaa, München; K. Knoblich, Gießen; U. Wagner, Puchheim Effizienzvergleich von Vorgehensweisen zur Belastungs- und Aushubmengenschätzung - Gegenüberstellung von Plandaten und tatsächlicher Verbringungsbilanz	99
B.17	T. Koeckritz, J. Battke, G. Kayser, B. Markert, Zittau Sequentielles Bioleaching zur Detoxifikation schwermetallkontaminierter Böden	100
B.18	U. Roland, M. Remmler, S. Müller, Leipzig In-situ-Bodensanierung unter Nutzung der Radiofrequenz-Bodenerwärmung	102
B.19	T. Sobisch, H. Niebelschütz, Berlin Entwicklung eines Bioreaktorenverfahrens für die Behandlung PAK-kontaminierter Böden	103

Querschnitt Umwelttechnik/Umweltmeßtechnik

- B.31 E. Weckenbrock, E. Most, D. Beckmann, H. Stöber,
Heiligenstadt; U. Spohn, B. Fuhrmann, Halle
Kapillarer Chemilumineszenzsensor für die Bestimmung
von Wasserstoffperoxid und anderen Oxidationsmitteln 106
- B.32 L. Hüther, T. Willke, K.-D. Vorlop, Braunschweig
Schnelle Spurengasanalytik aus landwirtschaftlichen
Quellen mittels Gaschromatographie und
Ionenmolekülreaktions-Massenspektrometrie 108
- B.33 G. Lauckner, T. Nacke, E. Hahne, A. Grodrian,
Heiligenstadt; U. Blauwitz, Nordhausen
Mobile und netzunabhängige Datenerfassung von
Prozeßgrößen in Kläranlagen 109
- B.34 M. Robertz, Neu-Isenburg; S. Eckl, T. Muckenheim,
L. Webb, Jülich
Kostengünstige Methode zur Bestimmung der
Bodenatmung belasteter und unbelasteter Böden 110
- B.35 T. Muckenheim, J. Groeneweg, L. Webb, Jülich; M.
Robertz, Neu Isenburg
Bestimmung der Bodenatmung bei unterschiedlichen
Bodenmaterialien mittels BOD/BSB-Sensor 111
- B.36 B. Ondruschka, Jena; J. Hofmann, H.G. Struppe,
H. Weiß, Leipzig
Pilotversuchsordnung zur Evaluierung von Methoden
zur In-situ-Grundwassersanierung 113
- B.37 K.-H. Funken, B. Pohlmann, R. Dominik, Köln
Hochtemperaturbehandlung von Abfallstoffen mit
hochkonzentrierter Sonnenstrahlung 114
- B.38 K.-H. Funken, K. Brühne, M. Hermes, B. Pohlmann, Köln
Oxidationsgeschwindigkeit von Rußpartikeln im
konzentrierten Sonnenlicht 115
- B.39 C. Sattler, D. Faust, K.-H. Funken, G. Horneck, B. Milow,
J. Ortner, M. Sattlegger, M. Schäfer, C. Schmitz, Köln
Heterogenisierte Photosensibilisatoren für solare
photochemische Anwendungen 116

B.40	T. Onyeché, O. Schläfer, C. Schröder, H. Klotzbücher, M. Sievers, A. Vogelpohl, Clausthal-Zellerfeld Verbesserung der Energiebilanz durch Fest- stoffseparation bei einem kombinierten Verfahren aus Klärschlamm-Integration und Vergärung	117
B.41	A. van Huet, K.G. Schmidt, S. Haep, Duisburg Neues Verfahren zur Asbestsanierung: Die Gelmethode	119
B.42	S. Haep, K.G. Schmidt, Duisburg Aerosole in verfahrenstechnischen Prozessen	43
B.43	T. Furché, G. Köhler, Jena; M. Fender, R. Schönenberg, Rüsselsheim Neuartige und energiesparende Ozonerzeugereinheit	120
B.44	M. Rinner, E.-U. Schlünder, Karlsruhe Abluftreinigung durch fraktionierende Kondensation - Anlagenkonzeption und erste Ergebnisse	122
B.45	J. Draxler, M. Nehammer, Graz/A Minderung von Quecksilber-Emissionen mittels Keramikreaktoren	123
B.46	H.-R. Paur, H. Büchele, Karlsruhe; S. Andreason, Göteborg/S; R. Willms, Dortmund Quecksilberabscheidung bei der Klärschlamm- verbrennung	124
B.47	K. Tolzmann, D. Möhring, S. Weiß, Halle Untersuchung einer Verfahrenskombination zur Reinigung eines komplex kontaminierten Grundwassers	125
B.48	G. Pajonk, H.-D. Steffens, Dortmund Komplexbildende Chemikalien - eine Alternative zum Entfernen von Anlaufschichten	127

Fachtreffen Sicherheitstechnik

Vorträge

Neue sicherheitstechnische Entwicklungen

A. Schönbucher, Duisburg; T. Redeker, Freiberg; A. Ruppert, Frankfurt am Main Sicherheitstechnik als notwendiges Fach an Hochschulen und Universitäten	133
U. Krause, Berlin; M. Schmidt, Magdeburg Untersuchungen zur Brandentstehung und -ausbreitung bei der Lagerung von Feststoffen	136
J. Stickling, Paderborn; S. Dietlen, V. Schröder, Berlin Explosionsgrenzen von Brenngas/Inertgas/Luft- Gemischen unter Druck	138
P. Henschen, H. Hieronymus, B. Plewinsky, J. Steinbach, Berlin Neuere Untersuchungen auf dem Gebiet der ein- und zweidimensionalen Oberflächendetonationen	139
R. Braun, M. Frilling, A. Schönbucher, Duisburg Simulation der Stoffmengenverläufe im Semibatch- reaktor bei Vorliegen eines Reaktionsnetzwerks	140
G. Deerberg, S. Schlüter, P.-M. Weinspach, Oberhausen Dynamische Simulation zur Schulung am Beispiel zweiphasig betriebener Rührreaktoren	141

Managementsysteme und Methoden der Gefahrenanalyse

C. Jochum, Duisburg Neuere Entwicklungen bei Sicherheitsmanagement- systemen	143
M. Baumgartner, K.-J. Niemitz, K. Alberti, G. Wehmeier, Frankfurt am Main Ganzheitliche Auditsysteme	145
R. Miller, C. von Geymüller, F. Uhlemann, B. Wilpert, Berlin SOL - Ein Verfahren zur Analyse sicherheitstechnisch bedeutsamer Ereignisse	146
J. Hübner, H.-J. Groß, U. Seifert, Oberhausen Der strukturierte Zugriff - ein Vermittlungswerkzeug für sicherheitstechnische Anforderungen und Maßnahmen gemäß dem Stand der (Sicherheits-)Technik	147
H. Graf, H. Schmidt-Traub, Dortmund Rechnergestützte Gefahrenidentifikation während der Planungsphase einer verfahrenstechnischen Anlage durch qualitative Modellierung, Simulation und Analyse	148
J. Neumann, G. Deerberg, S. Schlüter, Oberhausen; W. Schmitt, G. Hessel, Dresden Früherkennung sicherheitsrelevanter Betriebszustände in Chemieanlagen mit neuronalen Netzen	149

Strömungstechnische Phänomene

A. Dudlik, S. Schlüter, P.-M. Weinspach, Oberhausen Transiente Strömungen in Rohrleitungen - Messen und Berechnen von Druckstößen und Kavitationsschlägen	150
A. Brodhagen, D. Mewes, Hannover; I. Lunt-Rieg, K.-A. Ruppert, Hanau Modulare Simulation der Druckentlastung eines chemischen Reaktors	151
T. Lenzing, L. Friedel, Hamburg-Harburg Modell zur Abschätzung des maximalen Massen- durchsatzes von Vollhubsicherheitsventilen bei inkompressibler und kompressibler Einphasen- und Zweiphasen-(Gas/Flüssigkeit)strömung	152
J. Schecker, L. Friedel, Hamburg-Harburg Druckentlastung von schäumenden Systemen: Phasenseparation im Behälter sowie Massendurch- satzkapazität und zulässiger Gegendruck eines Vollhubsicherheitsventiles	153
J. Cremers, L. Friedel, Hamburg-Harburg Experimente zum Funktionsverhalten von Vollhubsicherheitsventilen bei Gasströmung	154
J. Schmidt, H. Giesbrecht, Ludwigshafen Zulässige Druckverluste im Zulauf von Vollhub- Sicherheitsventilen - Bewertung des 3%-Druckverlust- Kriteriums (TRD 421 / AD-A2)	155

Poster

- C.01 H.-J. Groß, M. Zimmer, C. Claas, J. Hübner, U. Seifert, Oberhausen
TEIRESIAS - ein wissensbasiertes EDV-System zur Vermittlung der sicherheitstechnischen Regelsetzung 156
- C.02 H.-J. Groß, J. Dostmann, J. Hübner, U. Seifert, Oberhausen
Sichere Gefahrstofflagerung - Möglichkeiten EDV-gestützter Hilfsmittel im Bereich der Lagerung 157
- C.03 D. Lucas, H.-M. Prasser, Dresden
Einfluß der Abblaseleitung auf die Notentspannung von Reaktoren 158
- C.04 S. Schulze, H. Vogel, Darmstadt
Kinetik des Sauerstoffverbrauchs in (Meth-)Acrylmonomeren bei der Lager- und Prozeßstabilisierung 160
- C.06 A. Spies, A. Steiff, P.-M. Weinspach, Dortmund
Notkühlung chemischer Reaktoren 161
- C.08 H.-M. Prasser, A. Böttger, J. Zschau, Dresden
Visualisierung der Zweiphasenströmung in einer vertikalen Rohrleitung 162
- C.09 T. Kern, Dresden
Gasgehaltsmessung mit nadelförmigen Leitfähigkeitssonden in schäumenden Medien 163
- C.10 G. Schädler, W. Bächlin, A. Lohmeyer, Karlsruhe
Ein System zur On-line-Immissionsberechnung und zur detaillierten Rekonstruktion bei Schadensereignissen 165
- C.11 J. Stickling, R. Rennhack, Paderborn
Explosionsgrenzen organischer Verbindungen - Einfluß von Temperatur, Inertgas und Oxidator 166
- C.12 O. Brehm, D. Opitz, A. Schönbucher, Duisburg
Mono- und quasiperiodische Vorgänge in Poolflammen 167
- C.13 D. Opitz, O. Brehm, A. Schönbucher, Duisburg
Turbulente Skalen in Poolflammen 168
- C.14 T. Koch, S. Staus, A. Schönbucher, Duisburg
Simulation zeitabhängiger Bestrahlungsstärken von Poolflammen 169

- | | | |
|------|---|-----|
| C.15 | D. Schaich, S. Hellinger, B. Münker, R. King, Berlin
Automatische Erstellung mathematischer Modelle kritischer
Reaktionssysteme und modellgestützter Fehler-
erkennungsverfahren | 171 |
| C.16 | R. Hampel, N. Chaker, Zittau
Fuzzy Logik und Simulation - Anwendung für
sicherheitsrelevante verfahrenstechnische Prozesse | 173 |
| C.17 | K. Belhamel, Bejaia/DZ
Analytische Methoden | — |
| C.18 | H. de Witt, C. Winkler, J. Schelper, Aachen
COMPAS - das System zur Echtzeitentscheidungshilfe
für das Störfall-Management | 174 |

Fachtreffen Industrielle Katalyse

Vorträge

- P.G. Schultz, Berkeley, CA/USA
From catalysis to materials: Lessons from the immune system 177

Katalyse zu chemischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien

- J. Heveling, Visp/CH
Katalyse in der Feinchemie 178
- P. Claus, Berlin-Adlershof
Selektive Herstellung von Alkoholen durch Hydrierung von bifunktionellen Verbindungen 179
- T. Gescheidle, J. Patzlaff, J. Gaube, Darmstadt
Selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen 180
- A. Reitzmann, E. Klemm, G. Emig, Erlangen,- S. Buchholz, H. Zanthoff, Bochum
Untersuchungen im TAP-Reaktor zur Aufklärung des Mechanismus bei der Phenol-Direktsynthese aus Benzol und Lachgas 181
- M. Haumann, R. Schomäcker, Berlin
Hydroformylierung von 1-Dodecen in einer Mikroemulsion 182
- A. Behr, M. Heite, S. Kaminsky, M. Sommer, Dortmund
Telomerisation von Kohlendioxid und Butadien: Verfahrensentwicklung via Miniplanttechnik 183
- S. Bischoff, M. Kant, Berlin-Adlershof
Carbonylierung von 5-(Hydroxymethyl)-furfural mit wasserlöslichen Katalysatoren 185
- H.-U. Blaser, Basel/CH
Chancen und Probleme für die asymmetrische Katalyse im Pflanzenschutz 186

W. Goertz, D. Vogt, Aachen; P.C.J. Kamer, P.W.N.M.
van Leeuwen, Amsterdam/NL
Asymmetrische Hydrocyanierung von Vinylarenen
katalysiert mit Nickelkomplexen homochiraler
Phosphorchelatliganden 189

M. Dinkelbach, M. Hodenius, M.-R. Kula, A. Steigel,
Jülich; W. Altenhofen, Ludwigshafen
Stereoselektive C-C-Verknüpfung zu (3S,4R)-Mono-
saccharidderivaten mit einer stabilen Fructose-1,6-
biphosphat-Aldolase 190

Katalytische Destillation

U. Tanger, M. Sakuth, J. Jostmann, Marl
Katalyse und Destillation - Synergie in der Kombination 192

L.U. Kreul, Dortmund; A. Górak, Essen; P.I. Barton,
Cambridge, MA/USA
Katalytische Destillation in modernen strukturiert-
katalytischen Packungen 193

Autoabgaskatalyse

E. Lox, Hanau
Vom Dreiwegen-Katalysator zum Mager-NO_x-Katalysator:
eine ständige Herausforderung an die Chemie 194

T. Liese, D. Rutenbeck, W. Grünert, Bochum; M. Wark,
Bremen
Die Rolle der zeolithischen Matrix in Katalysatoren für
die selektive katalytische Reduktion von NO 196

M. Muhler, Bochum; A. Hornung, G. Ertl, Berlin
Worauf beruht die hohe Selektivität von Ruthenium-
Katalysatoren bei der Reduktion von NO_x? 197

S. Kemmler-Sack, J. Lentmaier, Tübingen
Neue Mager-NO_x-Katalysatoren 198

H.-P. Rabl, R. Meyer-Pittroff, München
Ist die Sauerstoffspeicherfähigkeit an Dreiwegen-
Katalysatoren die Ursache für die N₂O-Bildung? 199

M. Claußen, P. Gärtner, Clausthal-Zellerfeld
Katalytische Abgasreinigung von Dieselmotoren 201

F. Witzel, Redwitz Saubere und wirtschaftliche Arbeitsweise der mobilen Dieselmotoren mit Hilfe der SINOx-Katalysator- Technologie; Erfahrungen aus dem Praxistest	202
---	-----

Neue Materialien für die Katalyse

F. Schüth, Frankfurt am Main Neuartige Materialien mit hoher Oberfläche und regelmäßigen Porensystemen und ihr Potential für katalytische Anwendungen	203
A. Jentys, W. Schießer, H. Vinek, Wien/A Reduktion von NO _x mittels Übergangsmetallhaltiger MCM-41 Katalysatoren	205
J. Spengler, U.A. Schubert, F. Anderle, R.K. Grasselli, H.-J. Eberle, J. Zühlke, H. Knözinger, München Tribochemisch aktivierte Katalysatoren zur PSA-Synthese	206
S. Berndt, G. Mestl, K. Hofmann, G. Weinberg, B. Silier, F. Krause, R. Schlögl, Berlin Neue Einblicke in die Synthese von selektiven Oxidationskatalysatoren: Cäsium-Salze der Molybdovanadophosphorsäure	208
M. Schwefer, Hermsdorf Neuartige γ -Al ₂ O ₃ -Katalysatoren zur Total- oxidation von halogenierten Kohlenwasserstoffen	209
U. Prüße, A. Dierich, V. Morawsky, A. Vaccaro, K.-D. Vorlop, Braunschweig; F. Fergg, F. Keil, Hamburg-Harburg Verkapselung von Edelmetallkatalysatoren in Polyvinylalkohol-Hydrogele	210

Poster

- D.01 H. Heinichen, W.F. Hölderich, Aachen
Heterogen katalysierte Acylierung von Aromaten 211
- D.02 A. Küksal, U. Herrmann, E. Klemm, G. Emig, Erlangen
Untersuchungen zur einstufigen Synthese von 1,4-
Butandiol durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid
in der Flüssigphase 212
- D.03 H.K. Mündlein, K.R. Westerterp, Enschede/NL
Sustainable catalytic oxidation of adsorptive VOC in an
autothermal reverse flow reactor 213
- D.04 K. Bonkhoff, J. Dornseiffer, E. Hünnekes, G. Subklew,
Jülich
Katalytische Umsetzung organischer Schad- und Reststoffe 214
- D.05 R. Gottschall, G. Mestl, R. Schlögl, Berlin
Einfluß der Struktur auf die katalytische Aktivität eines
Mo-V-W-Oxid Katalysators 215
- D.06 U. Prüße, J. Daum, M. Hähnlein, M. Kröger, V. Morawsky,
A. Vaccaro, M. Schröder, K.-D. Vorlop, Braunschweig
Katalytische Nitratreduktion 216
- D.07 H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, Berlin-Adlershof;
M. Hähnlein, K.-D. Vorlop, Braunschweig
Bimetall-Trägerkatalysatoren für die Nitratreduktion zur
Trinkwasseraufbereitung 217
- D.08 J. Daum, K.-D. Vorlop, Braunschweig
Kinetische Charakterisierung von Katalysatoren zur
Nitratreduktion 218
- D.09 J. Daum, M. Schröder, K.-D. Vorlop, Braunschweig
Charakterisierung von Katalysatoren zur Nitratreduktion
durch Adsorption in Flüssigphase 219
- D.10 M. Boy, H. Voß, Graz/A
Enzymatische Synthese enantiomerenreiner Substanzen
in mikrostrukturierten Zweiphasensystemen 220
- D.11 C. Bauer, M. Boy, U. Felfer, K. Faber, H. Voß, Graz/A
Reaktionstechnische Charakterisierung der dynamischen
Racemattrennung in lyotropen Mesophasen 221

D.12	G. Müller, M. Boy, H. Voß, Graz/A Dynamische Shift-Techniken zur in-situ-Charakterisierung von Biokatalysatoren	222
D.13	H. Koch, U. Böhrner, A. Klemt, Frankfurt am Main; W. Reschetilowski, Dresden Zur thermischen Stabilität von MCM-41- und MCM-48-Materialien	223
D.14	J. Fischer, W.F. Hölderich, Aachen Heterogen katalysierte Baeyer-Villiger-Oxidation von Cyclopentanon mit wäßrigem Wasserstoffperoxid	224
D.15	M. Vaarkamp, W. Dijkstra, B.H. Reesink, P.H. Berben, Meern/NL New precious metal catalysts for the production of transportation fuels with low sulphur and aromatics content	225
D.16	A. Heidekum, W.F. Hölderich, Aachen Esterification of dicyclopentadiene with carboxylic acids catalyzed by nafion/silica composites	228

Fachtreffen Membrantechnik

Vorträge

H. Strathmann, Enschede/NL Membranverfahren: Prozesse ohne wirtschaftliche Relevanz oder zukunftsweisende Technologie?	233
H. Brüscke, Neunkirchen Pervaporation	236
F. Kuppinger, W. Neubrand, S. Thate, G. Eigenberger, Stuttgart Elektromembranverfahren	238
W. van Swaaij, Enschede/NL High temperature membrane reactors: current problems and some new opportunities	241

Anwendungen

T. Loewe, K. Ohlrogge, Geesthacht; D. Mewes, Hannover Prozeßgastrocknung mit Hilfe der Gaspermeation	242
T. Melin, L. Eilers, Aachen Kombination von Nanofiltration und Adsorption an pulverförmigen Adsorbentien für die Abwasserreinigung	243
E. Maus, H. Brüscke, Neunkirchen Entfernung von Methanol und Ethanol aus nichtwäßrigen Systemen	244
R. Klaassen, A.E. Jansen, Apeldoorn/NL Pertraction - eine neue Membran-Extraktions-Technologie zur Beseitigung hydrophober organischer Komponenten aus Wasser	246
D. Reese, Düsseldorf; R. Günther, J. Hapke, Hamburg- Harburg Modulkonstruktionen und Anlagenkonzepte für die Aufkonzentrierung hochosmotischer Essigsäure/Wasser- Lösungen mit Hilfe der Umkehrosmose	247
C. Riewenherm, D. Mewes, Hannover Die Konditionierung saurer Erdgase mit Hilfe der Gaspermeation	248

B. Günder, K. Krauth, Stuttgart
Ersatz der Nachklärbecken durch Membranfiltration 250

S. Suprihatin, G. Schories, S.-U. Geißen, A. Vogelpohl,
Clausthal-Zellerfeld
Belebtschlammabtrennung mit Hilfe einer begasten
Membran 252

Membraneigenschaften, Charakterisierung, Simulation

U. Beginn, H. Gankema, G. Zipp, S. Keinath,
M. Möller, Ulm
Funktionelle Membranen durch Selbststrukturierung 254

C. Staudt-Bickel, Heidelberg
Herstellung von quellungsarmen Membranpolymeren
für die CO_2/CH_4 Trennung durch kontrollierte
chemische Vernetzung 255

T. Rieser, K. Lunkwitz, S. Berwald, J. Meier-Haack,
F. Cassel, F. Simon, M. Müller, Dresden
Oberflächenmodifizierung von mikroporösen
Polypropylenmembranen mit Polyelektrolytkomplex-
schichten zur Verringerung von Membranfouling 257

Selektivität und Stofftransport

S. Hausmanns, G. Laufenberg, B. Kunz, Bonn;
F. Lipnizki, Bath/UK
Pervaporation wäßriger Mehrkomponentenlösungen:
Untersuchung über den Einfluß intermolekularer
Wechselwirkungen auf die Permeation von Propanol 259

A. Alpers, K. Ohlrogge, D. Paul, Geesthacht;
D. Mewes, Hannover
Einfluß des Realgasverhaltens auf die Abtrennung höherer
Kohlenwasserstoffe aus verdichteten Gasströmen 260

J. Altmann, S. Ripperger, Dresden
Verbesserung der Filtrationsleistung bei der Quer-
stromfiltration durch Ausnutzung von Oberflächeneffekten 261

T. Menzel, E. Walitza, H. Brunner, Stuttgart
Modell für den Stofftransport in Elektrodialysezellen 262

Membranen in der Reaktionstechnik

- A. Tuchlenski, O. Schramm, A. Seidel-Morgenstern,
Magdeburg
Charakterisierung oberflächenaktiver Membranen und
ihre Anwendung in Membranreaktoren 263
- J.W. Veldsink, F.P. Cuperus, Wageningen/NL
Hydrogenation of vegetable oils in a three-phase
catalytic membrane reactor 264
- J. Jörissen, R. Gerl, Dortmund
Scale-Up von Solid-Polymer-Electrolyte-Zellen für die
leitsalzfreie elektro-organische Synthese 266
- K. Ledjeff-Hey, J. Roes, V. Formanski, Duisburg
Kompakte Wasserstofferzeugung zur Versorgung von
Brennstoffzellen unter Verwendung eines Membranreaktors 267
- F. Müller-Plathe, Mainz
Molecular simulation: Understanding membranes at
the molecular level 268

Anorganische Membranen, Elektrodialyse, Mikroreaktionstechnik, Simulation

- K. Harre, A. Vuin, G. Wegner, K. Gebauer,
T. Richter, Mainz
Membrantrennmodul für Mikroreaktoren 269
- U. Schließmann, H. Brunner, Stuttgart
Untersuchungen zum Hybridverfahren Elektrodialyse/
Nanofiltration - Kombinationsvarianten und Einsatzgebiete 270
- M. Noack, P. Kölsch, P. Toussaint, G. Georgi, J. Caro,
Berlin-Adlershof
Modifizierte Keramik-Membranen mit molekularen
Trenneigenschaften 272
- I. Voigt, G. Fischer, P. Puhlfürß, D. Seifert, Hermsdorf
Filtrationskeramik aus Titanoxid für die Mikro-, Ultra-
und Nanofiltration 273
- R. Günther, Hamburg-Harburg; G. Schembecker,
Dortmund; T. Melin, Aachen; S. Ripperger, Dresden
Die Membrane Toolbox als Meilenstein zur Integration von
Membrantrennverfahren in die Prozeßsynthese 274

Poster

- E.01 G. Laufenberg, Bonn
Selektivität und Stofftransport bei der Reversosmose
organisch-wässriger Mehrkomponentensysteme 275
- E.02 A. Karau, H. Beste, A. Preuß, S. Stockhammer,
W. Treffenfeldt, Hanau
Der Zeolith-Membranreaktor zur kontinuierlichen
Aufreinigung von Aminosäuregemischen aus der
Flüssigphase 276
- E.03 D. Van Gauwbergen, J. Baeyens, Heverlee/B
Macroscopic fluid flow conditions in spiral-wound and
plate-and-frame membranes 277
- E.04 B. Ditgens, G. Laufenberg, B. Kunz, Bonn
Gezielte Fraktionierung wässriger Realsysteme mittels
Reversosmose 278
- E.05 B. Keil, K. Ohlrogge, A. Alpers, Geesthacht
Modellierung von Membrantrennverfahren mit
Flowsheeting-Programmen 280
- E.06 P. Kölsch, M. Noack, G. Georgi, P. Toussaint, J. Caro,
Berlin-Adlershof
Molekularfiltration mit TEOS-funktionalisierten UF-
Membranen 281
- E.07 M. Wille, M. Bubolz, G. Langer, U. Werner, Dortmund
Effizienzsteigerung bei der Querstrommikrofiltration:
Experimentelle und Theoretische Untersuchungen 282
- E.08 A. Heintz, A. Groß, Rostock
Permeabilitätsabschätzung der Pervaporation von
aromatischen Schwersiedern aus Löslichkeits- und
Diffusionsmessungen in PEBA-Membranen 283
- E.09 S. Thate, G. Eigenberger, Stuttgart
Modellbildung und dynamische Simulation der
elektrochemischen Regeneration von Ionen-
austauscherharzen zur Reinstwassererzeugung 284
- E.10 J. Meier-Haack, D. Lehmann, S. Berwald, W. Lenk,
K. Lunkwitz, Dresden
Pervaporationsmembranen aus funktionalisierten
Polyamiden zur Trennung von Alkohol/Wasser-Gemischen 285

E.11	O. Stange, A. Wenzlaff, K. Ohlrogge, Geesthacht; D. Mewes, Hannover Dampfpermeation bei höherem Systemdruck	287
E.12	W. Albrecht, R. Hilke, A. Mieske, T. Weigel, D. Paul, Teltow Raumluftkonditionierung mittels Membranabsorption	288
E.13	T. Weigel, W. Albrecht, S. Otto, R. Hilke, D. Paul, Teltow Membranherstellung mit Mehrkomponenten- breitschlitzdüsen	289
E.14	R. Hilke, W. Albrecht, T. Weigel, D. Paul, Teltow; J. Hapke, Hamburg-Harburg Der Duofilter - On-line Fraktionierungen einfach gemacht	290
E.15	S. Witte, S. Neuhäuser, R. Günther, J. Hapke, Hamburg- Harburg Einbindung von Membrantrennverfahren bei der Aufarbeitung des Regenerates aus der Abluftreinigung	291
E.16	F. Beyer, Dortmund; R. Günther, H. Kadereith, J. Hapke, Hamburg-Harburg Wissensbasierte, datenbankunterstützte apparate- und verfahrenstechnische Auslegung von Anlagen zur Ultrafiltration	292
E.17	A. Bergfort, H. Brunner, Stuttgart Ermittlung spezifischer Phasengrenzflächen in Membrankontaktapparaten	293
E.18	S. Tudyka, N. Stroh, H. Brunner, F. Aldingert, Stuttgart; K. Pflanz, Wuppertal Poröse Systeme über das Sol-Gel Verfahren für die Nanofiltration	295
E.19	B. Walter, R. Naß, H. Schmidt, Saarbrücken Herstellung von keramischen Flachmembranen über eine Laminiertechnik	297
E.20	F. Lipnizki, R.W. Field, P. Ten, Bath/UK; S. Hausmanns, Bonn Process designs for novel pervaporation-based hybrid-processes to recover organic compounds from waste water	298

E.21	M. Hähnlein, K.-D. Vorlop, Braunschweig Einsatz und Rückhaltung von Pd-Kolloiden zur katalytischen Nitritreduktion in einem Hohlfasermembranreaktor	299
E.22	N. Martin, H. Brüscke, Neunkirchen Rückgewinnung und Entwässerung von Mutterlaugen durch Dämpfepermeation	300
E.23	C. Münch, Eschenbach i.d.Opf.; W. Rieß, G. Ziegler, Bayreuth Untersuchungen zum Einfluß elektrischer Felder bei der Cross-Flow-Filtration von keramischen Suspensionen	301
E.24	W. Kulcke, G. Brunner, Hamburg-Harburg Charakterisierung einer tubulären Mikrofiltrationsmembran mit Hilfe der Verweilzeitverteilung	302

Fachtreffen Vergasung und Verbrennung von Abfällen und fossilen Brennstoffen

Vorträge

F. Vollhardt, Oberhausen
Moderne Technologien für die Energieerzeugung aus
Abfällen und fossilen Brennstoffen 307

Y. Harada, Tokyo/J
The present and the future waste management in Japan 308

K. May, R. Ahrens-Bolzong, Offenbach
Verfahrenstechnische, konstruktive und werkstoff-
technische Aspekte des Schmelzbrennverfahrens 311

H.N. Werner, Ginsheim-Gustavsburg; H. Piechura,
Oberhausen
Sondermüllverbrennung im Drehrohrofen 315

U. Patze, H. Lorson, Würzburg
Nutzung von heizwertreichen Sonderbrennstoffen
in der Rostfeuerung 316

M. Beckmann, R. Scholz, Clausthal-Zellerfeld
Verbrennung und Vergasung von Rückständen in
Rostsystemen 318

C.M. Lorth, J.T. Bohlmann, R. Buchholz, Berlin
Thermochemische Umwandlung von Biomassenabfällen
in einem neuartigen Mikrowellen-Hochdruck-Reaktor 319

P. Adolphi, Greifswald
Neue Ansätze für emissionsarme Verbrennung von
Abfällen und fossilen Brennstoffen durch gezielte
Bindungsformenanalyse von flüchtigen Schadstoffen
im Brennstoff 320

M. Schütze, Frankfurt am Main
Neuere Entwicklungen zur Lösung der Korrosions-
probleme insbesondere unter reduzierenden
Atmosphären 321

H. Penttinghaus, Karlsruhe Rückstände aus der thermischen Abfallbehandlung: Abfall oder Rohstoff?	323
H. Behnsen, Kassel Die Möglichkeiten der untertägigen Beseitigung und Verwertung von Rückständen aus Verbrennungsanlagen in Salzbergwerken	325
T. Reichelt, C. Klaiber, H. Spliethoff, K.R.G. Hein, Stuttgart Untersuchungen zur Freisetzung von Alkalien aus festen, fossilen und biogenen Brennstoffen	328
J. Stickling, Paderborn; I. Stolzheise, Brilon- Messinghausen Entwicklung und Erprobung einer Brennerlanze für Schachttöfen der Kalkindustrie	330
M. Schingnitz, J. Görz, Freiberg Die Entwicklung thermodynamischer Gleichgewichte bei der Vergasung von Rest- und Abfallstoffen durch die Noell- Flugstromtechnologie	331

Fachtreffen Reaktionstechnik

Vorträge

Multifunktionale Reaktoren

- D. Agar, Dortmund
Multifunktionale Reaktoren - Ein integriertes Konzept für
die innovative und alltägliche Reaktionsführung 335
- J. Strube, M. Meurer, H. Schmidt-Traub, Dortmund;
M. Schulte, R. Ditz, Darmstadt
Nutzen und Grenzen von Chromatographischen Reaktoren
als integrierte Produktionsverfahren 338
- B. Ohlmeier, A. Górak, Essen; S. Meckl, Ludwigshafen
Reaktive Trennprozesse: Chemisorption von Kohlendioxid
und nitrosen Gasen 339
- A. Gorák, Essen; G. Schembecker, Dortmund
Ein integrierter Ansatz für die Synthese, das Design und
die Optimierung von Reaktivdestillationsprozessen 340
- S. Dubuis, R. Doepper, A. Renken, Lausanne/CH
Alkylation of biphenyl over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in gas phase with
methanol: An alternative route to 4,4'-dimethylbiphenyl 341

Integrierte Chemische Prozesse

- G. Emig, Erlangen
Integrierte Chemische Prozesse 342
- J. Frauhammer, G. Eigenberger, Stuttgart; L.v. Hippel,
D. Arntz, Hanau
Effektive Energieintegration bei endothermen Hoch-
temperaturprozessen mittels eines monolithischen
Gegenstromreaktors 343
- H.J. Zander, R. Dittmeyer, Erlangen; J. Wagenhuber,
München
Analyse dynamischer reaktionskinetischer Systeme mit
Neuronalen Netzen und hybriden Modellen 344

Überkritische Fluide

M. Buback, Göttingen Chemische Umsetzungen in überkritischen Fluiden	346
P. Krammer, S. Mittelstädt, H. Vogel, Darmstadt Untersuchungen zum Synthesepotential in überkritischem Wasser	348
B. Misch, G. Brunner, Hamburg-Harburg Hydrolytische Reaktionen in überkritischem Wasser zum Schadstoffabbau	349
B. Michelfelder, W. Eckl, N. Eisenreich, U. Heiberger, T. Hirth, M. Weindel, Pfinztal Simulation hydrothormaler Diffusionsflammen zur Auslegung einer Hochdruckbrennkammer	350
A. Kruse, H. Ederer, C. Mas, H. Schmieder, Karlsruhe Vergleichende Experimente zur Hochdruckverbrennung in überkritischem Wasser und Kohlendioxid	351

Poster

- | | | |
|------|---|-----|
| G.01 | X. Marcarian, A. Maurer, T.Hofe, A.H.E. Müller, Mainz
Entwicklung eines kontinuierlichen Strömungsrohr-
Reaktors im Labormaßstab | 352 |
| G.02 | R. Dittmeyer, H.J. Zander, Erlangen;
J. Wagenhuber, München
Modellierung von Batch-Prozessen - Vergleich
klassischer, neuronaler und hybrider Modelle am
Beispiel der Ethoxylierung von Dodecanol | 353 |
| G.03 | J. Wagenhuber, J. Horn, München; H.J. Zander, Erlangen
Datengetriebene und hybride Modellierung und deren
Anwendung zur Regelung chemischer Prozesse | 355 |
| G.05 | C. Kaul, H. Vogel, Darmstadt
Verhalten von katalytisch aktiven Metallen gegenüber
überkritischen wäßrigen Lösungen | 357 |
| G.06 | M. Niehaus, U.Teipel, H. Krause, Pfinztal;
W. Weisweiler, Karlsruhe
Mikroverkapselung von Partikeln in einer Wirbelschicht
unter Anwendung überkritischer Fluide | 358 |
| G.07 | T. Hartmann, E. Schwabe, M. Tservistas, A. Pahl,
T. Scheper, Hannover
Enantioselektive enzymatische Hydrolyse von 3-
Hydroxysäureester im Zwei-Phasen-System Wasser /
überkritisches Kohlendioxid | 359 |
| G.08 | O. Muth, G. Mohr, T. Hirth, Pfinztal; H. Vogel, Darmstadt
Quellung, Imprägnierung und Modifizierung von Polymeren
in überkritischem Kohlendioxid | 360 |
| G.09 | K. Liu, G. Brunner, Hamburg-Harburg
Hydrolyse von Biopolymeren in Wasser und Kohlendioxid | 362 |
| G.10 | A. Overmeyer, G. Brunner, Hamburg-Harburg
Enzymreaktionen in überkritischem Kohlendioxid | 363 |
| G.11 | K. Joeris, T. Scheper, Hannover
Untersuchung von Stofftransportprozessen über fluide
Phasengrenzen durch ortsaufgelöste, laserinduzierte
Fluoreszenz | 364 |
| G.12 | A. Grahn, Dresden
Strömungsinstabilitäten bei chemischen Reaktionen an
fluiden Phasengrenzen | 365 |

G.13	D. Schmitz, D. Mewes, Hannover Tomographische Messung der lokalen Phasenanteile in Blasensäulen	368
G.14	S. Heinrich, L. Mörl, Magdeburg Wärme- und Stoffübergang in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten	369
G.15	C. Schneider, Dresden Zweiphasenströmung und Schaumbildung in Membranelektrolysezellen	370
G.16	T. Hülsmann, R. Lange, R. Adler, Halle Messungen zur Rotationssymmetrie in gasdurch- strömten Hohlstrang-Katalysatorschüttungen eines Kombinationsreaktors	372
G.17	G. Reisener, B. Rennert, R. Adler, Halle Ermittlung fluiddynamischer Kenngrößen aus Verweilzeituntersuchungen am Differential-Kreislauf- Reaktor	373
G.18	V. Hessel, W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Haverkamp, H. Löwe, T. Richter, Mainz Gas/Flüssig-Kontaktierung in Mikroreaktoren: Hexagon- Strömung	374
G.19	T. Richter, W. Ehrfeld, K. Gebauer, K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, A. Wolf, Mainz Mikroreaktionssysteme aus metallischen Materialien	375

Fachtreffen Innovative Trenntechnik: Zeolithe

Vorträge

Zeolithe und mesoporöse Materialien

D. Bathen, H. Schmidt-Traub, Dortmund Einsatzmöglichkeiten und -grenzen der Regeneration beladener Adsorbentien durch Mikrowellenenergie	379
H. Ilmer, E. Buß, Leipzig Adsorptionsgleichgewichte von Gasgemischen an MFI-Typ-Molekularsieben	381
A. Seidel-Morgenstern, Magdeburg; C. Heuer, Basel/CH; H. Kniep, Frankfurt am Main Konsequenzen von Wendepunkten im Verlauf der Isothermen für die Auslegung und Optimierung von Adsorptionsprozessen	382
K. Ciahotný, R. Steiner, K. Wecker, Erlangen Adsorptive Trennung sauerstoffhaltiger Gasgemische an einem Naturzeolith	383
J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, Berlin-Adlershof Zeolithmembranen - Stand und Perspektive	384
R. Rautenbach, T. Melin, U. Hömmerich, S. Sommer, Aachen Pervaporation und Dampfpermeation mit Zeolith- membranen zur Leistungssteigerung technischer Prozesse	385
T. Boger, A. Salden, J. Unger, G. Eigenberger, Stuttgart Adsorptionsverfahren mit zeolithischen Adsorbentien	386
C. Buttersack, I. Fornefett, K. Buchholz, Braunschweig Kohlenhydrate als (reaktive) Gastmoleküle in Zeolithen	388
C.E. Krist-Spit, P.J.T. Bussmann, Apeldoorn/NL Zeolites dry and roast food products	389
W. Treffenfeldt, S. Stockhammer, Hanau Der Einsatz von Zeolithen in der Aufarbeitung biotechnologischer Produkte	390

I. GVC Vortragsreihe Kristallisation / Fällung / Flockung / Fest-Flüssig-Trennung

Vorträge

Kristallisation und Fällung

R. Lacmann, A. Herden, C. Mayer, Braunschweig Die Kinetik der Kristallkeimbildung und der Kristallisation	395
P. Erk, M. Rauls, Ludwigshafen Crystal Design - Ein Werkzeug zur Steuerung von Kristallisationen auf molekularer Basis	397
A. Mersmann, München Auslegung und Betrieb von Lösungskristallisatoren	398
J. Ulrich, Bremen Schmelzkristallisation - Apparate und Prozesse	399
M. Kind, D. Franke, W. Gösele, Ludwigshafen Feststoffbildung durch Fällung - Stand des Wissens und aktuelle Trends	400
I. Nicolaou, S. Heffels, Frankfurt am Main Produktionsintegrierter Umweltschutz und Verbesserung der Produktqualität durch Optimierung der Kristallisation und Fest-Flüssig-Trennung	401

Flockung und Fest-Flüssig-Trennung

M. Schäfer, W. Gösele, Ludwigshafen Grenzflächeneffekte und Filtrierbarkeit	403
U. Fischer, J. Reuter, Krefeld Synthetische organische Flockungsmittel - Stand der Kenntnisse - offene Fragen	404
S. Ripperger, Dresden Filtration schwer filtrierbarer Suspensionen - Methoden und Entwicklungen	406
R. Bott, T. Langeloh, Karlsruhe Filtration, Waschung und Entfeuchtung von Fällungssuspensionen	407

Poster

Kristallisation und Fällung

- | | | |
|------|--|-----|
| I.01 | A. Herden, C. Mayer, R. Lacmann, Braunschweig
Studien zur größenabhängigen Keimbildung mit Hilfe
der asymmetrischen Kristallisation | 408 |
| I.02 | H. Schubert, A. Mersmann, München
Was man bei der Auslegung von Fällungskristallisatoren
mit Hilfe von theoretisch abgeleiteten Keimbildungs-
kinetiken beachten sollte | 409 |
| I.03 | H. Kröber, U. Teipel, Pfinztal
Untersuchungen zum Einfluß von Ultraschall auf die
Keimbildung | 410 |
| I.04 | A. Eble, A. Mersmann, München
Die Änderung der Keimbildungsrate während der
Fällungskristallisation elektrolytischer Systeme durch
Variation der Grenzflächenspannung | 412 |
| I.05 | M. Mattos, J. Ulrich, Bremen
Der Kristallhabitus unter Additiveeinfluß: Methyl- und
Ethylparaben als Beispiel | 413 |
| I.06 | S. Peters-Erjawetz, H.C. Bülau, J. Ulrich, Bremen
Stofftrennung durch Suspensionskristallisation unter
Verwendung artfremder, inerter Partikel | 414 |
| I.07 | K. Bartosch, A. Mersmann, München
Ein kontinuierliches Schmelzkristallisationsverfahren:
Suspensionskristallisation mit direkter Kühlung | 415 |
| I.08 | M. Kühberger, A. Mersmann, München
Geimpfte und ungeimpfte Batch-Kühlungs-
kristallisationsversuche - Einführung einer
Regelungsstrategie zur Übersättigungskontrolle | 416 |
| I.09 | H. Schubert, A. Mersmann, München
Verkrustungsprobleme in industriellen Kristallisatoren -
ein Verfahren zur automatischen Abreinigung der
gefährdeten Bereiche | 417 |
| I.10 | H. Tiedemann, L. Brendler, Halle
Ausquetschen der Primärkristallschicht bei der
Schmelzkristallisation | 418 |

I.11	S. Nordhoff, J. Ulrich, Bremen Charakterisierung fester Phasen bei der Dehydratisierung von Hydraten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln	419
I.12	Xinguo Hong, Marburg; K. Lu, Beijing/PRC Einfluß der Schmelzglühzeit auf das Kristallwachstum aus oxydischen Schmelzen	420
I.13	A. Schroeder, H. Horn, H.J. Pieper, Hohenheim Honig: Einfluß der Kristallisation auf das Verderbnis risiko durch osmophile Hefen	421
I.14	C. Heyer, C. Fuchs, A. Mersmann, München Einfluß hydrodynamischer und physikochemischer Parameter auf das Agglomerationsverhalten von Kristallisationsprodukten	422
I.15	U. Teipel, U. Förter-Barth, H. Krause, Pfinztal Herstellung von Partikeln durch Kristallisation unter Anwendung komprimierter Gase	423

Flockung und Fest-Flüssig-Trennung

I.21	R. Zimehl, Kiel Chemische Einflüsse auf die Stabilität von gemischten Kolloiden	424
I.22	G. Petzold, A. Nebel, H.-M. Buchhammer, K. Lunkwitz, Dresden Flockung mit Zweikomponentensystemen	425
I.23	S. Liers, J. Baeyens, Heverlee/B Scaling-up dissolved air flotation treatment of wastewater	426
I.24	Quian Zhu, W. Stahl, Karlsruhe Verfahrensvergleich zwischen dem Hyperkonzentrator und anderen Verfahren	428
I.25	D. Blecher, Pfeifer & Langen, Kalkar; Y. Hua, C. Buttersack, Braunschweig Optimierung des Druckaufbaus bei der Mechanischen Entwässerung	436
I.26	S. Berger, C. Bergins, K. Strauß, Dortmund Mechanisch/Thermische Entwässerung von feuchten Schüttgütern und Schlämmen- ein neues Verfahren zur Fest-Flüssig-Trennung	437

I.27 D. Lerche, D. Frömer, O. Kießlich, T. Sobisch,
C. Lehnberger, Berlin
Automatisches Meßsystem - LUMiFUGE - für die
Charakterisierung des Separationsverhaltens disperser
Systeme

438

Sonderveranstaltung Patente

Patente an Hochschulen: Forscherlust oder Überlebenszwang?

W. Dost, München Patente an Hochschulen - Forscherlust oder Anmeldungszwang?	443
B.M. Lippert, Bonn Zum Patentwesen an den Hochschulen	446
I. Böhringer, Bonn Patentierung und Verwertung von Forschungs- ergebnissen im Rahmen der BMBF-Förderung	447
H.B. Cohausz, Düsseldorf Der härtere Wettbewerb erfordert eine neue Patentpolitik	450

Autorenverzeichnis	455-468
---------------------------	----------------

Fachtreffen Umwelttechnik



Untersuchungen und Modellbildung zum Bildungs-, Wachstums- und Abscheideverhalten von sphärischen und faserförmigen Aerosolen im sub- und submikronen Größenbereich in verfahrenstechnischen Prozessen durch heterogene Nukleation, heterogene multikomponenten Kondensation

S. Haep, K.G. Schmidt

Fachgebiet Verfahrenstechnik/Umwelttechnik, Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg, 47048 Duisburg
Institut für Umwelttechnologie und Umweltanalytik e.V., 47229 Duisburg

Motivation

Die Abscheidung von Partikeln bzw. Aerosolen im submikronen Größenbereich ($0,02-1\ \mu\text{m}$) aus strömenden oder nichtströmenden Gasen bereitet trotz Einsatz hochentwickelter Trennverfahren Probleme, da zur Steigerung der Abscheideeffizienz für Partikel $< 1\ \mu\text{m}$ der verfahrenstechnische und energetische Aufwand (z.B. zum Ausgleich auftretender Strömungswiderstände, Ionisierung, etc.) überproportional ansteigt. Aerosole im o.a. Größenbereich besitzen eine sehr geringe Masse und Volumen, sie können somit auch stark gekrümmten Strömungsbahnen folgen, sie erfahren im Vergleich zu größeren Partikeln auch durch Induktion starker äußerer Kräfte eine geringere Ablenkung. Dies hat oftmals eine signifikante Passage zur Folge, obwohl die Staubfracht bis auf wenige mg/m^3 reduziert werden kann. Die im Gasstrom verbleibenden Partikel sind jedoch sehr klein und liegen in hoher Anzahl-dichte vor.

Die Gefahr dieser Aerosole geht dabei von ihrer Geometrie und Konsistenz aus. Signifikante Beispiele sind faserförmige Partikel wie Asbestfasern, die tief in die Lunge und das Lungengewebe des menschlichen Organismus eindringen können und dort nicht zuletzt durch ihre hohe Biobeständigkeit Asbestose oder gar Krebs verursachen können. Weiteres Beispiel ist das Verhalten von Partikeln in verfahrenstechnischen Prozessen. In Naßwäschern und in vorgeschalteten Quenchstufen können Partikel unter bestimmten Randbedingungen als Kondensationskeime für Wasserdampf und anderen kondensierfähigen Substanzen wie z.B. HCl , SO_2 , etc. dienen. Sie erfüllen somit eine "Carrier"-Funktion für Schadstoffe. Wachsen die vorhandenen oder durch ein reales Phasengleichgewicht mit ausgeprägten Dampfdruckminimum gebildeten Aerosole im Wäscher nur um Bruchteile von μm auf, verbleiben sie in hoher Anzahl-dichte im submikronen Größenbereich. Durch eine anteilmäßige Passage kann der Abscheidegrad für gasförmige Schadstoffe dieser Filterstufen somit signifikant herabgesetzt werden. Die Effizienz des Wäschers wird somit nicht mehr ausschließlich durch den Absorptionsprozeß zwischen der Waschlösung und der Gasphase, sondern auch von der Schadstofffracht der Aerosolpassage bestimmt.

Die Aerosole bzw. die Schadstoffe werden innerhalb der Abgasreinigungsanlage verschleppt. Dies kann zu nicht eingehaltenen Spezifikationen, zu Ablagerungsproblemen, zu Korrosionserscheinungen, zu Katalysatorschäden und darüber hinaus bei Anlagen mit selektiven Abscheidern im Rahmen der Weiterverarbeitung der abgeschiedenen Stoffe Probleme bereiten. Folgt keine weitere Abscheidestufe, ist eine Emission nicht auszuschließen.

Dieser Problemkreis ist bei Apparatebauern und Anlagenherstellern bekannt. Sie begegnen ihm, je nachdem, ob bei dem jeweiligen Verfahren die Partikelabscheidung die primäre oder sekundäre Aufgabenstellung ist, durch aufwendige, energieintensive sowie insbesondere z.T. auch überdimensionierte Abscheideverfahren, um Risiken zu mindern und Gewährleistungsansprüchen vorzubeugen. Dies führt zu



erhöhten Investitions- und Betriebskosten, die heute stärker als je zuvor Angelpunkte des wirtschaftlichen Betriebs darstellen.

Im Mittelpunkt des wiss. Interesses dieser Arbeit steht daher die Untersuchung des komplexen Zusammenwirkens der Phasen bei Kondensationsvorgängen in Aerosolsystemen sowohl als Grundlage für ein "primäres" Abscheideverfahren für Partikeln beliebiger Geometrie, wie z.B. Asbestfasern, als auch für die Optimierung von Absorptionsprozessen, wo die Partikelabscheidung als "sekundärer" Effekt nicht vorrangig im Mittelpunkt des Verfahrens steht. .

Die Veränderung der Phasen durch Kondensieren und Verdampfen der im Gasstrom vorhandenen Substanzen bzw. in Prozeßabgasen auch Schadstoffe auf die "Carrier"-Partikel wird dabei unmittelbar von den Betriebs- und Prozeßgasparametern wie den einzelnen Partialdrücken, der Temperatur sowie den verfahrensspezifischen Prozeßcharakteristika und den damit verbundenen Strömungsführungen beeinflusst.

Zur Untersuchung der Abscheidbarkeit von submikronen sphärischen und faserförmigen Partikeln durch Kondensationseffekte werden daher detaillierte Berechnungen zum Stoff- und Wärmetransport der beteiligten kondensierbaren Gase auf ein Partikel sphärischer und vorzugsweise ellipsoider Geometrie sowie zur Wachstums- kinetik durchgeführt.

Die Schwerpunkte der Arbeit liegen:

in der Modellbildung:

- zur Benetzung eines sphärischen und zylindrischen Partikels (heterogene Nukleation),
- zur Beschreibung des Stoff- und Wärmetransports für sphärische und ellipsoide Partikel, (heterogene Kondensation/Verdampfung eines Multikomponenten-Gemisches),

in der Entwicklung eines Simulationsprogramms auf Basis der Modellbildung, welches:

- (die Betrachtung der Veränderung der Partikelanzahlgrößenverteilung innerhalb eines Prozesses durch),
- Einbeziehen der charakteristischen Partialdruckprofile und Temperatur- sowie Druckgradienten innerhalb eines Prozesses (Naßwäsche, Quench, etc.) erlaubt,

sowie im Rahmen eines anstehenden Forschungsprojektes:

- in der Durchführung von Experimenten zur Überprüfung der Modellrechnungen.

Lösungsansätze und Ergebnisse

Ausgehend von einem festen, unlöslichen Keim als Nukleus für das Partikelwachstum muß, bevor man das Wachstum durch das Aufkondensieren einer metastabilen Gaskomponente (z.B. H_2O) beschreiben kann, eine mehr oder minder vollständige Benetzung des Partikels stattgefunden haben.

Dieser Vorgang des Bildens einer embryonalen, gleichzeitig stabilen Kappe aus Kondensat setzt eine kritische Übersättigung der Gasphase mit einer kondensierfähigen Phase voraus. Im Unterschied zur homogenen Nukleation, wo sich die neue Phase: die Embryonen bzw. die stabilen Molekülcluster aufgrund von Temperatur- und Dichtefluktuationen aus der metastable "Mutterphase" dem Dampf ohne fremde Grenzflächen bilden, geht man bei der heterogenen Nukleation davon aus, daß sich fremde Grenzflächen in der Gasphase befinden. Der Einfluß des Oberflächenmate-

rials, der -beschaffenheit und der Geometrie auf die Nukleation wird durch den sogenannten Kontaktwinkel berücksichtigt. Die Geometrie der Grenzfläche hat zudem signifikanten Einfluß auf die Oberfläche des Embryos.

Aufbauend auf einer thermodynamischen Bilanzierung des Systems Oberfläche, Embryo und Gasraum [3] kann die kritische Übersättigung der Gasphase über einer planaren, sphärischen und zylindrischen Oberfläche in Abhängigkeit verschiedener Parameter (Temperatur, Kontaktwinkel, Radius, etc.) berechnet werden (siehe Abb.: 1,4). Sind genügend Kappen auf der Oberfläche vorhanden, brechen die Phasengrenzen auf und die flüssigen Miniröpfchen koaleszieren. Der Nukleus wird vollständig mit einem Kondensatfilm überzogen (siehe Abb.: 3,5).

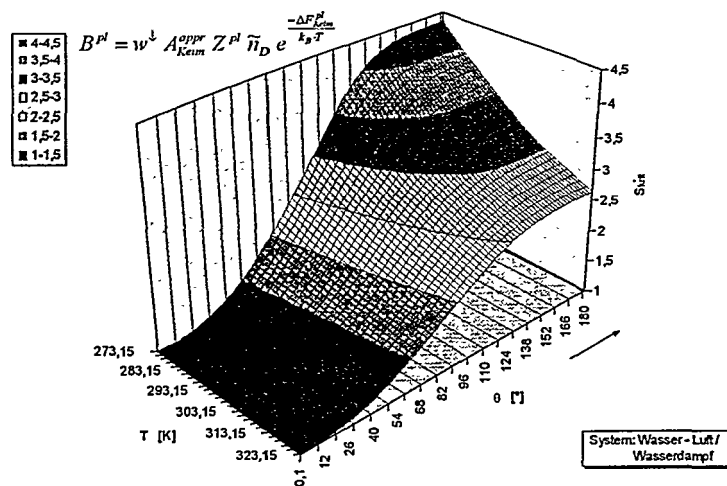


Abb. 1: Kritische Sättigung für den Fall der het. Nukleation auf planarer Oberfläche als Funktion des Kontaktwinkels θ [°] und der Temperatur T [K]

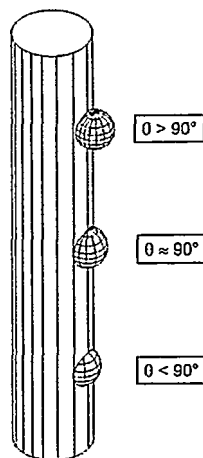


Abb.: 2: Kappenbildung auf einem zylindrischen Partikel



Abb. 3: Umhüllung des zylindrischen "Nukleus" mit einer Kondensatphase

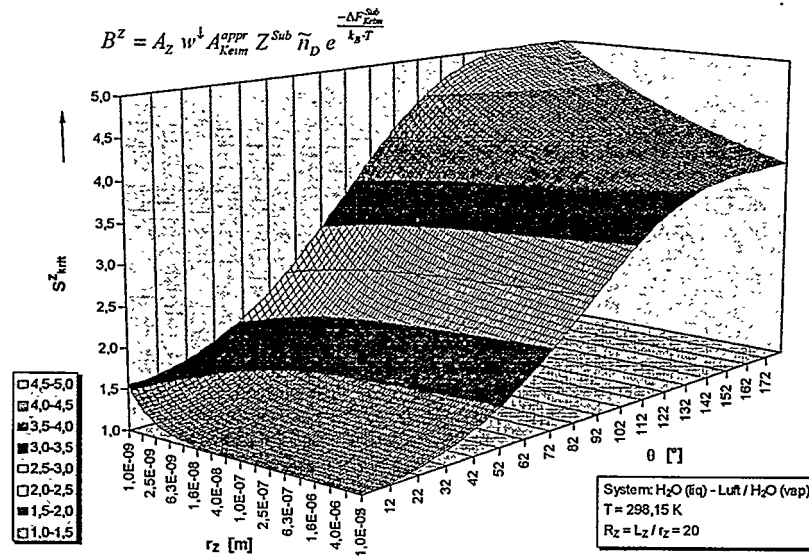


Abb. 4: Kritische Sättigungsrate für den Fall einer heterogenen Nukleation auf einem Zylinder als Funktion des Kontaktwinkels und des Zylinderradius

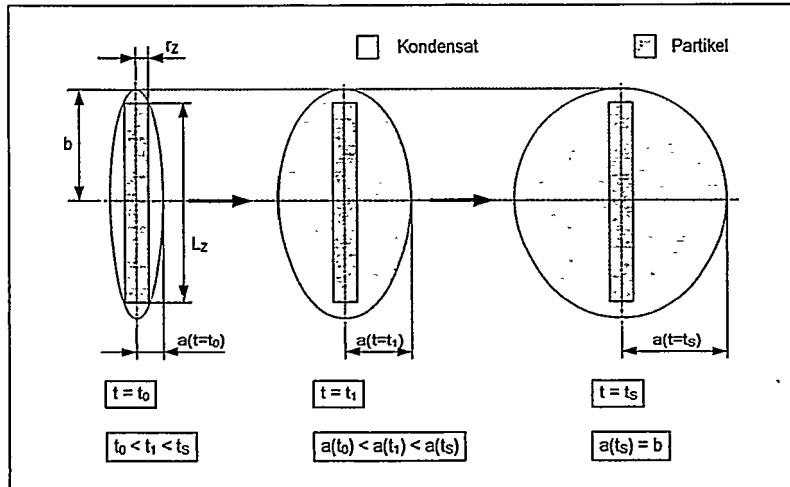


Abb. 5: Wachstum des benetzten Partikels in Richtung der kurzen Halbachse

Hat sich ein vollständiger Kondensatfilm über dem Nukleus gebildet, kann das Partikel durch heterogene Kondensation weiter aufwachsen. Das eigentliche Wachsen durch Kondensation wie auch das Schrumpfen durch Verdampfung kann durch die Gleichung nach Friedlander [4] beschrieben werden (siehe Gl. 1). Für ellipsoide Partikel ist jedoch eine Modifikation notwendig (siehe Gl. 2).

$$\frac{dr_o}{dt} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r_o^2} \cdot \varphi_{0,S}^{Loy}(r_o) \cdot V_{MolD(f)}$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{3}{8 \cdot \pi \cdot a \cdot b} \cdot \varphi_{0,faq}^{Loy}(a) \cdot V_{MolD(f)}$$

Zur Lösung dieser Gleichung wird der interpolierte Dampfmolekülfluß benötigt, welcher über die in den verschiedenen Knudsenbereichen gültigen Wärme- und Stofftransportgesetze und einem geeigneten Interpolationsverfahren abzuleiten ist.

Ein Sonderfall der Simulation ist der Übergang von einem ellipsoiden Partikel in eine sphärische Form durch kondensationsbedingtes Wachstum. Hierbei wurde die Annahme getroffen, daß das Partikel nur in Richtung seiner äquatorialen Halbachse (a) wächst (siehe Abb. 5). Die Simulation zeigt, daß der Geometrie-Wechsel nur wenige Millisekunden dauert (siehe Abb. 9). Das faserförmige Partikel ist nun vollständig im Flüssigkeitstropfen eingebettet. Zur Beschreibung dieses geometrischen Übergangs, welcher Gültigkeit für sämtliche Partikelgrößen- und somit Knudsenzahlbereiche aufweisen muß, ist die für sphärische Partikel gültige Interpolationsformel von Loyalka modifiziert worden. Diese Modifikation führt eine neu definierte Knudsenzahl ein, die sogenannte flußäquivalente Knudsenzahl, die die Geometrie des Partikels berücksichtigt.

$$Kn_{faq}^{Loy} = \frac{l_D^{Loy}}{r_{faq}}$$

Der hier definierte flußäquivalente Radius beschreibt den Radius eines sphärischen Partikels mit einem identischen Dampfmolekülfluß wie das betrachtete ellipsoide Partikel. Hierzu wird der Dampfmolekülfluß des sphärischen Partikels mit dem des Ellipsoiden nach Sherman gleichgesetzt.

$$\varphi_{0,faq}^{Sher} = \frac{\varphi_{FM,faq}}{1 + \frac{\varphi_{FM,faq}}{\varphi_{K,faq}}} = \varphi_{0,E}^{Sher}$$

Nach Auflösen erhalten wir:

$$r_{faq} = \frac{\varphi_{0,E}^{Sher}}{8 \cdot \pi \cdot D_{D,G} \cdot (n_{D,\infty} - \bar{n}_{D,O,E})} + \sqrt{\left(\frac{\varphi_{0,E}^{Sher}}{8 \cdot \pi \cdot D_{D,G} \cdot (n_{D,\infty} - \bar{n}_{D,O,E})} \right)^2 + \frac{\varphi_{0,E}^{Sher}}{\pi \cdot \bar{v}_D \cdot (n_{D,\infty} - \bar{n}_{D,O,E})}}$$

und die flußäquivalente Knudsenzahl kann berechnet werden. Die modifizierte Gleichung für den Dampfmolekülfluß, gültig für alle Knudsenzahlen, lautet:

$$\varphi_{0,faq}^{Loy} = \varphi_{K,faq} \cdot \left(1 + Kn_{faq}^{Loy} \cdot \frac{\frac{4}{3} \cdot \frac{\varphi_{K,faq}}{\varphi_{FM,faq}} + \delta}{\frac{4}{3} \cdot Kn_{faq}^{Loy} + 1} \right)^{-1}$$

Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 6 dargestellt.

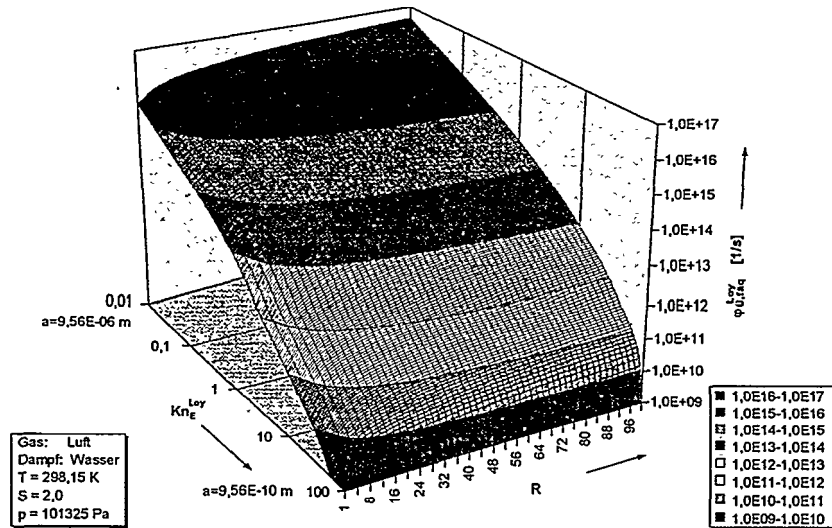


Abb. 6: Äquivalenter Dampfmolekülfluß auf einen gesteckten Ellipsoiden als Funktion der Knudsen-Zahl und des Halb-Achsen-Verhältnisses

Darüber hinaus verlangt die exakte Berechnung der mittleren Dampfmolekülkonzentration über der elliptischen Partikeloberfläche entgegen der sphärischen die Berücksichtigung der nicht konstanten Krümmung dieser Geometrie (siehe Abb.7). Es ist hierzu notwendig, einen krümmungsäquivalenten Radius einzuführen. Dieser leitet sich aus dem Reziprok der durchschnittlichen mittleren Krümmung ab (siehe die folgenden Gleichungen). In Abb. 7 ist die mittlere Krümmung eines gestreckten Ellipsoiden als Funktion der Position (ellipsoide Koordinate) und des Halb-Achsen-Verhältnisses aufgetragen.

$$\bar{H} = \frac{1}{A_E} \int_{A_E} \frac{b \cdot (a^2 + b^2 + \zeta^2 \cdot (a^2 - b^2))}{2 \cdot a \cdot (b^2 + \zeta^2 \cdot (a^2 - b^2))^{\frac{3}{2}}} dA$$

$$r_{\text{eq}} = \frac{a \cdot \left[a + \frac{b^2}{\sqrt{b^2 - a^2}} \cdot \arcsin \left(\frac{\sqrt{b^2 - a^2}}{b} \right) \right]}{b + \frac{a^2}{\sqrt{b^2 - a^2}} \cdot \operatorname{arctanh} \left(\frac{\sqrt{b^2 - a^2}}{b} \right)}$$

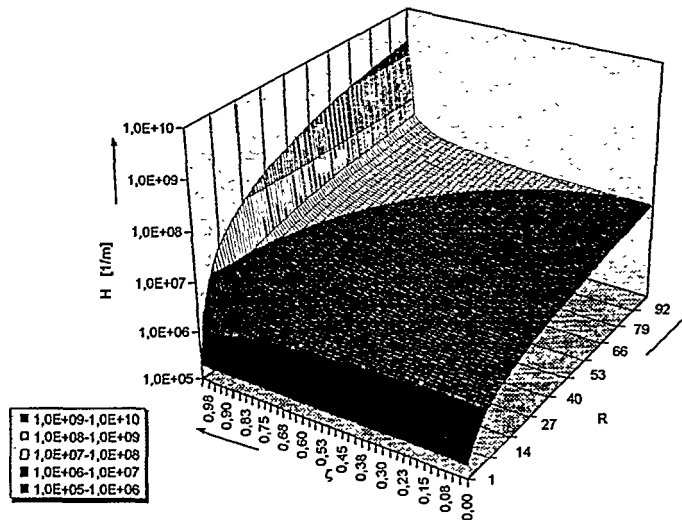


Abb. 7: Mittlere Krümmung eines gestreckten Ellipsoiden als Funktion der Position (ellipsoide Koordinate) und des Halb-Achsen-Verhältnisses

Die mittlere Dampfmolekülkonzentration auf der Oberfläche des Ellipsoiden bestimmt sich anhand der modifizierten Kelvingleichung folglich zu:

$$\bar{n}_{D,OE} = \frac{p_{D,Sat} \cdot N_A}{R_G \cdot T} \cdot e^{\frac{2\gamma_{D(1)C} \cdot M_D}{p_{D(1)C} \cdot R_G \cdot T_{D(1)C}}}$$

Beispielhafte Ergebnisse der Berechnungen werden in den folgenden Abbildungen vorgestellt.

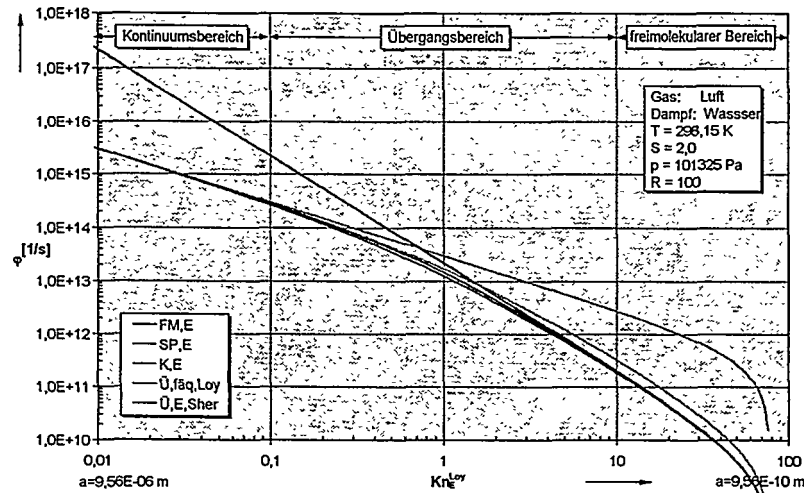


Abb. 8: Berechnungen des Dampfmolekülflusses auf gestreckte Ellipsen

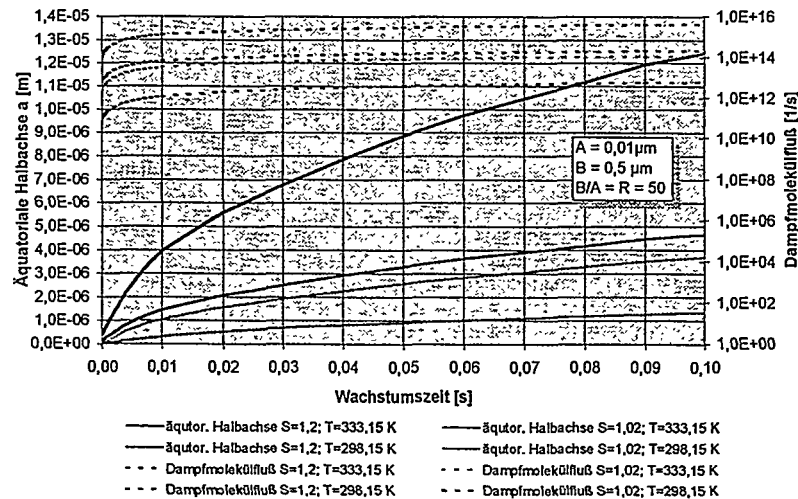


Abb. 9: Berechnungen des Dampfmolekülflusses und des resultierenden Aerosolwachstums für verschiedene Sättigungsraten und Temperaturen

Literatur

- [1] Loyalka, S. K., Griffin, J. L., Condensation on Nonspherical Aerosol Particles: Numerical Solutions in the Continuum Regime, Nuclear Science and Engineering, Nr. 114 (1993), pp. 135-140
- [2] Williams, M. M. R., Neutron Diffusion in Spheroidal, Bispherical, and Toroidal Systems, Nuclear Science and Engineering, Nr. 94 (1986), pp. 251-263
- [3] Pruppacher, H. R., Klett, J. D., Microphysics of Clouds and Precipitation, Reidel Publ. (1980)
- [4] Friedlander, S. K., Smoke, Dust and Haze, New York: John Wiley & Sons (1977)

Zum Immobilisierungsverhalten von Hg-Spezies an wirbelnden HOK-Teilchen bei der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen

Günter Ewert, Thies Paulsen, Inge Melenk

Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie
Fachinstitut für Angewandte Analytik und Umweltchemie
Hessische Str. 1-2

10115 Berlin



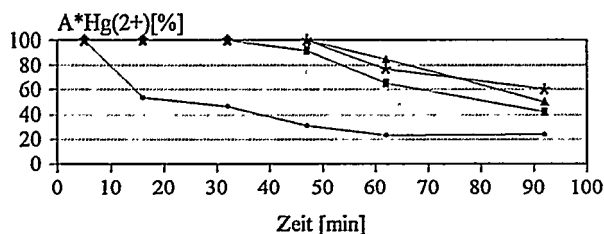
DE012178941

Bei thermischen Abfallbehandlungsanlagen werden aufgrund der herrschenden Temperaturen die sauren Rauchgase neben einer Vielzahl vorwiegend chlorierter Kohlenwasserstoffe insbesondere auch mit Schwermetallkomponenten verunreinigt, wobei Quecksilber mit seiner großen Flüchtigkeit in Verbindung mit seinem hohen ökotoxikologischen Potential als besonders kritisch anzusehen ist.

Da die für Quecksilber in der 17. BImSchV. gesetzlich festgelegte Emissionsgrenzkonzentration von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Abgas derzeit sowohl durch klassische Naßwäschen, Sprühsorptionsverfahren als auch durch Trockenfilterverfahren bei Rauchgasreinigungsprozessen nicht immer einzuhalten ist, sind grundlegende Untersuchungen zur adsorptiven Entfernung entsprechender Hg-Spezies aus Modellrauchgasen in einer vorteilhaftesten zirkulierenden Wirbelschicht - quasi simultan mit SO_2 , HCl und typischen chlorierten KW in einer Hauptsenke an wirbelnden HOK/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Teilchen durchgeführt worden. Als Zielstellung wurde eine systemspezifische optimale Rauchgasreinigung angestrebt. Neben der Klärung des dynamischen Verhaltens von metallischem und ionischem Quecksilber im heißen und sauren Rauchgas standen hauptsächlich Untersuchungen zur Quantifizierung der Stoffübergangsprozesse Gas/Feststoff bzw. zur Adsorptionskinetik von $\text{Hg}(\text{o})$, $\text{Hg}(+)$ und $\text{Hg}(2+)$ an wirbelnden HOK/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Teilchen im Mittelpunkt der Arbeit. Grundlegende Hg-Speziationsanalysen über GC, MS und AAS, Aufklärung der Gleichgewichtsverteilung - Rauchgas/HOK-Oberfläche und Bestimmung von Hg-Immobilisierungsgraden wurden in Abhängigkeit von realen Bedingungen, wie Temperaturfeld, Hg-Rauchgasgehalte, HOK-Anteil im Wirbelgut und insbesondere unter Einfluß von SO_2 , HCl bzw. ausgewählter chlorierter/nichtchlorierter Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Monochlorbenzol und Toluol aber auch 1-Chlorbutan/ 1-Chlornaphthalin durchgeführt.

Hierbei konnte beispielsweise gezeigt werden, daß die ansonsten bei Anwesenheit saurer Gaskomponenten vorwiegend über Chemiesorptionsprozesse an der Kokssoberfläche begünstigte Hg-Abscheidung im Wirbelschichtsystem wenig zum Tragen kommt, wie auch eine Temperatur- bzw. Konzentrationsveränderung. Als Ursache dafür scheinen die in der zirkulierenden Wirbelschicht realisierten kurzen Kontaktzeiten zwischen Schadgas und HOK-Teilchen von $< 1\text{s}$ und die damit notwendigerweise unvollständige Einstellung des temperatur- und konzentrationsabhängigen Hg-Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts an der Kokssoberfläche zu sein. Dementgegen zeigten jedoch überraschenderweise Zusätze von o.g. „organischen Leitschadstoffen“ bis Konzentrationen von $500 \text{ mg}/\text{m}^3$ Rauchgas eine signifikante Begünstigung der Hg-Adsorption an HOK-Oberflächen mit Adsorptionsgraden von 100% über lange Immobilisierungszeiten in der ZWS (s. Abb.1). Es wurden hierbei Beladungskonzentrationen des Kokes bis zu $300 \mu\text{g Hg}(2+)/\text{g HOK}$ erhalten. Als

Konkurrenzadsorptionsvorgang zur Quecksilberadsorption wären eigentlich erniedrigte Hg(2+)-Adsorptionsgrade zu erwarten gewesen.



→ a - $c_{\text{Hg}^{2+}} = 800 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $c_{\text{HCl}} = 3900 \text{ mg}/\text{m}^3$ / $c_{\text{SO}_2} = 2500 \text{ mg}/\text{m}^3$

→ b Chlorbenzol

→ c Toluol

→ d Toluol u. Chlorbenzol

Abb.1 Hg(2+) - Adsorption an HOK unter Einfluß von Monochlorbenzol/Toluol - Dampf mit $c = 300 \text{ mg KW}/\text{m}^3$ Rauchgas bei $T = 420\text{K}$ im sauren Milieu

Mögliche Ursachen für die effizientere Abscheidung insbesondere von HgCl_2 an HOK bei zugesetzten chlorierten bzw. nicht chlorierten Kohlenwasserstoffen sind dabei:

-verbesserte Löslichkeit des HgCl_2 in der auf der Koksoberfläche sich gebildeten Lösungsmittelschicht(-en)

-Konvertierung von HgCl_2 zum weniger flüchtigen Hg_2Cl_2 durch Reduktionswirkung der zugesetzten KW im Reaktionssystem

-Bildung von noch zu identifizierenden quecksilberorganischen Verbindungen, beispielsweise über Methylierungsreaktion von Hg im Temperaturfeld.

Hinsichtlich einer Effektivitätserhöhung bei der simultanen Reinigung saurer, KW- und Hg-haltiger Rauchgase im Sinne einer Leistungssteigerung entsprechender Rauchgasreinigungsanlagen sind somit systemgünstige Abscheidebedingungen angebar.

Membrane gas absorption for recovery of mercury from off-gases

P.H.M. Feron, A.E. Jansen, R. van der Vaart, R. Klaassen
TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation
P.O. Box 342, 7300 AH Apeldoorn, The Netherlands

ABSTRACT

Mercury is ordinarily present in its gaseous state in many natural gas sources. It accumulates in pipelines, gas-treating equipment and effluents thereof, resulting in expensive clean-up procedures. Natural gas producers are the largest producers of mercury-containing waste streams. Mercury emissions are also brought about in the thermal treatment of contaminated soil and wastes. Due to its toxicity the emission limits for mercury are non-negotiable and have to be strictly adhered to. Presently available techniques for mercury recovery from off-gases, such as impregnated activated carbon, are not satisfactory due to the presence of water vapour in the gas streams to be treated and the voluminous wastes created by these processes.

TNO has developed an oxidative membrane gas absorption process (patent pending) which can remove mercury from natural gas and off-gas. The process results in a selective recovery of mercury in a liquid. Using a suitable additive mercury can then be removed from this solution as an inert solid product. The remaining solution can then be re-used. A small amount of oxidant is added to the solution to make up for the amount reacted with mercury. The process is shown in Figure 1.

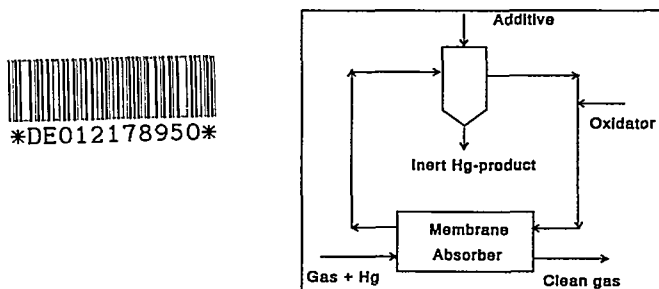


Figure 1: Mercury removal process

In a feasibility study carried out for Cirmac International and supported by NAM and Novem the process and its components have been characterised experimentally. This included a performance determination of the membrane gas absorption process at various conditions and the determination of the efficiency of the inert mercury product formation process. The process has been shown to be technically viable with the following benefits and advantages compared to existing technologies:

1. the use of a membrane absorber leads to small equipment through the use of membranes with small dimensions,
2. the low liquid flow rates required for the mercury removal make packed columns cumbersome to work with,
3. low chemical requirement through near stoichiometric operation of the membrane absorber,
4. mercury is immobilised in an inert product.

Based on the results of the feasibility study a project is currently set-up to further develop and scale up the process for mercury removal from off-gases.

Refno. 1435by/112380-03723/FER/mvr
dated 27 February 1998



Vollmetallkatalysatoren auf Nichtelegmetallbasis für die oxidative Abgas- und
Abwasserreinigung

J. KOPPE¹⁾, H. LAUSCH¹⁾, W.R. HERDA²⁾ u. U. HEUBNER²⁾,



¹⁾ MOL Katalysatortechnik GmbH
Werkstraße 1
06249 Mückeln

²⁾ Krupp VDM GmbH
Plettenberger Straße 2
58791 Werdohl

DE01217896X

Heterogen katalysierte Prozesse basieren in starkem Maß auf elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Ausgangsprodukten des katalysierten Prozesses und dem Katalysator.

Eine hohe und langanhaltende katalytische Aktivität erfordert schnelle und reversibel ablaufende Änderungen in der Elektronenstruktur und bei oxidischen Katalysatoren damit auch in der Gitterstruktur der Aktivkomponente des Katalysators.

Hieraus ausgehend war nun zu prüfen, inwieweit durch eine gezielte Beeinflussung der Passivschichten ausgewählte metallische Werkstoffe ohne Modifizierung mit materialfremden Komponenten zu einer katalytischen Wirkung befähigt werden können.

Experimentell wurden je eine spezielle Mangan-, Kupfer- bzw. Kobalt-Basis-Legierung, hergestellt von der Krupp VDM GmbH, in Gegenwart von Sauerstoff im Temperaturbereich von 500 bis 1 250 °C für eine Zeit von 0,1 bis 2 Stunden nach speziellen Verfahren modifiziert und thermisch behandelt. Die Legierungen kamen in Form von Gestricken aus Drähten mit Drahtdurchmessern im Bereich zwischen 0,05 mm und 0,5 mm zum Einsatz.

Hierbei kam es auf der Oberfläche der metallischen Drähte zur Ausbildung sauerstoffhaltiger Strukturen, die in enger struktureller und elektronischer Wechselwirkung mit der metallischen Matrix stehen. Diese Strukturen sind in der Lage, reversibel größere Mengen Sauerstoff (bis zu 1 mmol/g Katalysatordraht) aufzunehmen und wieder abzugeben.

Diese Katalysatoren wurden zum einen hinsichtlich ihrer Eignung zur oxidativen Reinigung von Abgas bzw. Abluft mittels Sauerstoff im Temperaturbereich von 250 bis 500 °C ausgeprüft und zum anderen zur Reinigung von Abwasser unter Zugabe von Wasserstoffperoxid im Temperaturbereich von 15 bis 80 °C.

Hierbei wurden folgende katalytische Effekte erzielt:

- In der Abluftreinigung war die Abbauleistung von Kohlenwasserstoffen vergleichbar mit der konventioneller Platin/Trägerkatalysatoren.
- Schwefelhaltige Komponenten, wie H₂S, werden in Abgasen vollständig zu Schwefeldioxid abgebaut.
- In der Abwasserreinigung wurden unter Zugabe von Wasserstoffperoxid solche Komponenten, wie Cyanide, Phenole, organische Farbstoffe, CKW aber auch „gebührenpflichtige“ Summenparameter, wie AOX, PAK und CSB, in signifikantem Maß abgebaut.

- Thema: Intensivierung der Stoffübertragung von Ionenaustauscherapparaten durch höherfrequente Schwingungen
- Autoren: Dozent Dr. G. Blacha
Dr.-Ing. W. Schmidt
- Anschrift: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachbereich Verfahrenstechnik
Institut für Systemverfahrenstechnik/
Maschinen- und Anlagentechnik
06099 Halle/Saale
Tel.: 03461 46 2700
- Zielsetzung: Der Stoffübertragungsprozeß in Ionenaustauschersäulen soll durch Aufbringen von Schwingungen im Resonanzbereich intensiviert werden.
- Methoden und Resultate: Für die Intensivierung des Stoffaustausches in einem Flüssig-Gas-System wurde eine Ionenaustauschanlage entwickelt, die höherfrequente Fluidschwingungen im Resonanzbereich zuläßt. Zur Bestimmung der Resonanzfrequenz wurden einerseits experimentelle Schwingungsuntersuchungen für ein geschlossenes und ein einseitig offenes System durchgeführt, während andererseits die Resonanzfrequenz aus modifizierten Modellgleichungen unter Annahme isothermer und adiabater Zustandsänderungen ermittelt wurde.
Es wurde nachgewiesen, daß unter der Annahme adiabater Zustandsänderungen eine beste Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den Modellgleichungen erreicht werden kann.
- Ergebnis: Durch die Aufgabe externer Schwingungen im Resonanzbereich wurde eine Steigerung der nutzbaren Kapazität des Ionenaustauscherharzes am Beispiel einer Trinkwasseraufbereitung auf der Basis von Lewatiten von über 50% erreicht.



DE012178979



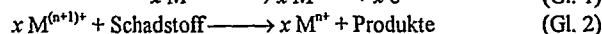
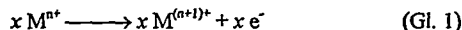
DE99G2163

Indirekte Elektrooxidation - eine Alternative zur Behandlung von Problemabfällen

J. Bringmann, U. Galla, H. Schmieder

Institut für Technische Chemie - Chemisch Physikalische Verfahren, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH,
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe, Tel(07247)824229, Fax(07247)822244, email: jan.bringmann@itc-cpv.fzk.de

Das Prinzip der indirekten Elektrooxidation beruht auf einem einfachem Kreisprozeß. Ein in einem wässrigen Elektrolyten gelöstes Metallion M^{n+} der Übergangsreihe wird anodisch zu einer reaktiven Zwischenstufe $M^{(n+1)+}$ oxidiert (Gl. 1), gelangt durch Diffusion und Konvektion in das Lösungsinere und kann einen dort gelösten oder dispergierten Schadstoff oxidieren (Gl. 2). Anschließend wird das nun wieder reduzierte Metallion an der Anode erneut oxidiert (Gl. 1) und damit ein geschlossener Reaktionskreislauf realisiert.



Das Verfahren wird unter moderaten Reaktionsbedingungen (Normaldruck, Temperaturen von 20 bis 90° C) betrieben und arbeitet auch zuverlässig, wenn das System Elektrolyt/Schadstoff aus zweiphasigen Gemischen wie flüssig/flüssig, flüssig/fest oder flüssig/gasförmig besteht. In wässriger Lösung verdünnte Schadstoffe müssen vor der Behandlung auf einen organischen Anteil von ca. 30% angereichert werden.

Für die Oxidation organischer Schadstoffe wurden die Ionenpaare Ag(II)/Ag(I) und Co(III)/Co(II) untersucht, da sie ein sehr hohes Standardpotential von 1,98 bzw. 1,82 V (NHE) aufweisen. Im Fall von Cobalt kann dabei in einer ungeteilten Zelle mit Schwefelsäure als Elektrolyten gearbeitet werden, da die kathodische Co(III)-Reduktion kinetisch gehemmt ist. Die Ag(II)-Generierung in Salpetersäure erfordert dagegen eine geteilte Zelle, da Ag(II) kathodisch sofort reduziert werden würde.

Als organische Testsubstanzen für Co(III) wurden Phenol, 2-Chlorphenol, 4-Chlorphenol, Pentachlorphenol und ein kommerzielles Transformatorenöl (Chlophen™), das zu etwa 50% aus polychlorierten Biphenylen und zu 50% aus tri- und tetrachlorierten Benzolen besteht, gewählt. Bis auf die polychlorierten Biphenyle und Pentachlorphenol konnten alle Substanzen quantitativ zu CO₂ oxidiert werden. Das organisch gebundene Chlor wird durch Co(III) via Chlorat bis zum Perchlorat oxidiert. Der Reaktionsverlauf des Abbaus chlorierter Aromaten wurde detailliert aufgeklärt.

Im Falle von Silber wurden als organische Testsubstanzen besonders hochchlorierte Substanzen gewählt (Chlophen™, Pentachlorphenol, γ-Hexachlorcyclohexan), die ohne Ausnahme bei einer Reaktionstemperatur von 70 bis 90° C vollständig zu CO₂ oxidiert werden. Das zwischenzeitlich aus dem Elektrolyten ausfallende AgCl wird durch einen Überschuß an Ag(II) bis zum Perchlorat oxidiert. Da sich Perchlorat bei kontinuierlichem Betrieb im Elektrolyten anreichert, muß es periodisch abgetrennt werden. Dies kann durch eine Kühlungskristallisation in Gegenwart von Kaliumionen verwirklicht werden. Das schwerlösliche KClO₄ wird abgefiltert und der regenerierte Elektrolyt in den Oxidationsprozeß zurückgeführt.

Sollen leicht flüchtige organische Substanzen, z. B. kurzkettige Aliphaten, oxidiert werden, wird in den anodenseitigen Abgasstrom des Reaktors eine Blasensäule eingesetzt, die mit dem Abgas gespeist wird. Im Gegenstrom dazu wird eine extern elektrolytisch generierte Ag(II)- oder Co(III)-Lösung eingespeist.

Dieses Prinzip kann ebenfalls erfolgreich zur Oxidation von gasförmigem NO_x zu HNO₃ angewendet werden. Zum Einsatz kommt dabei Mn(III)/Mn(II) in wässriger Schwefelsäure

($E_0 = 1,52 \text{ V (NHE)}$). Bereits Gas/flüssig-Kontaktzeiten von 5 bis 7 Sekunden reichen aus, den NO_x -Gehalt eines Gases von 9,5 auf 0,3 Vol.-% zu senken.
Am Forschungszentrum Karlsruhe wurde eine Pilotanlage zur Oxidation organischer Schadstoffe mit Ag(II) erfolgreich in Betrieb genommen.

Möglichkeiten und Grenzen der physikalischen Aufbereitung von Abfallgemischen Kurt Leschonski*

Bei der stofflichen Verwertung von Abfällen, d.h. der Sortierung von Abfallgemischen wird ein vielfach als Mischung wertloses Produkt mit dem Ziel aufbereitet, einen gewissen Anteil wertvoller Komponenten für die Weiterverwertung auszusortieren. Eine Vorgehensweise, die sicherlich im Sinne einer verantwortungsbewußten Ressourcenpolitik Vorrang vor dem Deponieren haben sollte.

Die Aufbereitung des Abfallgemisches muß aus wirtschaftlichen Gründen mit möglichst geringem Aufwand geschehen. Die angewendeten Verfahren sollten deshalb möglichst einfach sein und geringe Investitions- und Betriebskosten aufweisen. Man kann jedoch davon ausgehen, daß sich eine hohe Produktqualität, d.h. Sortenreinheit, auch oder gerade bei Abfall- und Reststoffgemischen, nur durch eine dem Problem angepaßte, vielfach auch aufwendige Technik erreichen läßt. Die meisten in der Sortierung von Abfallgemischen verwendeten Verfahrensflißbilder sind aber vor allem aus wirtschaftlichen Gründen einfach, sodaß die Sortenreinheit der erzeugten Produkte Wünsche offen läßt. Dabei sind beispielsweise der Grad der Verschmutzung und die Güte der Vorsortierung entscheidende Kriterien für eine stoffliche Wiederverwertung.

Beispiele für die Möglichkeiten und Grenzen dieses Wiederverwertens sollen im Rahmen dieses Beitrags behandelt werden. Da die Zahl der Ausgangsmaterialien, der wiedergewinnbaren Stoffe und der angewendeten Behandlungsmethoden außerordentlich hoch ist, wird sich dieser Beitrag auf die prinzipiellen Möglichkeiten und Grenzen im Hinblick auf die stoffliche Verwertung fester, stückiger Stoffgemische beschränken.

Das Ausgangsgemisch besteht im allgemeinen aus reinen und miteinander verwachsenen, aus zwei oder mehr Materialien zusammengesetzten Komponenten. Der Aufschluß hängt von der Intensität und der Art der Zerkleinerungsmethode ab. Die Zerkleinerung sollte so betrieben werden, daß einerseits der Restanteil an Verwachsungen klein bleibt, andererseits aber die Zerkleinerung nicht zu weit getrieben wird, um unerwünschtes Feingut und einen zu hohen Energieaufwand zu vermeiden. Das derart freigelegte Komponentengemisch läßt sich sortieren, wobei unterschiedliche physikalische Prinzipien, oder Kombinationen mehrerer Prinzipien, verwendet werden können.

* Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Kurt Leschonski
Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH,
Leibnizstraße 21 + 23,
D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Thema:
Kunststoffverwertungsprozesse heute und in der Zukunft

von Horst Westergom und Martin Patel

Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Breslauer Str. 48,
76139 Karlsruhe, Tel.: 0721/6809-150 od. -256

Der Vortrag ist in drei Teilbereiche gegliedert:

1. System
2. Analyse
3. Synthese

Der Vortragsteil System beinhaltet eine kurze Vorstellung neuer technischer Möglichkeiten und bereits bewährter Verfahren des werkstofflichen und rohstofflichen Kunststoff-Recyclings (z.B. Hydrierung, Thermolyse, Methanolerzeugung usw.).

Die ausgewählten Verfahren werden anhand ihrer Massen- und Energiebilanzen charakterisiert, wobei der gesamte Energiebedarf jedes Verfahrens, inklusive der Aufwendungen für den Transport und die Aufbereitung der Kunststoffabfälle, berücksichtigt wird.

Im Vortragsteil Analyse werden für die wichtigsten Recyclingverfahren vergleichende Abschätzungen und Bewertungen hinsichtlich Energieverbrauch und CO₂-Emissionen gegeben.

In diesen Vergleich der unterschiedlichen Recyclingverfahren wird die Primärproduktion der jeweiligen Erzeugnisse miteinbezogen.

Im Vortragsteil Synthese werden, ausgehend von aktuellen Daten (Basisjahr: 1995) aus dem Bereich Kunststoff-Recycling, unterschiedliche Szenarien festgelegt, mit deren Hilfe Abschätzungen und Projektionen der Stoffströme, des Energieeinsatzes und der CO₂-Emissionen für die Zukunft gegeben werden.

Beitrag zur DECHEMA-Jahrestagung 1998

Thema: Probleme der Umsetzung der Kreislauf- und Abfallwirtschaft

Autoren: Monika Zimmer, Hans-Jürgen Groß, Ulrich Seifert

Anschrift: Institut UMSICHT e.V., Osterfelder Str. 3, D - 46 047 Oberhausen
Tel. 0208/8598-165

Zielsetzung:

Infolge des neuen Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes befindet sich der privatwirtschaftliche Abfallmarkt in einer Phase des Umbruchs und der Neuordnung. Die Gründung von Entsorgungsgemeinschaften und die Zertifizierung von Unternehmen zu Entsorgungsfachbetrieben sind Beispiele für diese Entwicklung.

Der Vortrag hat zum Ziel, durch eine Analyse und Auswertung der jüngsten verwaltungsgerichtlichen Entscheidungen zu häufigen abfallrechtlichen Streitfragen die richterliche Konkretisierung unbestimmter abfallrechtlicher Begriffe der Fach-Öffentlichkeit vorzustellen. Typische Problemkreise stellen hierbei nach wie vor die Abgrenzung zwischen thermischer Behandlung und energetischer Verwertung, die Unterscheidung zwischen Abfall und Nicht-Abfall sowie die Dauer der Abfalleigenschaft und die damit verbundene Entlassung eines "Abfalls" aus dem abfallrechtlichen Regelungskreis dar.

Mit Hilfe der vorgetragenen Erkenntnisse aus den Gerichtsurteilen sollen den in der Entsorgungswirtschaft tätigen Unternehmen praktische Entscheidungshilfen zur Vermeidung unnötiger Verwaltungs- bzw. Gerichtsverfahren vermittelt werden.

Methoden und Resultate:

Mit Hilfe einer Recherche in den entsprechenden Datenbanken und umweltrechtlichen Fachzeitschriften wurden die häufigsten vor Gericht verhandelten Problemkreise im Zusammenhang mit der Tätigkeit von privaten Entsorgungsunternehmen ermittelt. Durch eine umfassende Auswertung der gefundenen Entscheidungen und der Begründungen werden die einzelnen Entscheidungen hinsichtlich Gemeinsamkeiten und Differenzen analysiert und der Versuch unternommen, eine auf den entsprechenden Themenkreis bezogene durchgängige Einschätzung zu entwickeln.

Ergebnis:

Anhand der gewonnenen Resultate wird der abfallrechtliche Rahmen, innerhalb derer sich die Unternehmen bewegen können, abgesteckt und auf weiterhin bestehende Probleme aufmerksam gemacht.

Betriebliches Abfallmanagement am Beispiel des Produktionsstandortes Bergkamen der Schering AG

Anais Ehmer*, Heinrich Fleischhauer** und Ali Hassan*

* Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

** Schering AG, Zentrale Abfallwirtschaft, D-13342 Berlin

Zielsetzung

Im Bereich der betrieblichen Abfallwirtschaft steht man vor dem Problem, daß in den letzten Jahren ein erheblicher Kostenanstieg zu verzeichnen ist. Außerdem fordert der Gesetzgeber einen Umgang mit Abfällen, der nicht nur auf eine bloße Beseitigung gerichtet ist, sondern Möglichkeiten zur Verwertung oder Vermeidung zuvor voll ausschöpft. Um aber Potentiale zu erkennen und auszunutzen, ist es notwendig, die betrieblichen Abläufe in der Abfallwirtschaft genau zu kennen. Deren Ermittlung steht im Mittelpunkt des betrieblichen Abfallmanagements, das die abfallwirtschaftlichen Ziele definiert und dementsprechend die Abläufe optimiert.

Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit den Erfahrungen, die beim Aufbau und der Implementierung eines Abfallmanagementsystems analog zum F&E-Standort Berlin am Standort Bergkamen, wo die Wirkstoffproduktion der Schering AG stattfindet, gemacht wurden.

Methoden und Resultate

Wie bei anderen Managementsystemen bildete eine Ist-Analyse den ersten Schritt zum Aufbau des Abfallmanagementsystems. Dabei wurden die Stoffflüsse und die dazugehörigen Informationen für die einzelnen Abfallarten erfaßt. Diese dienten als Basismaterial für die später zu erstellenden Standardablaufbeschreibungen und -arbeitsanweisungen. Der Ist-Analyse folgte eine Schwachstellenanalyse. Die gesetzlichen Vorschriften und die unternehmensinterne Abfallpolitik waren die Grundlage dafür. Sie basierte auf den Ergebnissen der Ist-Analyse, die durch Befragungen der beteiligten Funktionen, wie z.B. Entsorgungsabteilung, Einkauf, Gebäudewirtschaft usw., zu den Unzulänglichkeiten im Bereich der Abfallentsorgung und spezielle Checklisten ergänzt wurden. Die Resultate wurden den beteiligten Funktionen zum Kommentieren vorgelegt.

An die Schwachstellenanalyse schloß sich zunächst die Entwicklung eines Sollkonzeptes an, um die gefundenen Schwachstellen zu beseitigen. Die Einbindung der Betroffenen vor Ort war dabei von besonderer Wichtigkeit. Die daraus resultierenden Abläufe und Verantwortlichkeiten fanden ihren Ausdruck in dem Abfallhandbuch. In diesem wurden die spezifischen Gegebenheiten des Standortes berücksichtigen. Damit erfaßt es den derzeitigen Stand der Abfallwirtschaft des Werkes und bildet die Grundlage für zukünftige Verbesserungen.

Dem Abfallmanagementsystem kommt eine besondere Bedeutung zu, da der Standort Bergkamen auch über eine Sonderabfallverbrennungsanlage verfügt. In dem Abfallmanagementsystem ist außerdem die betriebliche Reststoffbörse der Schering AG integriert, die als Service-Einrichtung der inner- und überbetrieblichen Vermittlung nicht mehr benötigter Güter zur Verwertung dient

Ergebnis

Die Erfahrungen mit dem Aufbau und der Implementierung des Abfallmanagementsystems zeigen, daß das Abfallmanagement eine besondere Stellung im Umweltmanagement einnimmt. Es setzt

lange vor der Entstehung des Abfalls an, z.B. beim Einkauf und bei der F&E, und schafft die notwendige Transparenz, um die Umwelt zu schonen und Kosten zu sparen.

Realisierung eines regionalen Entsorgungskonzeptes für Sonderabfälle in der Türkei

Dipl. Ing. H. Hirschfelder und Dr. H. Krill, Lurgi Umwelt GmbH Frankfurt/M.

In nur 21 Monaten Bauzeit wurde nahe der Stadt Izmit, gelegen in der bevölkerungsreichen und hochindustrialisierten Provinz Kocaeli, nach umfassender Vorplanung ein weit in die Zukunft weisender integrierter Abfallentsorgungskomplex realisiert.

Izmit und seine Region ist damit die erste türkische Stadt, die konsequent die strenge, von den EU-Vorgaben deutlich beeinflusste Umweltgesetzgebung in die Praxis umgesetzt hat.

Das realisierte Waste Management-Konzept umfaßt :

- die Erstellung einer integrierten Müllabfuhr- und Klassifizierung für die Stadt Izmit bzw. der dortigen Region
- eine Reinigungsanlage für die in diesem Bereich täglich anfallenden 35.000 m³ kommunalen und industriellen Abwässer
- die Teilsanierung eines biologisch weitgehend toten Flusses auf einer Länge von 7,5 km (zum Schutz der Bucht von Izmit)
- den Bau einer versiegelten Deponie zur Ablagerung von jährlich 750.000 Tonnen Haushalts- und Industriemüll
- und als Kernstück eine Sonderabfallverwertungsanlage für 35.000 fester, flüssiger und pastöser Abfälle unterschiedlicher Provenienz.

Die Verbrennung erfolgt in einem Drehrohrofen, dem eine Nachbrennkammer, integrierte Wärmerückgewinnung (Stromerzeugung) und eine effizientes mehrstufiges Rauchgasreinigungssystem nachgeschaltet ist. Die Sonderabfallverbrennungsanlage verfügt über diverse Anlagenteile, die der Anlieferung, Kontrolle, Analyse, Zwischenlagerung dienen, zudem Sortiersysteme und Kompostierer zur Verwertung von verwertbaren Stoffen.

Das Projekt wurde über ein internationales Bankenkonsortium finanziert.

Dem für Izmit erarbeiteten Waste Management-Konzept wird eine Pilotfunktion nicht nur für die Türkei, sondern auch für ähnlich strukturierte Länder zugeschrieben.

Kurzfassung zum Thema

Praxis und Perspektiven der Kreislaufwirtschaft in einem Chemieunternehmen

Dr. Hans-Ingo Joschek, BASF Aktiengesellschaft

Das Wort Kreislauf läßt gelegentlich einige unrealistische Wünsche anklingen. Eine reale Kreislaufwirtschaft kann allerdings nur zum Ziel haben Ressourcen länger und schonender zu nutzen, die Herstellungsprozesse möglichst abfallarm zu gestalten und die Lebensdauer der Werkstoffe, Bauteile, Produkte zu verlängern und kreislauffähig zu machen. Kreislaufwirtschaft ist nicht nur auf stoffliche Ziele gerichtet, es muß der Energiebereich mitbeachtet werden. Der Kreislauf kann also sowohl über stoffliche als auch über Energie-Rückführung geschlossen werden. Kreislaufwirtschaft steht somit im Einklang mit sustainable development (dauerhafte, nachhaltige Entwicklung). Ökonomische, ökologische und soziale Aspekte spielen eine Rolle. Das Wirtschaften in Kreisläufen kann sich nur durchsetzen, wenn es sich ökonomisch lohnt. Insgesamt also ein Ansatz in die richtige Richtung.

Leider ist die gesetzliche Regelung der Kreislaufwirtschaft (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz) bisher nicht geglückt. Die Akteure auf diesem Feld sind die EU, die Bundesregierung, die Länder, die Kommunen und die Wirtschaft. Die wichtigsten Streitpunkte sind Abgrenzung Produkt / Abfall, Abgrenzung Abfall zur Verwertung / Abfall zur Beseitigung, Abgrenzung energetische Verwertung / thermische Behandlung und Andienungspflicht.

Unabhängig von den Webfehlern der gesetzlichen Regelungen hat die chemische Industrie große Erfolge vorzuweisen. Die Praxis der Kreislaufwirtschaft ist geprägt von der zunehmenden Realisierung des produktions- und innovationsintegrierten Umweltschutzes und den Grundregeln der Vermeidung, Verminderung vor Verwertung, vor Beseitigung. Eine sehr hohe Zahl von Einzelfällen ist in der Industrie realisiert worden und zum Teil auch veröffentlicht.

In der chemischen Produktion ist die Kreislaufwirtschaft schon in relativ hohem Maße verwirklicht, denn der Anteil der Abfälle zur Beseitigung ist im Vergleich zu denen, die in den

letzten 20 Jahren vermieden, vermindert und verwertet worden sind, geringfügig. So sind z. B. am Standort der BASF in Ludwigshafen schätzungsweise im Jahr 1996 bei einer Jahresproduktion von ca. 8 Mio. t ca. 1,7 Mio. t Abfälle nicht mehr entstanden, weil sie durch Überarbeitung der Produktionsverfahren in den letzten 20 Jahren vermieden und verringert werden konnten. Daneben wurden im gleichen Jahr 220.000 t Abfälle stofflich und die gleiche Menge energetisch verwertet. Lediglich 60.000 t wurden thermisch behandelt oder deponiert. In Zukunft wird weiter an den Verfahren und den Verwertungsmöglichkeiten gearbeitet werden. Der Fortschritt wird langsamer als bisher voranschreiten. Die Hauptsache ist hier bereits erledigt.

Bei den Produkten steht die chemischen Industrie noch am Anfang einer Entwicklung. Der Gedanke der Produktverantwortung gewinnt an Bedeutung.

Einmal ist eine Rücknahme eines Teils der Produkte in vielen Fällen nicht möglich, da diese entweder weiterverarbeitet werden, also stofflich verändert werden, oder relativ fein verteilt werden, wie z. B. Lacke, Weichmacher, Hilfsstoffe, Kleber, oder "verbraucht" werden, wie z. B. Pharmaprodukte.

Für die Produkte, die prinzipiell zurückgenommen werden können, bestehen generell Rücknahme- und Rückgabepflichten, die auch durch Verordnungen geregelt werden können. Von den im Moment anstehenden Produktbereichen wird die chemische Industrie im wesentlichen nur von der Verpackungsverordnung betroffen.

Besser zu operieren, ist sicher mit dem Instrument der "freiwilligen Rücknahme". Hier ist die BASF, obwohl nicht sehr umfangreich direkt am Konsumentenmarkt vertreten, mit eigenen Initiativen vorangegangen.

Die Perspektiven bezüglich neuer Technologien der Kreislaufwirtschaft erscheinen nicht vielversprechend.

Es werden viele verbrauchte Produkte und Produktionsabfälle nach bekannten Technologien in Rostöfen (vorwiegend Hausmüll), in Zement-, Drehrohr-, Wirbelschicht-, Schachtöfen und in Industriekraftwerken unter Energienutzung verbrannt. Die Verbrennung ist also mit ihren vielen auf die speziellen Einsatzstoffe ausgerichteten Ausführungsvarianten eine

kostengünstige Verwertungsalternative, die auch noch Perspektiven zu weiterer Kostenreduktion hat.

Für die stoffliche Verwertung von Abfällen durch Vergasung oder Hydrierung gibt es Verfahren, die sich bereits bewährt haben. Andererseits sind Verfahren in der Entwicklung bzw. Erprobung, die technisch sehr aufwendig sind und bei denen höhere Kosten zu erwarten sind. Der Anreiz für die Vergasungstechnologie besteht darin, daß ein heizwertreiches Gas erzeugt wird, das nach entsprechender Reinigung in Gasmotoren bzw. Gasturbinen (Kraft-Wärme-Kopplung) genutzt werden kann. In seltenen, günstigen Fällen könnte auch Synthesegas erzeugt werden, das an Verbundstandorten auch Verwendung finden kann.

Bei der großen Sparte Kunststoffe ist die werkstoffliche Verwertung für sortenreine Fraktionen Standard. Bei vermischten Kunststoffen, insbesondere bei Verpackungskunststoff ist die rohstoffliche Verwertung im Hochofen, über Vergasung oder Hydrierung teurer als die direkte Verbrennung mit Energieerzeugung in Hausmüllverbrennungsöfen oder Zementöfen.

Auf dem Hausmüllsektor gibt es allerdings einige Entwicklungen, wie z. B. die Pyrolyse- und Vergasungsverfahren von KWU und Thermoselect, die aber auf der Gasseite auch zur Verbrennung führen sollen.



Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH

DECHEMA - Jahrestagung 1998

Fachtreffen „Umwelttechnik“

Dekontamination von Feststoffen - Neue Entwicklungen und Erfahrungen

Entwicklungen und Erfahrungen zur Dekontamination quecksilberhaltiger Reststoffe (Kurzfassung)

Gliederung

1. Einleitung
 - 1.1 Vorwort
 - 1.2 Standorterkundung und -bewertung
2. Technologieauswahl
 - 2.1 Metallteilewaschanlage
 - 2.2 Thermische Dekontaminationsanlage
3. Sicherheits- und Emissionsschutzplanung
4. Projektfortführung

Autorin: Frau Dr. Ingrid Richter-Politz

BSL Olefinverbund GmbH, PF 1163, 06201 Merseburg

Telefon: (03461) 49-7129, Telefax: (03461) 49-4329

Schkopau, Januar 1998



DE99G2162

BSL

Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH



DE012178988

1. Einleitung

1.1 Vorwort

Aufgrund des langjährigen Betreibens von Chemieanlagen unter Verwendung von Quecksilber sind Belastungen am Standort Schkopau eingetreten. Insbesondere sind diese Belastungen durch die drei Chlor-Alkali-Elektrolyseanlagen und die Anlage zur Herstellung von Acetaldehyd hervorgerufen worden. Die Gesamtmenge Hg-kontaminierter Materialien beläuft sich im Werk Schkopau auf ca. 160.000 t Bauschutt, 160.000 t Bodenaushub, 20.000 t Schrott, 1.000 t Schlämme und 3.600 t sonstige Abfälle. Für Sanierungsvorhaben dieser Größenordnung gibt es nur sehr wenige geprüfte Dekontaminationsverfahren sowie Rückbau- und Montagetechnologien. Deshalb wurde durch das BMBF das Vorhaben "Modellhafte Sanierung von Altlasten am Beispiel eines vorwiegend Quecksilber-kontaminierten Industriestandortes (BUNA)" gefördert.

1.2 Standorterkundung und -bewertung

Boden

Zur detaillierten Klärung der großräumigen hydrogeologischen Situation wurden durch die Mitteldeutsche Umwelt und Entsorgung GmbH (MUEG) auf dem Gelände des Werkes Schkopau 19 Bohrungen an 9 Standorten mit insgesamt 1602 Bohrmetern abgeteuft. Die Bohrungen wurden mit einem speziellen Bohrverfahren gegen Verschleppung der Kontamination durchgehend gekernt niedergebracht. Das Bohrverfahren beruht auf dem Einbringen eines Dichtmediums über eine Doppelwandverrohrung. Ein Patent wurde erteilt. Die Bohrungen wurden durchschnittlich bis 15 m unter Gelände abgeteuft. Die Hg-Konzentrationsverteilung über die Tiefe ist sehr differenziert. Auffällig ist, daß die größten Konzentrationen an der Geländeoberfläche und in dünnen Bändern innerhalb des Grundwasserstauers auftreten.

Grundwasser

Die hydrogeologisch relevanten Bohrungen im Umfeld der Hg-Kontamination wurden alle zu Grundwasserbeobachtungsrohren ausgebaut (insgesamt 19 Stück). Bei der Untersuchung der Wasserproben wurde nur an einer Stelle Quecksilber mit 2 µg/l nachgewiesen. Damit ist festzustellen, daß das Grundwasser im weiteren Umfeld der Kontamination nicht mit Quecksilber belastet ist. Ausgehend von den Untersuchungsergebnissen zur Belastung des Grundwassers und der Tatsache, daß im Bereich der Chloranlagen Hg im Boden in metallischer Form vorliegt, wird (aufgrund der geringen Löslichkeit des Hg) eine akute Gefährdung des Grundwassers ausgeschlossen.

Luftpfad

Mit der aktuellen Einschätzung der Ausbreitung von Quecksilber über den Luftpfad, hervorgerufen durch das Werk Schkopau, wurde das GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH beauftragt. Dazu mußte zunächst in einem ersten Schritt die aktuelle Hg-Quellstärke des Werksgebietes ermittelt und daraus im zweiten Schritt das Ausbreitungsverhalten des Quecksilbers über die Atmosphäre im Umfeld des Werksgebietes durch Modellierung beschrieben werden. Untersuchungen durch GKSS haben gesichert nachgewiesen, daß von den vier stillgelegten Anlagenkomplexen mit besonderer Hg-Konzentration und sonstiger diffuser Quellen trotz Durchführung aufwendiger Sicherungs- und Verwahraktivitäten eine jährliche Hg-Emission von einigen Tonnen ausgeht.

Bausubstanz

Die Beprobung der Bauten erfolgte grundsätzlich durch Heraustrennen von durchgehenden Bohrkernen. Die Anzahl der Bohrkernproben wurde für jedes Gebäude individuell festgelegt und richtete sich nach dessen Historie. Es kam ein Kernbohrgerät mit wassergekühlten Diamantbohrkronen zum Einsatz. Von den Chloralkalielektrolyseanlagen und der Acetaldehydfabrik wurden über 130 Beprobungen der Bausubstanz durchgeführt. Die Belastung der Bausubstanz der Elektrolysehallen, der Gebäude des Wasserstoffstranges und der ehemaligen Produktionsgebäude Acetaldehyd beträgt 100 bis 1.000 mg Hg/kg TS, wobei auch Spitzenwerte bis zu einigen Gramm Hg/kg TS auftreten können.

Ausrüstungsteile

Die Erkundung der Quecksilberbelastung von Ausrüstungsteilen vor Ort wurde mit einem tragbaren Röntgenfluoreszenzanalysator (RFA) durchgeführt.

2. Technologieauswahl**2.1 Metallteilewaschanlage für Ausrüstungen**

In den Jahren 1992 und 1993 wurden an der TU Magdeburg grundlegende Untersuchungen zur Hg-Kontamination von Stahlteilen durchgeführt. Im Ergebnis der Forschungsarbeiten konnte festgestellt werden, daß das Quecksilber nicht in das Gittergefüge von Stahl eindringen kann und nur oberflächlich vorliegt. Aus dieser grundlegenden Erkenntnis leitete sich zum einen die Möglichkeit der Hg-Bestimmung auf der Stahloberfläche mittels RFA-Meßgerät sowie die Entwicklung eines Verfahrens zur Dekontamination von Ausrüstungsteilen mittels Hochdruckwasserstrahltechnik ab.

Für die Dekontamination Hg-belasteter Ausrüstungen steht am Standort Schkopau die innerhalb des BMBF-Förderprojektes errichtete Metallteilewaschanlage als Versuchsanlage zur Verfügung. Ein Patent wurde angemeldet. Die zu behandelnden Ausrüstungen und Anlagenteile werden in einer Waschkabine mit einem Hochdruckwasserstrahl bei einem Druck von max. 1.050 bar so behandelt, daß eine Zuführung der gereinigten Metallteile zur Hüttenindustrie möglich ist.

Die Ausrüstungen werden mittels Kalttrennverfahren in transport- und abreinigungsfähige Größen zerlegt, anschließend in Containern zur Metallteilewaschanlage transportiert, auf einer vorhandenen Bereitstellungsfläche abgestellt und zur Dekontamination übergeben. Die dekontaminierten Metallteile werden nach erfolgter Abreinigung mit der RFA analysiert und zur Verschrottung freigegeben. Seit Mai 1997 wird der Versuchsbetrieb nach einem Versuchsprogramm durchgeführt, der bis März 1998 andauern wird. Im Mai 1998 liegt ein detaillierter Abschlußbericht vor.

2.2 Thermische Dekontaminationsanlage für Bauschutt und Boden

In den Jahren 1994 und 1995 wurden grundlegende Untersuchungen zur Abschätzung von Prozeßparametern (Reaktionszeiten, Reaktionstemperaturen, Umsätze) für die zu errichtende Hg-Dekontaminationsanlage in BSL durchgeführt. Die Entwicklungsarbeiten wurden mit dem Basic Engineering abgeschlossen. Das Basic-Engineering beinhaltet folgende Technologie:

Der zu behandelnde Hg-kontaminierte Bauschutt und Boden soll über speziell gekapselte Aufgabeeinrichtungen einem Schaufeltrockner (Evaporator) zugeführt, anschließend indirekt

auf Temperaturen zwischen ca. 300-380 °C erhitzt und gleichzeitig durch überhitzten Sattedampf durchströmt werden (Strippung). Dieses Verfahren gewährleistet gegenüber anderen thermischen Verfahren folgende prinzipielle Vorteile, die letztendlich zur Entscheidung für diese Technologie führten:

- Die maximale Prozeßtemperatur liegt nur geringfügig über (abhängig von der Materialmatrix auch deutlich unter) dem Siedepunkt von Quecksilber.
- Durch die Dampfeinspeisung wird der Falschlufanteil im System gering gehalten und die Entstehung von nichtkondensierbaren Gasen ausgeschlossen, so daß der quecksilberhaltige Abluftstrom sehr gering ist. Gleichzeitig erfolgt damit eine Inertisierung des Prozeßraumes.
- Das Anlagenkonzept sieht eine Modulbauweise der Anlage vor, so daß nach entsprechender Baufeldvorbereitung ein Umsetzen der Anlage möglich ist (semimobil).

Das Projekt ließ sich jedoch nicht in die komplexen Restrukturierungsaufgaben von BSL einpassen. Der Zeitaufwand zur Dekontamination des Bauschuttes und Bodens würde mit der konzipierten thermischen Versuchsanlage über fünf Jahre betragen. Das Restrukturierungsprogramm der BSL Olefinverbund GmbH erfordert kurzfristige Entsorgungslösungen. Da dieser Zielstellung die konzipierte thermische Versuchsanlage nicht entspricht, wurden im März 1997 alle weiteren Aktivitäten eingestellt.

3. Sicherheits- und Emissionsschutzplanung

Für die Demontage- und Rückbautechnologien wurden erforderliche Sicherheits- und Emissionsschutzmaßnahmen auf der Basis der gesetzlichen Bestimmungen sowie der ZH 1/183 und ZH 1/701 festgelegt. Die persönlichen, organisatorischen und technischen Arbeitsschutzmaßnahmen für die einzelnen Arbeitsschritte sind entsprechend des Belastungsgrades mit den Behörden abgestimmt worden. Ausgehend von den spezifischen Bedingungen, die an einen geordneten und selektiven Rückbau gestellt werden, sind generell umfangreiche Maßnahmen einzuleiten und zu treffen.

4. Projektfortführung

Das Versuchsprogramm zur Metallteilwaschanlage wird entsprechend Punkt 2.1 abgearbeitet. Die Erkenntnisse, Erfahrungen und Ergebnisse der Arbeiten am Förderprojekt werden in einem Abschlußbericht dokumentiert und über das BMBF Interessenten zugänglich gemacht. Am Standort Schkopau wird aufbauend auf den Erkenntnissen bei der Bearbeitung des Förderprojektes und unter Berücksichtigung der Erfordernisse des Restrukturierungsprogrammes die Sanierung der stillgelegten drei Chloralkalielektrolysen und der Acetaldehydfabrik im Rahmen des ökologischen Großprojektes außerhalb des Fördervorhabens durchgeführt. Die Auswahl von Partnern erfolgt unter wettbewerblichen Bedingungen (EU-weite Ausschreibung). Zielstellung ist der Abschluß der Sanierungsmaßnahmen in 1999.



DE012178997

BRZ
HERNE

172



DE99G2161

H. Hörmeyer, BRZ Herne

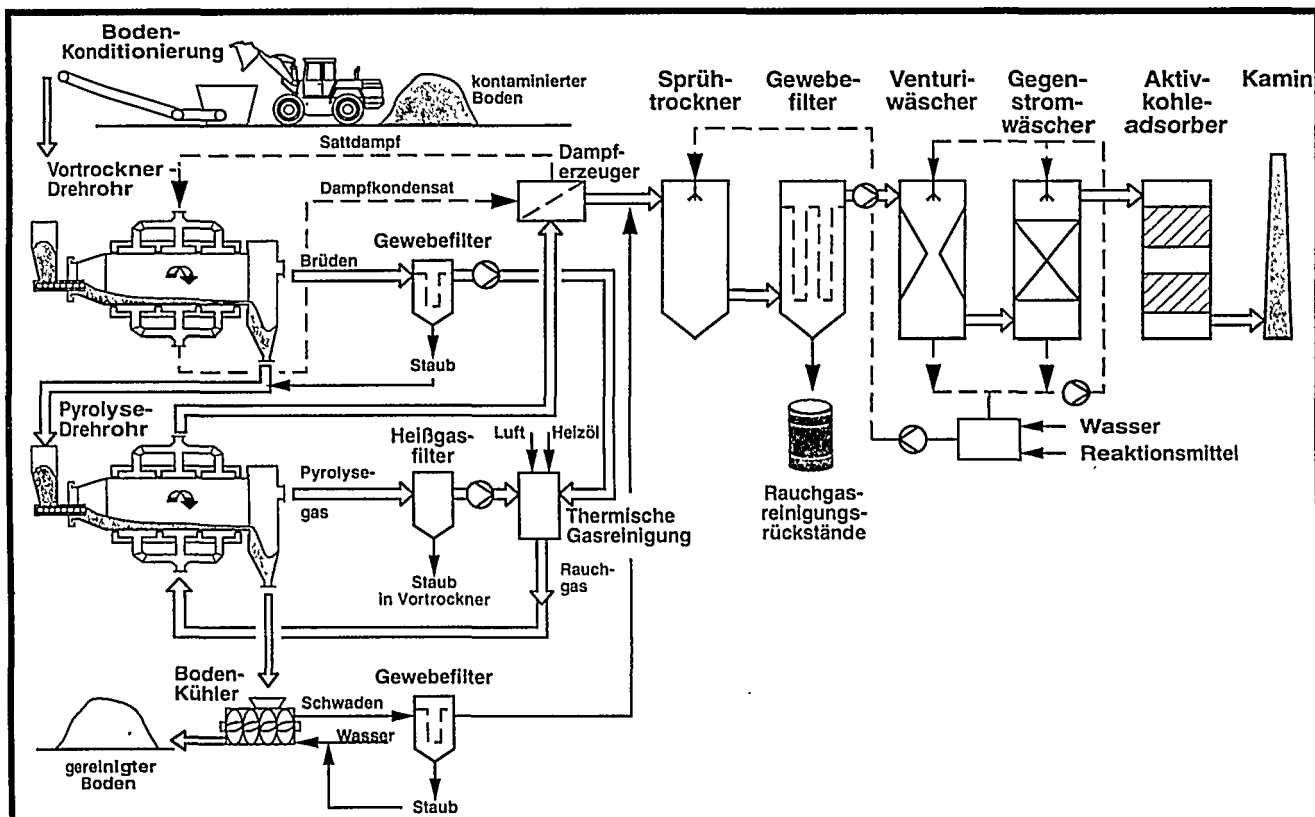
**Anforderungen und verfahrenstechnische Lösungen zur thermischen Dekontamination
quecksilberhaltiger Feststoffe**

Die thermische Behandlung quecksilberhaltiger Böden im BRZ Herne erfolgt durch Pyrolyse bei max. 600 °C in einem Drehrohröfen. Da das Quecksilber einen Siedepunkt von 357 °C besitzt, reichen die Pyrolysebedingungen aus, um metallisches Quecksilber aus dem Boden zu entfernen. Bei Temperaturen über 400 °C wird auch adsorptiv gebundenes Quecksilber desorbiert.

Das quecksilberhaltige Rauchgas gelangt in die Nachverbrennung und nach dreifacher Wärmenutzung in zwei Rauchgaswäscher. Dort wird es mit Hilfe eines Oxidationsmittels in die nichtmetallische Form überführt und anschließend ausgewaschen. Durch Zugabe eines geeigneten Fällungsmittels wird es ausgefällt, in einen Sprühtrockner eingedüst und im Staub eines Gewebefilters ausgeschleust. Dieser wird untertägig abgelagert.

Die Quecksilber Restgehalte im Rauchgas werden in einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter abgeschieden. Zu diesem Zweck wurden zwei hintereinander geschaltete Adsorber errichtet, die je 5 Sekunden Gasverweilzeit garantieren. Diese Aktivkohlefestbettreaktoren sind mit einer KI-I₂ imprägnierten Kohle gefüllt, die das Quecksilber des Rauchgases adsorbiert. Hinter der ersten Filterstufe wird durch ein nach 17. BImSchV zugelassenes kontinuierliches Meßgerät für Gesamtquecksilber der Hg-Gehalt gemessen, um die Effektivität der Hg-Abscheidung in der Rauchgaswäsche und im Adsorber zu prüfen.

Der zweite Adsorber dient als Polizeifilter. Damit wird gewährleistet, daß die Grenzwerte sicher unterhalb des Grenzwertes der 17. BImSchV liegen. Im Kamin ist ein zweites zugelassenes kontinuierliches Gesamtquecksilbermeßgerät eingebaut, welches die Emissionsmeßwerte durch Emissionsdatenfernübertragung der Überwachungsbehörde mitteilt.



BRZ
HERNE

BRZ Herne
Thermische Bodenreinigung

1998

Kreislaufverfahren zur Dekontamination quecksilberbelasteter Feststoffe

J. Thöming¹, A. Alliger¹, L. Ottosen², B. Niemeyer³

¹ TU Hamburg-Harburg, AB Umweltschutztechnik, Eißendorfer Str. 40, D-21073 Hamburg

² Technical University of Denmark, Department of Chemistry, Dk-2800 Lyngby

³ GKSS-Forschungszentrum, Projektfeld Kreislauftechnik, Max-Planck-Str., D-21502 Geesthacht

Zielsetzung

Die Möglichkeiten und Vorteile hydrometallurgischer Dekontaminationsverfahren sollen zur Entfernung von Quecksilber dargestellt werden. Ausgehend von thermodynamischen und reaktionskinetischen Rahmenbedingungen der naßchemischen Quecksilberextraktion aus der komplexen Bodenmatrix wird die Prozeßentwicklung der Elektrolaugung vorgestellt und ihre experimentell ermittelte Leistungsfähigkeit mit Ergebnissen thermischer Prozesse verglichen.

Motivation

Quecksilber-Kontaminationen sind ein weltweites Problem besonderer Art. Nicht allein die hohe Toxizität macht Quecksilber zu einer der am umfangreichsten untersuchten Kontaminanten, sondern auch dessen besondere physiko-chemischen Eigenschaften. Sie führen zu einer Mobilität und zu Erscheinungsformen des Quecksilbers in der Umwelt, die sich von denen anderer Schwermetalle deutlich abheben. Quecksilber-Eintrag in die Umwelt geschieht oder geschah z. B. durch Chlor-Alkali-Amalgam-Elektrolysen, wo Quecksilber als Elektrodenmaterial benutzt wird, oder bei der Herstellung von Fungiziden. Während die Produktion und die Verwendung von Quecksilber in der westlichen Welt stark abgenommen hat (in den USA von 1632 t Hg in 1972 auf 411 t Hg in 1990), nimmt in anderen Regionen der Welt der Verbrauch zu. So importierte Brasilien 1972 115 t Quecksilber und 1990 240 t hauptsächlich für die Goldgewinnung.

Der Stand der Technik bei der Quecksilber-Dekontamination weist noch deutliche Mängel auf. *Mechanische Verfahren* sind nur als Vorbehandlungsschritt gut geeignet. Durch die Bodenwäsche kann insbesondere bei sandigen Böden sauberes Grobkorn abgetrennt werden, so daß eine belastete, wenn auch in der Menge deutlich verminderte Feinfraktion zurück bleibt. Bei Böden mit besonders hohem Gehalt an elementarem Quecksilber kann dieses außerdem mechanisch abgetrennt werden. Das zumeist angewendete Prinzip, durch *thermische Desorption* den Schadstoff in die Gasphase zu überführen, stellt einen Verdünnungsschritt dar und macht eine aufwendige Abluftreinigung erforderlich. Das hat einen hohen Energieverbrauch und hohe Investitionskosten zur Folge. Auch wird eine vollständige Dekontamination bei laufenden Großanlagen im Dauerbetrieb nicht erreicht, Restkonzentrationen von 10 - 20 mg kg⁻¹ sind üblich.

Die bisher bekannten, *hydrometallurgischen* Quecksilber-Dekontaminationsprozesse basieren entweder auf einer stark sauren, oxidierenden Extraktion oder auf elektrokinetische Mechanismen. Ihre wesentlichen Nachteile der bestehen in der nur bedingten Eignung dieser Verfahren (a) zur Abtrennung bestimmter Quecksilberspezies, (b) zur Prozeßführung im Kreislauf und (c) in der unbefriedigenden Abtrennung des Quecksilbers aus dem Laugungsmittel (Problemverlagerung vom Feststoff in das Abwasser).

Methoden

Es wurde die Reinigung kontaminierter Böden zweier industrieller Altlasten sowie von Abfällen aus der brasilianischen Goldgewinnung untersucht. Die toxikologische und physikochemische Sonderstellung von Quecksilber unter den Schwermetallkontaminanten wird anhand der Quecksilberspeziation in den Bodenproben dargestellt. Die Verteilung der Spezies wurde durch Thermodesorption quantifiziert. Zur Ermittlung der Extraktionsbedingungen für die jeweiligen

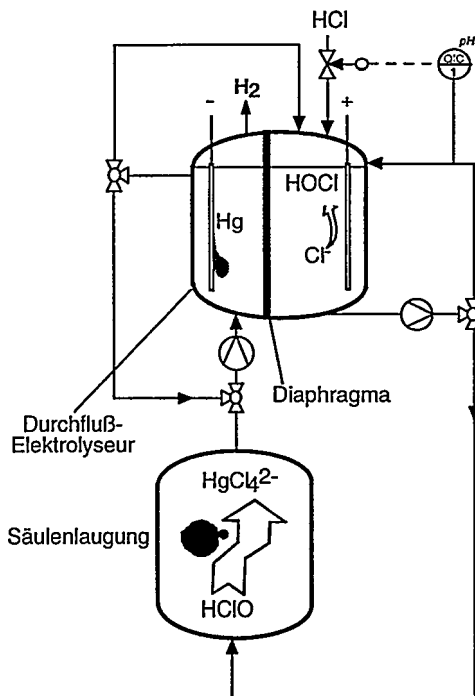


Quecksilberspeziesgemische wurden unterschiedliche Elektrolytsysteme thermodynamisch durch Minimierung der freien Enthalpie berechnet. Die Ergebnisse dienten als Grundlagen für die Versuchsplanung. Als geeignet für die Extraktion solcher Gemische erwies sich eine einbis dreimolare, oxidierende, chloridische Lösung.

Im Hinblick auf eine Abwasserminimierung wurde ein leicht regelbarer und kostengünstiger Kreislaufprozeß entwickelt: Ein Elektrolyseur, der durch ein Diaphragma in zwei Zellenhälften geteilt ist, wird mit einem Laugungsreaktor dergestalt in Reihe betrieben, daß der beladene Bodenextrakt zuerst die Kathodenkammer zur reduktiven Quecksilber-Abscheidung und anschließend die Anodenkammer zur Regenerierung von hypochloriger Säure durchströmt. So aufbereitet liegt die Extraktphase erneut als Extraktionsmittel vor und wird in die Laugung rückgeführt.

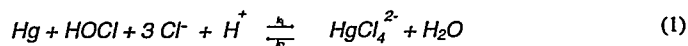
Das beladene Laugungsmittel wird filtriert in die Kathodenkammer gepumpt. Die Verweilzeit in dieser Kammer ist abhängig von dem gewünschten Konzentrationsverhältnis c_a / c_e , von dem Verhältnis Kathodenoberfläche/Zellkammer-volumen und von der Konvektion. Eine Minimierung der Verweilzeit erhält man durch den Einsatz einer Festbettelektrode.

Durch die volumenspezifisch große Oberfläche einer Festbetschüttung aus Graphit oder Blei kann die kathodische Stromdichte niedrig gehalten werden, wodurch die Stromausbeute bezüglich Quecksilber steigt. Trotzdem entsteht Wasserstoff, dessen gewünschter Austrag durch eine Aufstromführung begünstigt wird. Zur anodischen Laugungsmittel-Produktion werden dimensionsstabile, Mischoxid-beschichtete Titananoden im Abstrom umspült, um eine maximale Absorption des Chlors zu erhalten.



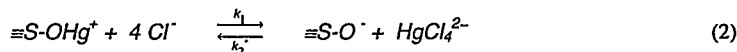
Resultate

Die Quecksilber/Feststoff-Trennung erfolgt durch chloridische Laugung. Für höhere NaCl-Konzentrationen ($[Cl^-] > 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) kann eine Laugung unter schwach sauren Bedingungen durch die Gleichung 1 beschrieben werden. Es handelt sich dabei um eine entsprechende Oxidation des elementaren oder auch organisch gebundenen Quecksilbers durch das Hypochlorit mit anschließender Komplexierung.



Bei der Laugung von Feststoffen wird der Laugungserfolg, die Ausbeute f , durch ein Re-Adsorptions-Gleichgewicht bestimmt.

Bei der Laugung von Feststoffen wird der Laugungserfolg, die Ausbeute f , durch ein Re-Adsorptions-Gleichgewicht (Gleichung 2) bestimmt. Hierbei ist $\equiv\text{S-OHg}^+$ die reaktive Oberfläche, die mit Quecksilber belegt ist und $\equiv\text{S-O}^-$ die unbelegte Oberfläche.

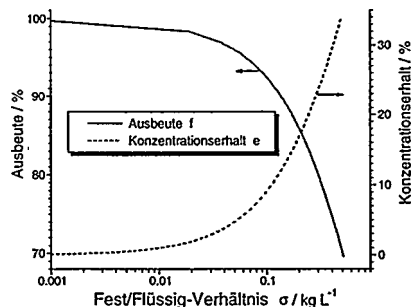


Mit der Definition $k_2 \equiv k_2^* [\equiv\text{S-O}^-]$ ergibt sich über einige Umformungen eines einfachen Ansatzes zur Reaktionsgeschwindigkeit bei einer diskontinuierlichen Laugung die Gleichung 3. Sie beschreibt den Einfluß des Fest-/Flüssig-Verhältnisses σ sowie des Ligandeneinflusses α der NaCl-Konzentration und der Ausgangskonzentration $c_{B,0}$ an Quecksilber im Boden auf die Quecksilberkonzentration $c(t)$ im Laugungsmittel.

$$c(t) = c_{B,0} \cdot \sigma \cdot \frac{k_1}{k_2 \cdot \sigma \cdot [\text{NaCl}]^\alpha + k_1} \cdot (1 - \exp(-(k_2 \cdot \sigma + k_1 \cdot [\text{NaCl}]^\alpha) \cdot t)) \quad (3)$$

$$f(t) = 100 \cdot \frac{c(t)}{c_{B,0} \cdot \sigma} \quad (4)$$

In den Gleichgewichtsterm der Laugungskinetik nach Gleichung 3 geht das Fest/Flüssig-Verhältnis σ nichtlinear ein. Die Abbildung zeigt diese Charakteristik, die einer Langmuir'schen Adsorptionsisotherme ähnelt. Sie macht ein Dilemma deutlich: Eine durch ein niedriges Fest/Flüssig-Verhältnis gesteigerte Ausbeute wird für den Preis stark verdünnter Bodenlaugen erkaufte, deren Aufbereitung sehr aufwendig ist. Dieses Dilemma wird durch eine Gegenstromführung wie der Säulenlaugung umgangen.



Durch die chloridische Laugung in einem Suspensionsreaktor (Boden-Durchsatz: 5 kg h^{-1}) können bis zu 99,6 % des Quecksilbers extrahiert und Hg-Restgehalte von weniger als 1 mg kg^{-1} Boden erreicht werden. Sofern der Boden auch mit CKW belastet ist, nehmen diese Kontaminanten ebenfalls deutlich ab. Der Einfluß der Feststoffmatrix auf die Extrahierbarkeit des bodengebundenen Quecksilbers wurde in diskontinuierlichen Extraktionen ermittelt und modelliert.

Eine kontinuierliche Aufbereitung der Bodenlaugen ist im Durchflußelektrolyseur bei einer normalisierten Raumgeschwindigkeit von $\xi_s^n = 230 \text{ h}^{-1}$ möglich. Die behandelten Bodenlaugen können in die Laugungsstufe ohne Einbuße bei der Extraktionsausbeute zurückgeführt werden. Im Technikumsmaßstab sind für die Elektrolyse 8 kW h / t Boden an elektrischer Energie erforderlich.

Ergebnis

Die hydrometallurgischen Trenntechniken Laugung und elektrolytische Quecksilberabscheidung ermöglichen einen Kreislaufprozeß mit einer hohen Trennleistung bei minimalem Abwasseranfall. Während für einen thermischen Desorptionsprozeß bei gleicher Reinigungsleistung 1700 MJ / t Boden allein an Heizöl veranschlagt werden müssen, beträgt der Energieumsatz der Elektrolaugung lediglich 40 MJ / t Boden.



DE012179018



DE99G2159

Naßmechanischer Aufschluß schwermetallbelasteter Böden

Dipl.-Ing. T. Venghaus, Prof. Dr.-Ing. J. Werther
Arbeitsbereich Verfahrenstechnik I, Technische Universität Hamburg-Harburg,
21071 Hamburg

Zielsetzung:

Das Reinigungsprinzip der Bodenwäsche liegt in der Entfernung der Schadstoffe mit der Feinfraktion, die durch Klassierung abgetrennt wird. Da die Schadstoffe oft nicht von vornherein ausreichend in den abzutrennenden Schluff- und Tonfraktionen angereichert vorliegen, wird das Bodenmaterial durch den Eintrag mechanischer Energie aufgeschlossen, wodurch Schadstoffe von den gröberen Partikeln abgeschert und in die Feinstfraktion übertragen werden. Für Mineralölkohlenwasserstoff-Verunreinigungen wurde dieser Reinigungseffekt bereits nachgewiesen. Inwieweit dieser Effekt auch bei Schwermetallkontaminationen eintritt, ist bislang nicht hinreichend bekannt.

Methoden:

Der Naßaufschluß wurde an fünf verschiedenen schwermetallbelasteten Böden untersucht. Die Energie wurde dabei alternativ mit einem Hochdruckwasserstrahl und durch ein Rührwerk in das suspendierte Bodenmaterial eingetragen. Dabei wurde die Höhe der eingetragenen Energie variiert. Durch Korngrößenanalysen und Analysen der fraktionellen Schadstoffverteilungen wurde das Umlagerungsverhalten von Feststoffmasse und von Schadstoffen zwischen den verschiedenen Korngrößenfraktionen unter dem Einfluß mechanischer Energie untersucht. Durch Modellrechnungen wurde abgeschätzt, welche Ausbeute an gereinigtem Material und welche Restbelastung bei einer nachfolgenden Klassierung in Abhängigkeit von der Art des Naßaufschlusses und vom gewählten Trennschnitt zu erzielen ist.

Ergebnisse:

Es zeigt sich, daß sich auch Schwermetallbelastungen durch den Eintrag mechanischer Energie von den Grobfractionen in die Feinstkornfraktion übertragen lassen. Die Intensität dieser Schadstoffverlagerung hängt nicht nur von der Höhe der eingetragenen Energie, sondern auch vom Mechanismus des Energieeintrags ab. Die Rührwerksattrition erweist sich gegenüber dem Energieeintrag durch einen Hochdruckwasserstrahl als bedeutend wirkungsvoller. Als Ursache hierfür wird vor allem die bedeutend längere Beanspruchungsdauer des Bodenpartikeln bei der Rührwerksattrition vermutet. Die detaillierte Analyse der Korngrößen- und Schadstoffverteilungen im Vergleich zwischen dem aufgeschlossenen und dem unaufgeschlossenen Material zeigt, daß sich die beiden untersuchten Aufschlußmethoden - abhängig von dem jeweiligen Bodenmaterial - im Verhältnis zwischen Scherwirkung und Zerkleinerungswirkung signifikant unterscheiden.

Die Berechnungen der durch nachfolgende Klassierung erreichbaren Reinigungsleistung zeigt die Bedeutung des Naßaufschlusses für die Bodenwäsche. Beispielsweise wurde ein mit 14.500 mg Zink/kg Trockensubstanz hochbelasteter Boden untersucht. Das besondere Problem dieses Bodens war die sehr breite Verteilung des Zinks über das gesamte Kornspektrum zwischen 0 und 2mm mit fraktionellen Belastungen zwischen 6.000 und 70.000 mg/kgTS, die keine Reinigung durch alleinige Klassierung ermöglichte. Nach Rührwerksattrition des Bodens lagen 85 Gew.-% der Ausgangsmasse in der Fraktion oberhalb 32 µm vor, die eine Restbelastung von lediglich 1800 mgZink/kgTS aufwies.

Mikrobielle Dekontamination von herbizidbelastetem Bauschutt, auf dem Weg zu einer technischen Lösung

R.H. Müller¹⁾, R.A. Müller²⁾, O. Zeika³⁾, W. Babel¹⁾

1) Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Umweltmikrobiologie, 04318 Leipzig, Permoserstr. 15, 2) Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Umweltbiotechnologisches Zentrum, 3) ABT Angewandte Biotechnologie, 04687 Altenhain

Problemstellung

Dekontamination von belasteten Böden mittels Mikroorganismen ist heute Stand der Technik. Bauschutt als Matrix für Kontaminationen wurde bislang wenig berücksichtigt, fällt jedoch beim Rückbau von Anlagen z.B. der chemischen Industrie als belastetes Material in großem Maße an. Nachdem sich physikalisch-chemische Methoden als ökonomisch ungünstig für eine Dekontamination erwiesen haben und Deponierung nicht akzeptabel ist, stellte sich die Frage nach einer mikrobiell vermittelten Lösung. In einem konkreten Fall wird der Bauschutt aus dem Abriß der ehemaligen Anlage zur Herbizidproduktion in Schwarzheide (Brandenburg) betrachtet, wo mit chlorierten phenolischen Verbindungen kontaminiertes Mauerwerk angefallen ist. Angesichts der Tatsache, daß wäßrige Eluate stark alkalisch und die in Rede stehenden Substanzen toxisch sind, war zu klären, ob dieses Baumaterial autochthone Mikroorganismen beherbergt, die über entsprechende degradative Potenzen verfügen, ob sie sich ggf. extern (ex situ) leistungserhaltend bzw. sogar -steigernd vermehren lassen, um sie als Starterkulturen zur Beschleunigung des Dekontaminationsprozesses einzusetzen.

Ergebnisse

Es konnten Bakterien von diesem Material isoliert und vermehrt werden, welche zum Abbau der unterschiedlichen chlorierten Phenole und Phenoxyalkansäuren unter alkalischen Milieubedingungen in der Lage sind. Angesichts der Breite des Schadstoffspektrums ist nach gegenwärtigem Kenntnisstand eine binäre Mischkultur für einen kompletten Abbau aller Kontaminanten erforderlich.

Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab haben gezeigt, daß nach Beimpfung des Materials eine Dekontamination möglich wird. Entlastung der festen Matrix führte bis auf als Sanierungsziel definierte Werte. Behandlung des Bauschutts ohne Inokulation mit den für den Abbau spezialisierten Mikroorganismen ergab dagegen keine Abreicherung der verschiedenen Substanzen über längere Zeiträume.

Für die Behandlung des Materials wurden verschiedene Verfahrensregime getestet, u.a. Biomieten- bzw. Festbettverfahren. Der Einfluß der Partikelgröße wurde berücksichtigt. Diese Untersuchungen führten zu Prozessparameter für ein beabsichtigtes Verfahren. Daraus abgeleitet zeigt sich, daß die mikrobiell vermittelte Dekontamination von Bauschutt ökonomisch sinnvoll und mit anderen Möglichkeiten der Entsorgung durchaus konkurrenzfähig ist.



DE012179027



DE99G2158

Optimierung eines Anaerobverfahrens zur Verwertung faserstoffhaltiger Reststoffe aus der Lebensmittelindustrie

Dr. rer.nat. Christiane Rieker, Dipl.-Ing. Sylvia Kretschmer,
Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer

Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde, TU München Weihenstephan,
85350 Freising

Zielsetzung

Für die Verwertung/Entsorgung stark wasserhaltiger Reststoffe der Lebensmittelindustrie, die keine Verwertung als Futtermittel finden können, bietet sich als wirtschaftlich sinnvolle Alternative zu Kompostierung und Verbrennung die Biogasgewinnung an. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt des anaeroben Abbaues ist die Hydrolyse der Faserstofffraktion. Hier erfolgt der Ansatz zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute über chemisch-mechanische Behandlungsschritte. Geringe Anlagengrößen sowie ein guter Wirkungsgrad von eingesetzter Energie und Investitionskosten in Bezug auf die Biogasausbeute sollen die Attraktivität des Verfahrens für die industrielle Anwendung erhöhen.

Methoden

Für grundlegende und richtungsweisende Untersuchungen erscheint Biertreber anhand folgender Eigenschaften als geeignetes Substrat:

- hoher Wassergehalt von 80 % w/w, dadurch sind weder Kompostierung noch Verbrennung direkt möglich
- kontinuierlicher Anfall in hohen Mengen (21 kg/hl Verkaufsbier)
- konstante Zusammensetzung mit geringer Variationsbreite
- komplexe Zusammensetzung, jedoch hoher Faserstoffanteil

Zur Gewährleistung optimaler Milieubedingungen sowie zum Test eines gezielten Einsatzes nicht-biologischer Behandlungsschritte im Verlauf des anaeroben Abbaues wurde das Verfahren in 3 Stufen unterteilt:

- Stufe 1: Hydrolyse der schnell umsetzbaren Fraktion (Protein, Fett, KH)
- Stufe 2: Hydrolyse der Faserstofffraktion (Cellulose, Hemicellulose)
- Stufe 3: Methanogenese

Vor den einzelnen Hydrolysestufen konnte eine chemisch-physikalische Behandlung zur Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit eingesetzt werden.

Ergebnisse

Eine alkalisch-mechanische Behandlung des Biertrebers mit 0,2 N Natronlauge in einer Rührwerkskugelmühle (2 mm Stahlkugeln) bewirkte eine Erhöhung der Feststoff-Hydrolyse von 50% auf >80 %. Dieses Ergebnis war unabhängig davon, ob die Behandlung vor der 1. oder vor der 2. Hydrolysestufe erfolgte. Der wesentliche Unterschied bestand darin, daß bei einer Durchführung der chem.-mech. Behandlung vor der 2. Hydrolysestufe die Verweilzeit auf die Hälfte reduziert werden konnte. Gleichzeitig konnte der energetische Wirkungsgrad verbessert werden, da durch den vorab in der 1. Stufe erfolgten Abbau die zu behandelnde Reststoffmenge nur noch 50% der Ausgangsmenge betrug.

Prozeßwasserrückgewinnung in der Getränke bzw. Lebensmittelindustrie

Dr. J. Shang
PETECH Engineering GmbH,
Postfach 2141, 59011 Hamm

In der Getränke- bzw. Lebensmittelindustrie fallen bei der Produktion große Mengen relativ gering belasteten Abwassers an z.B. Vorweicheabwasser, Mälzereiabwasser oder Brüdenkondensat bei der Milchproduktherstellung. Trotz der relativ geringen Belastung fallen vor allem aufgrund der großen Abwassermengen erhebliche Abwassergebühren an. Durch Prozeßwasser-Rückgewinnung können diese eingespart und darüber hinaus ebenfalls die Kosten für die Frischwasseraufbereitung verringert werden.

PETECH Engineering GmbH liefert Anlagen zur Behandlung industrieller Abwässer und zur Qualitätswasser-Rückgewinnung aus unterschiedlichen Prozeß- und Betriebsabwasserarten. Es ist grundsätzlich möglich, Wasser in jeder gewünschten Qualität bis hin zu Trinkwasserqualität wiederzugewinnen. Hierbei steht die Wirtschaftlichkeit der Verfahren an erster Stelle, so daß sich entgegen der landläufigen Meinung der Umweltschutz auch finanziell positiv auf den Betrieb auswirkt. Neben den umweltrelevanten Vorteilen verändern sich der Wasser-/Abwasserpreis von ca. 5,50 DM/m³ je nach lokaler Bedingung schlagartig auf ca. 1.00 DM/m³. So ist eine Kapitalrückflußzeit je nach Auslastung der Anlagen unter 15 Monaten der Regelfall.

Das patentierte Verfahren besteht hauptsächlich aus drei Behandlungsstufen: Phys.-Chem. Vorbehandlung (Filtration, Naßoxidation und Ozon), Filtrationsstufe (Ultra-, Nano, Umkehrosmose je nach Bedarf) und Entkeimung (UV oder Ozon). Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens werden im folgenden an drei Beispielen gezeigt.

In der Tabelle I werden die Analysenwerte des Permeats nach der Aufbereitung durch PETECH-Verfahren gegenüber die des Vorweicheabwassers aus der Flaschenwaschmaschine in einem Mineralbrunnen dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Qualität des zurückgewonnenen Wassers eindeutig der Qualität nach TVO entspricht. Der weitere Vorteil ist, daß das Permeat aufgrund seiner Härte (ca. 0 dH) wenig Kalkbildung neigt, so daß die Lebensdauer der Flaschenwaschmaschine wesentlich verlängert werden kann.

Das Permeat zeigt eine Qualität, die die geforderten Werte der Trinkwasserverordnung bei weitem unterschreitet. Die Leitfähigkeit ist auf unter 118 µS/cm gefallen. Der CSB-Wert konnte auf einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze gesenkt werden. Hierbei konnte völlig geruchloses, farbloses und kristallklares Permeat zurückgewonnen werden.

Mit der PETECH-Anlage wird Wasser mit einem Preis in Höhe von 0,92 DM/ m³ erzeugt.
Die Kapitalrückflußzeit beträgt in Höhe von ca. 10 Monaten.

Vorweicheabwasser (vor der Behandlung)	mg/l	Vorweicheabwasser (nach der PETECH-Anlage)	mg/l
Ca	34,0	Ca	n.n.
Mg	n.n.	Mg	<0,5
Ba	<0,1	Ba	---
Sr	<0,1	Sr	---
Fe Gesamt	1,22	Fe Gesamt	n.n.
SO ₄	26,0	SO ₄	n.n.
Cl	220,0	Cl	18,7
NO ₃	13,0	NO ₃	<1,0
PO ₄	3,0	PO ₄	n.n.
F	0,04	F	---
CSB	950-1400	CSB	7,35
pH	11,4	pH	7,51
Leitfähigkeit (µs/cm)	1800-2900	Leitfähigkeit (µs/cm)	118

Weiterhin sind die Werte des Permeats nach der Aufbereitung durch PETECH-Verfahren die der Rohwasser aus einer Mälzerei bzw. Grenzwerte nach TVO in der Tabelle II gezeigt.

Inhaltsstoffe	Rohwasser	Aufbereitung durch PETECH-Verfahren	Grenzwerte TVO
Ca (mg/l)	11,1	n.n.	400
Mg (mg/l)	n.n.	n.n.	50
NO ₃ (mg/l)	12,0	< 1,0	50,0
NO ₂ (mg/l)	0,24	0,04	0,1
Cl (mg/l)	177,2	8,4	250
Geschmack (qual.)	n.g.	frisch	-
Geruch (qual.)	streng	geruchlos	geruchlos
Trübung (qual.)	stark	kristallklar	klar
Farbe (qual.)	dunkelbraun	farblos	farblos
pH	7,2	7,15	6,5-9,5
Leitf. (µS/cm)	3300	117	2000
CSB (mg/l)	495	<15	
Temp. (°C)	27	26,5	25

Das so zurückgewonnenen Wasser kann ohne Bedenken wieder als Prozeßwasser eingesetzt werden. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wurde hier noch mal unter Beweis gestellt. Nach dem PETECH-Verfahren läßt sich Wasser hierbei zu einem Preis in Höhe von 0,37 DM/m³ (Betriebskosten) erzeugen.

In der Tabelle III werden die Werte des Brüdenkondensats bei der Milchproduktherstellung, die des nach PETECH-Verfahren aufbereiteten Prozeßwassers bzw. die nach der TVO gegenüber dargestellt.

Inhaltsstoffe	Brüdenkondensat	Aufbereitung durch PETECH-Verfahren	Grenzwerte TVO
SO ₄ (mg/l)	< 1,0	< 1,0	240
Ammonium (mg/l)	1,01	0,15	0,5
NO ₃ (mg/l)	< 1,0	< 1,0	50,0
NO ₂ (mg/l)	0,24	< 0,01	0,1
Cl (mg/l)	< 1,0	< 1,0	250
Geschmack	n.g.	frisch	-
Geruch	streng	geruchlos	geruchlos
Trübung (qual.)	stark	kristallklar	klar
Farbe	dunkel	farblos	farblos
pH	7,2	7.15	6,5-9,5
CSB (mg/l)	65	<6	

Hierbei läßt sich Prozeßwasser aus dem Brüdenkondensat zu einem Preis in Höhe von 0,68 DM/m³ (Betriebskosten) erzeugen.

Zusammenfassend lassen sich folgende feststellen:

Die Abwässer der oben genannten Beispielen können mit dem PETECH-Verfahren wiederaufbereitet und als Prozeßwasser eingesetzt werden. Das Permeat zeigt eine Qualität, die die geforderten Werte der Trinkwasserverordnung bei weitem unterschreitet. In drei Fällen konnte völlig geruchloses, geschmacksneutrales, farbloses und kristallklares Permeat zurückgewonnen werden. Die Qualität des rückgewonnenen Permeats ist mit der von Stadtwasser vergleichbar. Das rückgewonnene Wasser neigt außerdem weniger zur Kalkbildung (geringere Härte).

Die weiteren Einsatzmöglichkeiten des PETECH-Verfahrens sind unbeschränkt. Es wird zur Zeit der Einsatz des Verfahrens in der Automobilindustrie bzw. in der chemischen Industrie geprobt.



DE012179036

Kovergärung unkonventioneller Substrate

P. Weiland und G. Karle

Institut für Technologie, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)
Bundesallee 50, D-38116 Braunschweig

Kurzfassung

Mit dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz wird eine nachhaltige Schließung von Stoffkreisläufen sowie eine umweltverträgliche Verwertung organischer Reststoffe angestrebt. Die Umsetzung des Kreislaufgedankens hat zwangsläufig zur Folge, daß biogen-organische Reststoffe verstärkt in die Landwirtschaft zurückgeführt werden müssen. Die gemeinsame Vergärung von landwirtschaftlichen und außerlandwirtschaftlichen Abfällen wird daher zukünftig den bevorzugten Verwertungsweg für biogene Abfallstoffe darstellen, da von dieser Verwertungsform vielfältige technische, ökologische und ökonomische Vorteile zu erwarten sind.

Über das Gärverhalten biogener Stoffgemische aus Landwirtschaft, Industrie und Kommunalentsorgung, die häufig eine sehr einseitige stoffliche Zusammensetzung aufweisen, liegen bisher jedoch nur wenige experimentell abgesicherte Daten vor. Es war daher Ziel der Arbeit, vor allem für unkonventionelle Stoffgemische, deren Verwertung von hoher Praxisrelevanz ist, die Möglichkeiten und Grenzen einer gemeinsamen Vergärung zu untersuchen und die zur Verfahrensentwicklung notwendigen Prozeßdaten zu ermitteln. Zur Gruppe der unkonventionellen Substrate gehören beispielsweise Mischungen aus Brennereischlempen und Bioabfall sowie Mischungen aus Gülle und Rapsschrot, die hohe Ansprüche an die Verfahrensgestaltung und Prozeßführung stellen.

Zur Verfahrensentwicklung sowie zur Beurteilung der Effektivität der energetischen Nutzung dieser Nebenprodukte und Abfallstoffe wurden Versuche zur Ermittlung des Abbau- und Energiepotentials bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen in kontinuierlich betriebenen Laborreaktoren durchgeführt. Im Poster soll für ausgewählte Stoffgemische das Gasbildungspotential, der Energieertrag sowie das Abbau- und Emissionsverhalten dargestellt werden. Fernerhin werden die verschiedenen ökologischen und ökonomischen Aspekte der Kovergärung dieser unkonventionellen Abfälle erläutert und gleichzeitig neue organisatorische und technische Möglichkeiten der Kovergärung diskutiert.



DE99G2 157

Verwertung von Brauereiabfällen in der Baustoffindustrie

Matthias Knirsch, Alexandra Penschke, Winfried Ruß, Wolfgang A. Mayer, Roland Meyer-Pittroff, TU München, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, 85350 Freising

Heinrich Mörtel, Stephan Krebs; Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl III (Glas und Keramik), 91058 Erlangen

Organischer Abfall aus der Lebensmittelindustrie stellt einen bedeutenden Strom innerhalb des gesamten industriellen Abfallaufkommens in der Bundesrepublik Deutschland dar [1] und entwickelt sich auch für Brauereien zu einem immer größeren Kostenfaktor [2]. Jährlich fallen etwa 2,2 Mio. t Biertreber, 70 000 t Kieselgurschlamm und 45 000 t Altetiketten an. Die Entsorgungspreise für die Abfälle unterliegen einer großen Schwankungsbreite. Während die Brauereien für die Biertreber derzeit noch Erlöse erzielen (Verfütterung), betragen die spezifischen Kosten für eine Entsorgung von Kieselgurschlamm bis zu 544 DM/t und von Altetiketten bis zu 183 DM/t [2]. Die Entsorgung von Biertrebern in der Landwirtschaft ist jedoch vor allem im Sommer nicht gesichert. Der erhöhte Bierausstoß im Sommer führt zu größeren Trebermassen (Jahresdurchschnitt einer Brauerei mit 1 Mio. hl/a: 80 t pro Tag), welche gleichzeitig mit dem Angebot an Grünfutter konkurrieren. Auch die Entsorgung des Kieselgurschlammes in der Landwirtschaft ist umstritten, da trockene Kieselgur nach der Gefahrstoffverordnung als gesundheitsschädlich einzustufen und zu kennzeichnen ist.

Im Rahmen eines von der Bayerischen Forschungsförderung geförderten Projektes, wurde ein neuer Verwertungsweg untersucht, die Brauereiabfälle bei der Herstellung von Baustoffen, insbesondere Ziegeln und Kalksandsteinen einzusetzen [3].

Zur Verwertung als Zuschlagstoff in der Baustoffindustrie bedürfen die Treber und der Kieselgurschlamm aufgrund der schnellen Verderblichkeit dieser Abfälle einhergehend mit einer unangenehmen Geruchsentwicklung und der Veränderung ihrer physikalischen Struktur einer Konservierung. Die Partikelgröße der Altetiketten entspricht nicht den Anforderungen der Baustoffindustrie, es ist eine geeignete Zerkleinerung oder Pelletierung notwendig.

Ausgehend von Versuchen im Labormaßstab konnte zunächst gezeigt werden, daß Brauereiabfälle als Porosierungsmittel in der Ziegelherstellung eingesetzt werden können. In anschließenden Großversuchen wurden Biertreber und aufbereitete Altetiketten in der Produktion von Hintermauerziegeln erfolgreich eingesetzt. Dazu sind keinerlei betriebliche Änderungen nötig. Beim Einsatz der aufbereiteten Altetiketten in Ziegeln ist sichergestellt, daß es zu keiner Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften kommt. Es ist eine tendenzielle Verbesserung der technologischen Eigenschaften bei optimierter Aufbereitung festzustellen.

Bei der Herstellung von Kalksandsteinen kann Kieselgurschlamm einen Teil des Sandes oder Kalkes ersetzen. In einem abschließenden Großversuch konnte ein Teil des üblicherweise in einem Kalksandsteinwerk verwendeten Sandes oder Kalkes ohne signifikante Veränderungen der baustofftechnischen Eigenschaften durch ein Kalk-Kieselgurschlammgemisch ersetzt werden.

- [1] Ruß, W.; Knirsch, M.; Penschke, A.; Schöberl, H.; Herdegen, V.: Aus Abfall Wert schöpfen - Organischer Müll als Produktionsgrundlage. In: *Lebensmitteltechnik* 29 (1997), Nr. 4, S. 46-50
- [2] Knirsch, M.; Penschke, A.; Meyer-Pittroff, R.: Die Entsorgungssituation für Brauereien in Deutschland. In: *Brauwelt* 137 (1997), Nr. 33, S. 1322 - 1326
- [3] Meyer-Pittroff, R.; Mörtel, H.; Ruß, W.; Knirsch, M.; Mayer, M.; Penschke, A.: Verwertung von Brauereireststoffen in der Baustoffindustrie. Abschlußbericht des Forschungsprojektes 69/92 (1994 - 1996) gefördert durch die BAYERISCHE FORSCHUNGSSTIFTUNG. Technische Universität München, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1997

Untersuchungen zur Temperaturbildung bei der Kompostierung von Bioabfall mit hohem Laubanteil

S. Findeisen¹, V. Jacobs², B. Mahro¹

¹ Hochschule Bremen, Institut für Technischen Umweltschutz, Neustadtswall 30, 28199 Bremen

² UMWELTSCHUTZ NORD GmbH & CO, Industriepark 6, 27777 Ganderkesee

Thema

Eines der Hauptziele der Kompostierung ist die Erzeugung eines verwertbaren Produktes, das in den biologischen Kreislauf zurückgeführt werden kann. Dafür ist es wichtig, Qualitätsanforderungen einzuhalten, von denen die Hygienisierung des Kompostes eine zentrale Rolle spielt. Für Kompostwerke, die Bioabfall verarbeiten, kann die Einhaltung geforderter Hygienisierungstemperaturen schwierig sein. Das liegt an der schwankenden Zusammensetzung des Bioabfalls, der auch schlecht rottende Fraktionen in Abhängigkeit von der Jahreszeit beinhaltet [KROGMANN 1994]. Enthält der Bioabfall hohe Anteile von Laub, kann der Rotteprozeß in Bezug auf Temperaturbildung gestört werden, da Laub schlecht abbaubar ist. Im Auftrag der UMWELTSCHUTZ NORD Kompostsysteme GmbH & CO war es Ziel dieser Arbeit, Bioabfall mit hohem Laubanteil unter Einhaltung geforderter Hygienisierungstemperaturen (RAL-Gütezeichen [ANONYMUS 1992] und LAGA M10: 60 °C für eine Woche) zu kompostieren.

Methode

Es wurde angenommen, daß Laub aufgrund verschiedener Ursachen - zu weites C/N-Verhältnis, niedriger pH-Werte, Gerbstoffe und Wachse-, schlecht abbaubar ist. Durch Kompostierungsversuche von Bioabfall mit verschiedenen Anteilen Laub und Zuschlagstoffen (Brannkalk, Kalkammonsalpeter, Hühnerkot) bzw. einer Vorbehandlung von Laub (Häckseln), sollten positive Einflüsse auf die Temperaturbildung geprüft werden. Als Rotterektoren dienten verschließbare, thermoisolierte 200 l-Edelstahltonnen, die zwangsbelüftet wurden.

Ergebnisse

Bioabfall mit 50 Gew. % Laub entwickelte für nur ca. 3 Tage Temperaturen über 60°C, der Blindversuch dagegen (Biomüll ohne Laub) für über 10 Tage.

Eine Reduzierung des Laubanteils auf 25 Gew.% bewirkte eine Verlängerung auf 5-5 ½ Tage. Unter Berücksichtigung, daß die verwendeten Bioabfallchargen aus organisatorischen Gründen schon jeweils 2 Tage vor Versuchsbeginn bereit lagen und Umsetzungsprozesse begonnen hatten, kann diese Inputmischung als annähernd hygienisiert angesehen werden.

Durch die Zugabe von Brannkalk wurde keine weitere Verbesserung bewirkt.

Kalkammonsalpeter verlängerte bei einem Substrat mit 50 Gew.% Laub den Hygienisierungszeitraum vernachlässigbar. Mit nur 25 Gew.% Laub allerdings war die Abkühlungsphase länger. Daraus kann geschlossen werden, daß der zusätzliche, leicht verfügbare Stickstoff die Kompostierung des Biomülls unterstützt, weniger die des Laubes.



Häckseln von Laub verbesserte weder die kurzfristige Selbsterhitzung von 100% Laub, noch die von Bioabfall-Laubmischungen. Hier war ein Mangel an strukturbildenden Stoffen wahrscheinlich. Einzig eine hohe Zudosierung von Hühnerkot (15 Gew.%) konnte eine Aktivierung von Bioabfall mit 50 Gew.% Laub erzielen und ließ Temperaturen von 60 °C für 6 Tage entstehen (siehe Abbildung 1).

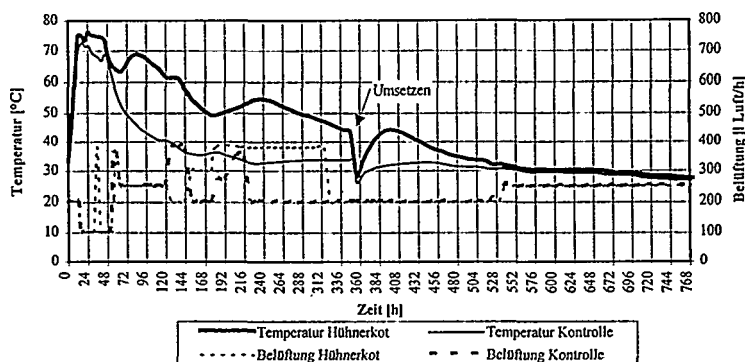


Abbildung 1: Temperaturverlauf bei der Kompostierung einer Bioabfall-Laubmischung (50 Gew.% gehäckselt Laub) mit 7,75 kg Hühnerkot (entspricht 15 Gew.% des zu kompostierenden Substrates). Die Kontrolle besteht aus dem gleichen Substrat, jedoch ohne Hühnerkot.

Diskussion

Die Abbaubarkeit von Laub kann durch Zuschlagstoffe oder Häckseln im Sinne einer Temperaturverbesserung während der Intensivrotte eines Kompostwerkes nicht gesteigert werden. Die Verfügbarkeit der Nährstoffe im Laub scheint dabei eine große Rolle zu spielen. In der Literatur werden Ligninanteile im Laub zwischen 24 und 54% TS angegeben, deren Ab- und Umbau Monate dauert. Zudem bewirken Gerbstoffe eine Fixierung des organischen Stickstoffs durch Bindung an Proteine. Auswirkungen auf die Temperaturbildungen durch Zuschlagstoffe scheinen eher durch Rotteverbesserung der Bioabfallfraktion begründet zu sein. Stickstoffdünger und mehr noch Hühnerkot aktivieren den Abbauprozess des Bioabfalls. Bei hohen Zugaben sind allerdings Geruchsprobleme zu erwarten. Zudem stellt Hühnerkot ein hygienisches Problem dar. Eine Überwachung des Laubanteils (< 25 Gew.%) im Kompostrohstoff der Kompostwerke ist demnach wichtig, um Hygienisierungstemperaturen während der Intensivrotte zu sichern.

Literatur

- Anonymus (1992) Kompost-Gütesicherung RAL-GZ 251. Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., Beuth Verlag Berlin Ausgabe Januar 1992
- Krogmann (1994) Kompostierung: Grundlagen zur Einsammlung und Behandlung von Bioabfällen unterschiedlicher Zusammensetzung. Hamburger Berichte 7, Abfallwirtschaft; Economica Verlag Bonn

Thema:

Einsatz und Prüfung von industriellen Reststoffen in der biologischen Abwasserreinigung zur Erhöhung der Recyclingquote.

Autoren:

Dipl.-Ing. G. Pretzsch, TECON GmbH, Dipl.-Ing. D. Neumann, Wacker-Chemie GmbH,
Dr.-Ing. S.-U. Geißen, Institut für Thermische Verfahrenstechnik der TU Clausthal, Dipl.-Ing.
G. Schories, Institut für Thermische Verfahrenstechnik der TU Clausthal.

Anschrift:

Technische Consult TECON GmbH, Burgstätter Str. 6, 38678 Clausthal-Zellerfeld

Zielsetzung:

Aus ökologischen und wirtschaftlichen Aspekten in Hinblick auf die Minimierung der Gesamtumweltbelastung ist die Substitution von technischen Produkten durch den Einsatz von qualitativ hochwertigen industriellen Reststoffen in der biologischen Abwasserreinigung anzustreben. Auf diese Weise können die Betriebskosten der Kläranlagen wirkungsvoll reduziert und die Kreislaufwirtschaft verbessert werden.

Hauptaufgabe dieser Arbeit ist es, geeignete Teilströme und Fehlchargen in der Industrie zu finden, diese aus dem Produktionsprozess auszuschleusen sowie die biologische Abbaubarkeit und die Wirkung von Begleitstoffen zu untersuchen.

Methoden und Resultate:

Bei Industriebetrieben die Glykole, Essigsäuren oder 1-3 wertige Alkohole einsetzen bzw. produzieren besteht die Möglichkeit Teilströme mit leichten Produktverunreinigungen und erhöhtem Wassergehalt aus dem Betriebsablauf herauszuschleusen und als externe Kohlenstoffquelle einzusetzen. Eine umfangreiche Prüfung der Stoffe durch Analyse, biologische Abbaubarkeit und gegebenenfalls Einsatz in einer Technikumsanlage zur Denitrifikation sind Voraussetzung für einen großtechnischen Einsatz der Produkte. Nach dieser Vorgehensweise konnte eine niederkonzentrierte Essigsäure eines namenhaften deutschen Chemieunternehmens nach eingehender Untersuchung aus der Produktion herausgelöst und als externe Kohlenstoffquelle in der biologischen Abwasserreinigung eingesetzt werden.

Mit einem am Institut für Thermische Verfahrenstechnik der TU Clausthal entwickelten Verfahren, dem Carbocycle-Verfahren wird aus hochbelasteten Teilströmen der Getränkeindustrie eine hochwertige Zuckerlösung gewonnen, die ebenfalls als externe Kohlenstoffquelle eingesetzt werden kann. Gleichzeitig können die Abwassergebühren des Herstellers wirkungsvoll gesenkt werden.

Ergebnis:

- Erhöhung der stofflichen Recyclingquote unter dem Aspekt der Qualitätsanforderungen für den jeweiligen Anwendungsfall.
- Verringerung der Abgabenbelastung von Industriebetrieben durch stoffliche Verwertung von Abfällen und Minderqualitäten.
- Schonung von Ressourcen und Reduzierung der Gesamtumweltbelastung.

Neues Verfahren zur Nährstoffabtrennung und Entseuchung von Gülle

Jochen Hahne und Frank Schuchardt

FAL, Institut für Technologie, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig

Einleitung

Von einer nicht bedarfsgerechten und nicht dem Stand der Technik entsprechenden Gülleanwendung können erhebliche Umweltbelastungen ausgehen, die zu hohen Ammoniakverlusten, Geruchsbelästigungen und zu verstärktem Nitrateintrag in das Grundwasser führen. Darüber hinaus kommt es insbesondere zur Akkumulation von Phosphaten in Böden und in ungünstigen Fällen zum Eintrag in Oberflächengewässer. In Einzelfällen können auch seuchenhygienische Risiken auftreten (Ausbringung von Gülle in Wasserschutzgebieten oder in der Nähe von Gewässern). Zur Vermeidung dieser Umweltbelastungen wurde ein Verfahren zur Nährstoffabtrennung und Entseuchung von Gülle mit einer Jahreskapazität von 10.000 Tonnen entwickelt (Abb.).

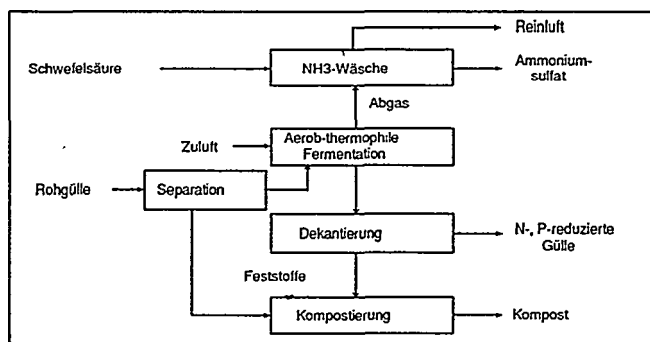


Abb: Grundfließbild des FAL-Verfahrens

Ergebnisse

Bei einer mittleren hydraulischen Verweilzeit von 3 Tagen und einer spezifischen Belüftungsrate von $10 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ Gülle} \cdot \text{h}$ wurden im Rahmen des Gesamtverfahrens durchschnittlich 15 % der Masse, 62 % der Feststoffe, 69 % der organischen Masse, 64 % des CSB, 78 % des BSB₅, 50 % des Stickstoffs und 76 % des Phosphates aus der Rohgülle abgetrennt bzw. abgebaut. Bedingt durch die Selbsterhitzung auf über 70 °C sowie der hohen Ammoniakkonzentrationen wird eine sichere Entseuchung von Schweinegülle erreicht.

Schlußfolgerung

In dem Verfahren entstehen eine von Nährstoffen entlastete, geruchsarme und hygienisch unbedenkliche Gülle, Ammoniumsulfat und Kompost.

Literatur

Hahne, J.; Schuchardt, F., Fink, A.: Aerob-thermophile Güllebehandlung zur N-Elimination und Entseuchung. Korrespondenz Abwasser 43 (1996), H. 7, S. 1256-1263.



DE012179054

Schadstoffaustrag durch Dampfinjektion in kontaminierte Böden auf Labor- und technischem Maßstab

Christoph Betz, Arne Färber, Reinhard Schmidt
Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 61, 70569 Stuttgart

Zur Sanierung von Kontaminationen der ungesättigten Bodenzone durch leichtflüchtige organische Chemikalien hat sich das Verfahren der Bodenluftabsaugung bewährt. Jedoch sind die Massenraten, mit denen der Schadstoff in die Gasphase verflüchtigt wird klein, so daß lange Sanierungszeiten entstehen können. Erweitert man dieses Verfahren durch Einbringen von Wärme in Form von Wasserdampf in den Boden, so läßt die starke Zunahme der Dampfdrücke erwarten, daß auch Schadensfälle mit schwererflüchtigen Chemikalien in relativ kurzen Zeiträumen saniert werden können.

Zur Untersuchung des Schadstoffverhaltens bei Dampfinjektion in ein poröses Medium wurden sowohl kleinmaßstäbliche Säulenexperimente als auch Versuche im technischen Maßstab in einem Großbehälter (ca. 6m x 6m x 4.5m) in der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS) an der Universität Stuttgart durchgeführt.

Die sandgefüllten Säulen wurden jeweils mit verschiedenen wasserunlöslichen Schadstoffen restgesättigt. Nach dem Schadstoffeintrag wurde die kontaminierte Sandfüllung durch Dampfinjektion saniert. Dabei tritt der Dampf in das poröse Medium ein und heizt das Korngerüst und die in den Poren vorliegende Flüssigkeit auf. Der Schadstoff verdampft und wird mit der Gasströmung an die Wärme front transportiert. Dort kondensiert er am noch kalten Korngerüst wieder aus und reichert sich vor der Wärme front an. Nach dem Dampfdurchbruch am Säulenende wird noch im Sand vorhandener Schadstoff über die Gasphase bei definierter Gemisch-Siedetemperatur ausgetragen.

Die Reinigungsleistung ist unabhängig vom Schadstoff sehr gut (Tab. 1). Die Dauer des Schadstoff-austrages ist dabei stark vom Dampfdruck des jeweiligen Schadstoffes abhängig.

Tab. 1: Schadstoffkonzentration im Boden vor und nach den Sanierungsexperimenten.

Schadstoff	Siedepunkt Reinstoff [°C]	Siedepunkt NAPL/Wasser Gemisch [°C]	Konzentration vor Sanierung [mg/kg _{Boden}]	Konzentration nach Sanierung [mg/kg _{Boden}]	Holland- Liste B-Wert [mg/kg]
TCE	87	73,4	20502	≈ 3	5
m-Xylol	139	92,6	12060	≈ 1,8	5
Mesitylen	165	96,6	12100	≈ 0,15	7
1,2-DCB	180	97,8	18454	≈ 0,7	1
Naphthalin	218	99,3	8744	≈ 0,35	20 (*)
Kerosin	150-300	-	21080	< 100	1000 (**)

(*)PAK total; (**)Mineralöle total



DE99G2155

Im VEGAS-Großbehälter wurden Experimente zur Untersuchung des Energietransportes im Boden durchgeführt. In Abb. 1 sind die Temperatur-Meßdaten zu verschiedenen Zeitpunkten in einem Schnitt durch den Großbehälter dargestellt. Es bildet sich eine stabile, vertikale Wärmefront aus.

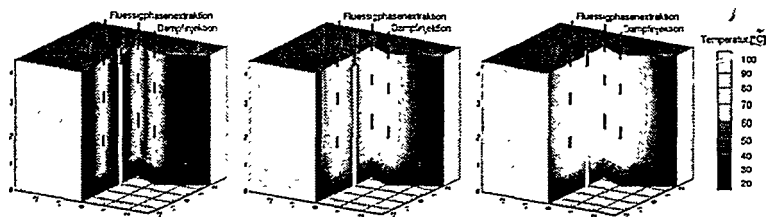


Abb. 1: Temperaturverlauf im Behälter nach 8, 43, 91 Stunden Dampfreaktion.

70 kg Mesitylen (Siedepunkt 165°C) wurden innerhalb der kreisförmig angeordneten Dampfreaktionsrohre injiziert. Durch die Sanierung wurden 61 kg Mesitylen zurückgewonnen. Dies entspricht 87% der ursprünglich eingesetzten Schadstoffmasse. Die fehlenden 9 kg des Schadstoffes sind bereits beim Injizieren außerhalb des ringförmigen Bereiches der 6 Injektionsrohre gesickert und damit für die Bilanz verloren. Über 100 Bodenproben des sanierten Bereiches ergaben durchweg Werte $< 1 \text{ mg}_{\text{Mesitylen}}/\text{kg}_{\text{Boden}}$. Damit werden die in der Hollandliste angegebenen Sanierungsgrenzwerte deutlich unterschritten. Abb. 2 zeigt den zeitlichen Verlauf des Massenaustrages.

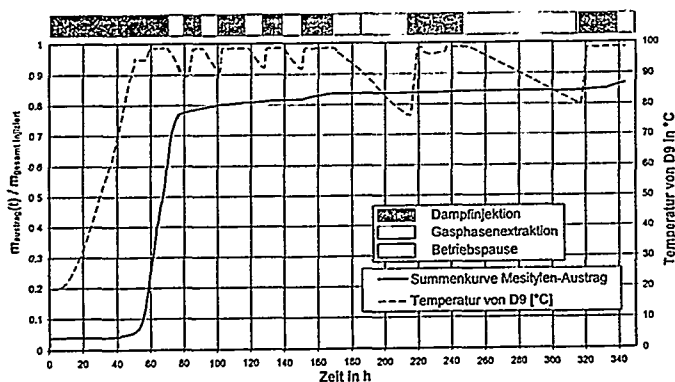


Abb. 2: Mesitylen-Austrag und Temperaturverlauf bei intermittierender Betriebsweise von Dampfreaktion und Bodenluftabsaugung.

Nachteilig wirkt sich bei der Dampfreaktion die Mobilisierung des Schadstoffes an der Wärmefront aus, wobei dieser auf die Grundwasseroberfläche absinkt, bzw. spezifisch schwerere Schadstoffe als Wasser durch das Grundwasser auf den Aquitard absinken und damit für eine in-situ Sanierung weitgehend unzugänglich sind. Dieses Problem kann durch die Injektion eines gesättigten Dampf/Luft-Gemisches, dessen Injektionstemperatur gezielt eingestellt werden kann, vermieden werden. Stufenweise oder kontinuierlich wird der Dampfanteil und damit die Temperatur erhöht. Dadurch wird die Wärmefront räumlich auseinandergezogen und dem kondensierenden Schadstoff steht ein größeres poröses Volumen zu, in dem er residual gehalten wird.



DE012179063

UMWELT
AGENTUR

Recycling schadstoffbelasteter Böden durch Einsatz modifizierter Bentonite

Dr. Volker Nitschke, Dr. Manfred van Afferden
UMWELTAGENTUR GmbH, Universitätsstr. 150, 44780 Bochum

Zielsetzung

Eine bislang im Umweltbereich wenig eingesetzte Gruppe von Tonmineralien sind die mit organischen Sorbentien modifizierten Bentonite, bei denen inerte organische Sorbentien mit Aktivkohlen und -koksen vermischt werden (Grathwohl und Einsele 1993, Breuker und Nussbaumer 1996). Derartige Mischungen verfügen über eine hohe Sorptionsfähigkeit und über gute Dichtungseigenschaften (Sheriff et al. 1989, Sell et al. 1992, Wiedemann 1995). Im Rahmen eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projektes wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem die o.g. Eigenschaften modifizierter Bentonite zur Sicherung belasteter Böden eingesetzt werden.

Methoden

Eine Schadstofffreisetzung aus schadstoffbelasteten Bodenbereichen in die Umwelt kann über die Expositionspfade Wasser und Luft erfolgen. Der Expositionspfad Luft ist nur bei sehr oberflächennahen und leichtflüchtigen Schadstoffen relevant, zur Sicherung belasteter Flächen ist daher in der Regel lediglich eine Unterbrechung des Expositionspfades Wasser erforderlich. Die Schadstofffrachten, die über diesen Expositionspfad aus belasteten Bodenbereichen ausgetragen werden, sind abhängig vom Wasservolumenstrom, den Abmessungen des belasteten Bereiches und der Schadstoffkonzentration im Wasser. Es gilt die Beziehung

$$\dot{m} = \dot{V} \cdot c$$

in der $\dot{m}$ die ausgetragene Schadstofffracht (Massenstrom), $\dot{V}$ den Wasservolumenstrom und c die Schadstoffkonzentration in der ausgetragenen wäßrigen Phase darstellt.

Im Rahmen der Verfahrensentwicklung wurden Adsorptionsuntersuchungen mit organischen und anorganischen Schadstoffen, Schadstoffgemischen, belasteten Böden und unterschiedlichsten modifizierten Bentoniten durchgeführt. Darüber hinaus wurden Durchlässigkeitsbeiwerte und das Langzeitverhalten immobilisierter Böden ermittelt.

Ergebnisse

Durch Zugabe feinkörniger modifizierter Bentonite wird das für den Wassertransport maßgebliche Grobporenvolumen deutlich reduziert. Abhängig vom Bodentyp und der eingesetzten Bentonitkonzentration verringern sich die Durchlässigkeitsbeiwerte um bis zu sechs Zehnerpotenzen.

Durch Adsorption organischer und anorganischer Schadstoffe am eingebrachten Bentonit wird die Schadstoffbelastung im Sickerwasser und in Bodeneluat nach DEV-S4 um bis zu 5 Zehnerpotenzen (z.B. EPA-PAK von 1470 auf 0,3 µg/l) reduziert.

Durch die Verringerung der Durchlässigkeit sowie die Adsorption von Schadstoffen wird ein geschlossener Bodenkörper mit hohem Rückhaltevermögen erzeugt werden. Die aus belasteten Bereichen theoretisch austretenden Schadstofffrachten werden um bis zu 11 Zehnerpotenzen reduziert (von kg/ha auf ng/ha).

Die behandelten Böden können am Standort selbst oder auf Deponien als Abdichtungsmaterial eingesetzt werden.

Kostenkalkulationen und aktuelle Ausschreibungsergebnisse für einen konkreten Schadensfall zeigen, daß die adsorptive Immobilisierung etwa 25 - 100% kostengünstiger ist als konventionelle Sanierungsverfahren.



DE99G2154

Dispergierung und nasser Aufschluß bindiger Böden bei der Bodenwäsche

Kontaminierte Böden können mittels thermischer, biologischer und/oder mechanischer Prozesse gereinigt werden. Während biologische Prozesse recht lange Zeiträume beanspruchen (Wochen bis Monate) haben thermische Prozesse den Nachteil, große spezifische Energiemengen zu benötigen. Deshalb ist es zweckmäßig, mechanische Prozesse zur Voran- oder aber auch zur Nachreinigung vorzusehen, um die schadstoffhaltigen Mengen zu reduzieren. Dabei anfallende Rückstände, die physikalisch nicht weiter anreicherbar sind, können danach einer thermischen oder biologischen Stoffumwandlung zugeführt werden.

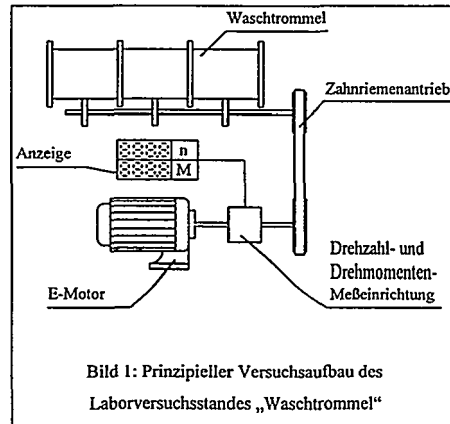
Die wirtschaftlichen Grenzen des Einsatzes von Bodenwaschanlagen werden derzeit vor allem bei der Dekontamination von stark bindigen Bodenbestandteilen (Ton, Schluff) erreicht. Wesentliche Kriterien für die Waschbarkeit stellen neben den Aufschlußverhältnissen der Bodenpartikeln die Bindungsarten des Schadstoffes und deren Beeinflussung dar. Aus großen Bodenagglomeraten, die die Schadstoffe ein- oder umhüllen, ist keine sinnvolle Schadstoffextraktion möglich. Auch die Art und Weise der Bindung des Schadstoffes an die Bodenmatrix (Schadstoff nur auf der Partikeloberfläche physikalisch oder chemisch gebunden) bestimmen deren Waschbarkeit. Eine genügende Vereinzelung der Bodenpartikeln (Dispergierung) in der Waschflüssigkeit und das Freilegen der benetzten oder kontaminierten Partikeloberflächen ist eine wichtige Voraussetzung für deren anschließende erfolgreiche Wäsche. Dabei können während der Wäsche 3 Teilprozesse unterschieden werden: Zum einen wird ein Teil des Schadstoffes in gelöster, emulgierter oder feinstkörniger Form in das Waschwasser überführt, zum anderen kommt es aber auch zu einer Umlagerung des Schadstoffes entsprechend den spezifischen Oberflächen in Richtung feinsten Bodenpartikeln einschließlich der Humusbestandteile, die anschließend einfach abklassiert werden können.

Zu diesem Zweck wurde ein Laborversuchsstand „Waschtrommel“ (siehe Bild 1) am Institut für Verfahrenstechnik aufgebaut. Er besteht aus einer Waschtrommel (Trommeldurchmesser 315mm und variable Trommellänge), die mit entsprechender Meßtechnik (Drehzahl und Drehmoment zur Ermittlung der eingetragenen mechanischen Leistung) versehen ist. Damit können Voruntersuchungen mit verhältnismäßig kleinen Probemengen durchgeführt werden, um die für den großtechnischen Maßstab zu erwartenden Wascherfolge abzuschätzen. Dabei



werden die Partikelgrößenverteilungen der Bodenpartikeln und die Schadstoffgehalte in den einzelnen Fraktionen ermittelt und in Abhängigkeit der zugeführten mechanischen Energie ausgewertet.

Ausgehend von verfahrenstechnischen Grundlagenuntersuchungen, wird ein methodischer Ansatz kurz vorgestellt, mit dem die Dispergierung des Bodens als Voraussetzung für deren



Dekontamination beschrieben werden kann. Die Größenverteilung der Bodenpartikeln wird durch eine mehrmodale logarithmische Normalverteilungsfunktion beschrieben. Die Kinetik der Boden-dispergierung wird durch einen Potenzansatz beschrieben und anschließend bilanziert. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird dann die Schadstoffextraktion von möglichst vollständig dispergierten und aufgeschlossenem Boden genauer

untersucht. Resultierend aus diesen Untersuchungen wird der Einfluß der Stoffeigenschaften (Partikelverteilung des Bodens während der Waschzeit, Schadstoffverteilung über den Partikeldurchmesser), der Prozeßgrößen (Turbulenzparameter, spezifischer Leistungseintrag) und der Apparategrößen (geometrische Abmessungen des Prozeßraumes, Rührerabmessungen, Anzahl und Größe von Einbauten) auf den Wascherfolg (Schadstoffbelastung des Bodens gesamt und nach der Abfraktionierung eines entsprechenden Feinanteiles) dargestellt.

OTTO-von-GUERICKE-UNIVERSITÄT Magdeburg

Institut für Verfahrenstechnik

PF 4120

39016 Magdeburg

Tel: 0391 - 67 18782

Fax: 0391 - 67 11160

Verfahren zur Sanierung quecksilberbelasteter Böden

Priv. Doz. Dr. Ulrich Roth; Dr. Ulf Menyes

Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald

Fachrichtung Chemie, Soldtmannstr. 16, 17489 Greifswald



DE012179081

Quecksilber nimmt auf Grund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften für die Entsorgung eine gewisse Sonderstellung ein. Einerseits ist Quecksilber ein typisches Metall, das gediegen oder in Form seiner Salze, also ionisch, auftritt. Ein Spezialfall der ionischen Form ist die Einbindung des Quecksilbers in Komplexe. Diese bilden sich zumeist mit einem Überschuß an Halogenidionen wie Chlorid oder Bromid. Auf Grund seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe ist Quecksilber als ein relativ edles Metall einzustufen, worauf seine Beständigkeit gegen Feuchtigkeit zurückzuführen ist. Somit wird elementares Quecksilber in der Natur nicht oder nur im äußerst geringen Maße oxidiert.

Andererseits ist Quecksilber unter Normalbedingungen flüssig und besitzt mit einem Siedepunkt von 356 °C eine Flüchtigkeit, die in den Bereich vieler organischer Altlasten fällt. Auf Grund des hohen Dampfdruckes enthält 1 m³ gesättigter Luft etwa 15 mg Quecksilber. Ähnliches gilt für einen ganzen Teil von Quecksilberverbindungen die zudem mehr oder weniger gut in Wasser löslich sind.

Die hohe Persistenz des Quecksilbers und seiner Verbindungen im Fettgewebe und die damit im Zusammenhang stehende hohe Toxizität macht Quecksilber zu einem entscheidenden Umweltfaktor, so daß belastete Flächen und entsprechend kontaminierte Altlasten zügig dekontaminiert oder abgeschlossen werden müssen.

Von uns wird zur Zeit eine interessante Möglichkeit für eine in-situ-Dekontamination von Quecksilber und Quecksilbersalzen untersucht.

Hier wird durch die Kombination der Oxidation des elementaren Quecksilbers im Boden und des anschließenden Auswaschens der Hg(II)-Ionen als Iodkomplex des Quecksilbers (Tetraiodomercurat) durch Mobilisierung und gezielte Sammlung der Waschwässer in Brunnen eine Abreicherung des Quecksilbers im Boden erreicht. Durch anschließendes Verdünnen mit Iodid-Ionen freiem Wasser fällt nahezu quantitativ HgI₂ aus. Nach Filtration kann das so aufgearbeitete Waschwasser wieder aufkonzentriert und eingesetzt werden. Das Kondensatwasser steht für die erneute Verdünnung zur Verfügung, so daß ein Einsatz von Frischwasser minimiert werden kann. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist, daß ein weiteres Auftreten von schädlichen Quecksilberdämpfen mit dem Beginn der Sanierung unterbunden wird. Von dem eingesetzten Dekontaminationsmittel geht keine oder nur eine

äußerst geringe Gefährdung der Umwelt aus. Für diese in-situ-Wäsche des Bodens ist eine genaue Kenntnis der geologischen und hydrogeologischen Gegebenheiten hinsichtlich Grundwassersperrschichten und -leitern notwendig.

Das Verfahren, sowie erste Ergebnisse an unterschiedlichen Bodentypen werden vorgestellt und diskutiert.

Eliminierung von PAH und Kohlenwasserstoffen durch kombinierte mechanisch-mikrobiologische Behandlung kontaminierter Böden.

M. Martienssen, G. Budahn

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, FB Biochemie/Biotechnologie,
Inst. f. Biotechnologie, Kurt-Mothes-Str. 3, 06099 Halle/S.



DE012179090

Problemstellung und Zielsetzung

Mit organischen Schadstoffen kontaminierte Böden fallen infolge industrieller Nutzung oder auch nach Unglücksfällen in großen Mengen an. Für die Reinigung dieser Böden kommen verschiedene thermische (Verbrennung, Entgasung), extraktive (Lösungsmittelextraktion, Bodenwäsche) oder auch biologische Verfahren (Mieten, Bioreaktoren) zum Einsatz.

Aufgrund der erzielbaren Reinigungsleistungen und vergleichsweise einfacher technischer Anforderungen gehört die mechanische Bodenwäsche zu den häufigsten Sanierungsverfahren für Böden. Bei diesem Verfahren werden die Bodenschadstoffe auf mechanischem Wege abgetrennt und je nach Beschaffenheit in der Waschflüssigkeit und vor allem in der Feinkornfraktion (Schluff) angereichert. Der Hauptanteil des behandelten Bodens kann nach der Bodenwäsche wiederverwertet werden. Der nach dem Waschprozeß anfallende hoch kontaminierte Schluff wird meist einer gesonderten Entsorgung zugeführt. Aufgrund dieser Verfahrenstechnik ist die Bodenwäsche allgemein nur für Böden mit einem Feinkornanteil von maximal 25% geeignet. Die Entsorgung des kontaminierten Schluffes stellt dabei einen wesentlichen Kostenfaktor dar.

In der Vergangenheit sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die kontaminierte Feinkornfraktion in einem nachgeschalteten Prozeß biologisch zu reinigen. Der Abbau der gebundenen Schadstoffe gestaltet sich jedoch meist schwierig, weil vor allem hydrophobe Verbindungen, wie langkettige Kohlenwasserstoffe oder PAK, nur eine ungenügende Bioverfügbarkeit aufweisen. Infolge dieser verminderten Bioverfügbarkeit erfolgt der biologische Schadstoffabbau häufig in technisch kaum akzeptablen Zeiträumen oder es verbleiben nach der Behandlung nicht tolerierbar hohe Restkontaminationen.

Ziel der vorgestellten Verfahrensentwicklung war es daher, die Anreicherung von Bodenschadstoffen in der Schlufffraktion weitgehend zu verhindern und sie statt dessen in einer bioverfügbaren Form dem biologischen Abbau zur Verfügung zu stellen.

Methoden und Resultate

In einem Labor-Simulationsmodell wurde der Einfluß adsorptionsfähiger Träger auf die Schadstoffverteilung bei der Reinigung von belasteten Böden untersucht. Dabei wurden reale PAK- und kohlenwasserstoffbelastete Böden von unterschiedlichen Standorten verwendet. Für die Bilanzierung der Schadstoffverteilung wurde nicht kontaminierten Böden eine definierte Menge an PAK zugesetzt.

Im verwendeten Modell wurde kontaminierter Boden mit unterschiedlichen Trägern und Wasser versetzt und anschließend über einen Zeitraum von 24 Stunden intensiv durchmischt. Anschließend wurden die Grobfraktion des Bodens, die Feinkornfraktion ($< 60 \mu\text{m}$) und die zugesetzten Träger voneinander getrennt und hinsichtlich ihrer Belastung analysiert. Die mit PAH bzw. Kohlenwasserstoffen beladenen Träger wurden nachfolgend in einer biologischen Reinigungsstufe regeneriert. Die biologische Regenerierung erfolgte in einem Wirbelschichtreaktor. Einzelne Versuche wurden in Schüttelkolben durchgeführt. Die Analyse der MKW erfolgte gaschromatographisch. PAH wurden mittels HPLC analysiert. Zusätzlich wurde der Schadstoffabbau toxikologisch (LUMISTOX) überprüft.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen war die Schadstoffverteilung zwischen den einzelnen Bodenfraktionen nach ca. 24 h weitgehend abgeschlossen (Abb. 1). Dabei wurde nach dem Zusatz von adsorptionsfähigen Trägern eine signifikant höhere Abreinigung der größeren Bodenfraktion erzielt. Diese verbesserte Abreinigung wurde vor allem bei den hydrophoberen PAH festgestellt. Durch Verwendung geeigneter Trägermaterialien war es möglich, den Übergang von PAH auf die Schlufffraktion weitgehend zu verhindern. Bei Zwei- und Dreiring-PAH trat sogar eine Abnahme der PAH in der Feinkornfraktion ein. Dementsprechend wurden teilweise bis zu 90% der vorhandenen PAH des Bodens in den zugesetzten Trägern akkumuliert (Abb. 2). Jedoch erwiesen sich sehr hohe Anreicherungsfaktoren als eher nachteilig, weil durch toxische Wirkungen die notwendigen Zeiträume für die mikrobielle Regeneration teilweise erheblich verlängert wurden.

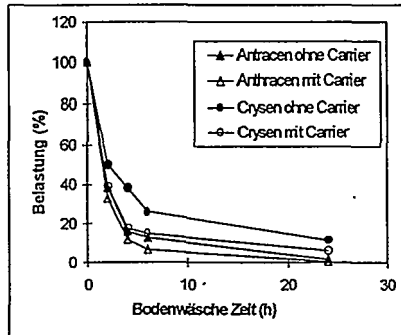


Abb. 1: Einfluß von adsorptiven Trägern auf die Eliminierung von PAH aus kontaminierten Böden.

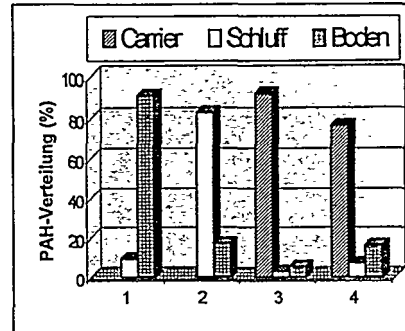


Abb. 2: Verteilung der PAH Belastung zwischen Grobkorn, Schluff und zugesetzten Biofilmmaterialien
1. unbehandelter Boden
2. Boden nach 24h ohne Carrier
3./4. Boden nach 24h mit Zusatz unterschiedlicher Carrier

Die zur Regeneration der Carrier verwendeten Mikroorganismen wurden für den jeweiligen Einsatzzweck gezielt adaptiert. Dazu wurden Mischpopulationen aus entsprechenden Standorten isoliert, auf geeigneten Trägermaterialien immobilisiert und durch Kultivierung im verwendeten Bodenwaschwasser oder in synthetischem Abwasser an die jeweils zu eliminierenden Schadstoffe adaptiert. Durch diese Adaption konnte die Regenerationszeit für die Träger von 15-25d auf weniger als 4d verkürzt werden. Da dem Boden bereits mit adaptierten Mikroorganismen bewachsene Träger zugesetzt wurden, setzte der Schadstoffabbau mit hoher Effizienz unmittelbar nach der Beladung ein. Eine weitere Steigerung der Abbauleistung wurde auch durch den Zusatz von leistungsfähigen Spezialisten aus vorangegangenen Untersuchungen nicht erzielt.

Ergebnis

Anhand einer Laborsimulation wurden die Möglichkeiten für den kombinierten Einsatz von Adsorption und biologischer Behandlung in Bodenwaschanlagen untersucht. Nach vorliegenden Ergebnissen ist die Verfahrensführung mit simultaner Schadstoffadsorption und nachfolgender mikrobieller Regeneration geeignet, eine reststoffarme Bodenreinigung insbesondere bei PAH und MKW belasteten Böden zu realisieren. Weitere Anwendungen ergeben sich beispielsweise bei der Reinigung von kontaminiertem Bauschutt oder vergleichbarer Reststoffe.

Effizienzvergleich von Vorgehensweisen zur Belastungs- und Aushubmengenschätzung - Gegenüberstellung von Plandaten und tatsächlicher Verbringungsbilanz

D. Deinzer / Ing.-Büro Dr. Pedall GmbH, Flurstraße 24, 95473 Haag
Dr. W. Kaa / Gesellschaft zur Altlastensanierung in Bayern mbH, Ottostraße 5, 80333 München
Prof. Dr. K. Knoblich / Universität Gießen, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Diezstraße 15, 35390 Gießen
Dr. G. Pedall / Ing.-Büro Dr. Pedall GmbH, Flurstraße 24, 95473 Haag
U. Wagner / Diederichs & Partner, Gutenbergstraße 13, 82178 Puchheim

Bis 1995 sanierte der Freistaat Bayern mit Gesamtkosten um 150 mio DM das tiefgründig und massiv durch Quecksilber, Antimon und Arsen belastete, etwa 1,5 ha große Industriegelände der ehemaligen „Chemischen Fabrik Marktredwitz - CFM“, welches direkt im Innenstadtbereich liegt.

1996 schloß sich die Sanierung des unmittelbar an die CFM angrenzenden Betriebsgeländes der Fa. „STELLA Keramik GmbH“, einem Schleifkörperproduzenten an - Sanierungskosten trug die Gesellschaft zur Altlastensanierung in Bayern GAB mbH unter Beteiligung der Stadt Marktredwitz. Durch Emission und Immission der benachbarten Chemiefabrik, jedoch auch durch eigene, produktspezifische Verunreinigungen waren der Boden und die Bausubstanz dieses Grundstücks verunreinigt. Insgesamt wurden bei der STELLA-Sanierung ca. 60.000 to Material ausgehoben bzw. rückgebaut und belastungsabhängig verwertet oder entsorgt.

Differenziert an die Horizontfolge des Bodens angepaßte, lineare, flächige und kubaturbezogene Erkundungsmethoden schufen die Voraussetzung zur nachfolgenden Ermittlung von Aushubmengen und Raumlagen.

Die Fixierung dieser Daten in einem Plan- und Schnittwerk bildete die Grundlage für die Kontrolle des materialartgetrennten, strossenförmig angelegten Bodenaushubs in Grundwasserfließrichtung und für die systematische Mengenflußsteuerung zur kostenoptimierten Verbringung des unterschiedlich belasteten Aushubmaterials.

Durch dieses Vorgehen wurden bei der Ausführung etwa 25% des Plankostenansatzes eingespart; die gesamten Projektkosten lagen bei 9 mio DM.

Auf Grundlage des Datenbestands aus der systematischen Erkundung wie aus der engstündigen Beprobung an Stoß und Haufwerk ist eine Bilanzierung von Soll- und Ist-Mengen mit zuzuordnenden Schadstoffgehalten möglich. Verschiedene Methoden zur Aushubmengenberechnung werden miteinander verglichen.

Untersuchungsergebnisse zur Belastungssituation aus Rammkernsondierungen, Kernbohrungen, Schlitz- und Rasterproben werden auf ihre Vergleichbarkeit mit denen der repräsentativen Haufwerksbeprobung überprüft, welche letztlich den Verbringungsweg des Aushubmaterials bestimmt.

Differenzierte Vorgehensweisen bei der Probenvorbereitung von fein-, gemischt- und grobkörnigen Bodenproben orientieren sich - wie auch das Vorgehen zur Probenahme - an Methoden, wie sie in der Qualitätskontrolle des Erzbergbaus zur Gehaltsermittlung bewährt sind. Insbesondere bei der Probenvorbereitung von grobkörnigen Material ist der Erhalt von Material- und Belastungscharakteristik im Ablauf von „Verjüngung“ bis hin zur analysenfein gemahlene Probe von großer Bedeutung.

Sequentielles Bioleaching zur Detoxifikation schwermetallkontaminierter Böden

Koeckritz, T., Kayser, G., Markert, B.

Internationales Hochschulinstitut Zittau
Markt 23
02763 Zittau



Zielsetzung

Schwermetalle werden in Böden je nach Eigenschaft der Bodenmatrix und Immissionsquelle auf unterschiedliche Art und Weise fixiert. Hiernach können die Schwermetalle in Böden als mobile über leicht lösliche bis zu residual gebundenen charakterisiert werden, die dementsprechend über ein abnehmendes Potential an Bioverfügbarkeit und Ökotoxizität verfügen.

Ziel eines sequentiellen Bioleachings ist es, Schwermetalle aus den bioverfügbaren Bodenfraktionen zu extrahieren ohne die nicht bioverfügbaren Fraktionen anzugreifen. Hiedurch soll die von Schwermetallen ausgehende toxische Wirkung minimiert werden, ohne daß ein unangemessen großer Aufwand bis zur vollständigen Entfernung der Schwermetalle betrieben wird.

Methoden

Schwermetallkontaminierte Böden aus dem Bergbaugebiet Freiberg in Sachsen werden in sequentiellen Extraktionen auf ihre Schwermetallgehalte überprüft. In den sequentiellen Extraktionen werden die Schwermetalle durch die Extraktionsmittel Aqua dest., NH_4NO_3 , NH_4OAc , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{NH}_4\text{OAc}$, $\text{NH}_4\text{-EDTA}$, $\text{NH}_4\text{-Oxalat}$, Ascorbinsäure/ $\text{NH}_4\text{-Oxalat}$ und $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ nacheinander aus der mobilen, leicht nachlieferbaren, an Mn und Fe Oxide gebundenen und residualen Bodenfraktion herausgelöst und mittels ICP-OES und ICP-MS gemessen.

Durch den Einsatz biogener komplexierender organischer Säuren sowie biogener Schwefelsäure werden die Schwermetalle aus den verschiedenen Bodenmatrices entfernt. Die Säureproduktion erfolgt mittels autotropher Thiobacillen (Thiobacillus

ferrooxidans) und heterotropher Pilze (*Aspergillus niger*, *Fusarium spec.* sowie autochtoner nicht identifizierter Stämme) aus anaeroben Seesedimenten sowie zuckerhaltigen Reststoffen (Melasse etc.) in Bioreaktoren.

Neben der Auslaugungsrate wird mittels sequentieller Extraktionen die Veränderung der Schwermetallbindungsverhältnisse im Boden erfaßt. Die behandelten Böden werden anschließend in Biotests auf ihre Toxizität überprüft. Neben der Toxizität selbst wird dabei die Bioakkumulation der Schwermetalle als Maß der Bioverfügbarkeit in Abhängigkeit zu den Bindungsformanalysen zur Bewertung des Bioleachings herangezogen.

Bisherige Ergebnisse

Durch die Bildung von Fe(III) Ionen und Schwefelsäure werden durch *Thiobacillus ferrooxidans* sehr schnell Metalle auch aus den oxidischen und der residualen Fraktion freigesetzt, die sich nach Versuchsende in den leichtverfügbaren Fraktionen wiederfinden und die Ausgangskonzentrationen dieser sogar übersteigen. Zu diesen Elementen gehören insbesondere Al, Cd, Co, Cu und Zn während die Elemente mit sehr niedrigem Löslichkeitsprodukt des entsprechenden Sulfatsalzes (Ba, Sr, Pb) in die residuale Fraktion verschoben werden.

Durch den Einsatz organischer Säuren (Glucon-, Oxal-, Citronensäure u.a) werden die Schwermetalle der leicht bis mäßig mobilisierbaren Fraktionen schon bei pH-Werten von 6 aus den Böden entfernt. Eine nennenswerte Mobilisierung toxischer Schwermetalle aus anderen Fraktionen konnte bisher nur für Al gefunden werden.

In-situ-Bodensanierung unter Nutzung der Radiofrequenz-Bodenerwärmung

U. Roland¹, M. Remmler¹ und S. Müller²

¹ UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung,
Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

² Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

Zielsetzung

Die Bodenerwärmung mittels Radiofrequenzenergie erlaubt es, ein breites Spektrum von in-situ-Sanierungstechniken einzusetzen und zu optimieren. Die gegenwärtigen Arbeiten konzentrieren sich dabei auf die Unterstützung des mikrobiellen Schadstoffabbaus und die Thermodesorption von flüchtigen Kontaminanten aus dem Boden.

Es sollen verfahrenstechnische Aspekte dargestellt werden, die es ermöglichen, die elektrische Hochfrequenzenergie mit hohem Wirkungsgrad zur homogenen Erwärmung des Bodens einzusetzen. Das Verfahren kann dabei sowohl für feuchte als auch für trockene Materialien eingesetzt werden, so daß problemlos Temperaturen über 200°C erreicht werden können.

Methoden und Resultate

Für die Experimente wurde ein kommerzieller HF-Generator (Fa. Hüttinger Elektronik) verwendet, der für die Anwendung bei der Bodenerwärmung modifiziert wurde (Fa. ARBES Berlin). Die leistungslose elektronische Anpassung des Lastwiderstandes (zu sanierender Boden) an den Generatorausgang ermöglichte es, die rücklaufende Leistung zu minimieren.

Die bisher durchgeführten Laborversuche ergaben, daß unter adiabatischen Bedingungen (keine Wärmeabstrahlung nach außen) Wirkungsgrade von mehr als 90 % erzielt werden können. Die drastische Änderung des komplexen Lastwiderstandes bei der Austrocknung des Bodens kann durch das Anpassgerät kompensiert werden. Damit war es möglich, das Verfahren im Temperaturbereich von -10°C bis 250°C einzusetzen.

Die besonders bei der Applikation für die mikrobielle Sanierung relevante Homogenität der Bodenerwärmung kann prinzipiell durch optimierte Elektrodengeometrien oder durch die Ausnutzung von Wärmetransportprozessen im Boden gewährleistet werden.

Die Radiofrequenz-Bodenerwärmung wurde bereits für verschiedene potentielle Anwendungsgebiete mit gutem Ergebnis getestet: Auftauen von gefrorenem Boden ($T_0 < -10^\circ\text{C}$), Stabilisierung einer optimalen Temperatur für mikrobielle Sanierung ($T \approx 30^\circ\text{C}$), Wasserdampfstrippen (ca. 100°C) und Thermodesorption (bis 250°C).

Vergleichende Experimente ergaben, daß die RF-Strahlung die mikrobielle Aktivität nicht negativ beeinflusst. Dies wurde einerseits für eine spezifische Reaktion (Phenolabbau durch den Stamm *Pseudomonas fluorescens* SV 35) und andererseits für eine unspezifische Quantifizierung der biologischen Aktivität (Reduktion von Dimethylsulfoxid zu Dimethylsulfid) nachgewiesen. Dieses Resultat wurde sowohl für einen kontinuierlichen Leistungseintrag (ca. 7 W) als auch beim Impulsbetrieb mit 250 W erhalten.

Schlußfolgerungen

Die Radiofrequenz-Bodenerwärmung ist eine geeignete Methode, um in-situ-Sanierungstechniken, die eine bestimmte Aufheizung des Bodens erfordern, zu unterstützen. Dabei können auch, entgegen der bisher oft vertretenen Annahme, Temperaturen weit über 100°C erreicht werden. Es wird eine hohe Effizienz bei der Umwandlung von elektrischer in thermische Energie erzielt.

Im Fall der mikrobiellen Sanierung konnte nachgewiesen werden, daß die RF-Energie in dem relevanten Frequenz- und Leistungsbereich keine negative Beeinflussung der mikrobiellen Aktivität bewirkt.

Entwicklung eines Bioreaktorverfahrens für die Behandlung PAK-kontaminierter Böden

T. Sobisch

*L.U.M. Gesellschaft für Labor-, Umweltdiagnostik und Medizintechnik mbH,
Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin*

H. Niebelschütz

ARGUS Umweltbiotechnologie GmbH, Reuchlinstraße 10/11, 10553 Berlin



DE012179116

Die Weiterentwicklung von Sanierungsverfahren hin zu kostengünstigeren Prozessen ist in Bezug auf die Wettbewerbsfähigkeit der Bodenreinigung gegenüber z.Z. bestehenden preiswerten Entsorgungsmöglichkeiten, wie Deponierung, eine wichtige Aufgabe.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) nehmen neben Mineralölkohlenwasserstoffen eine zentrale Stellung in der Altlastenproblematik ein. Die bisher entwickelten, im allgemeinen kostengünstigen, biologischen Sanierungsverfahren sind für PAK-Schadensfälle nur in eingeschränktem Maß anwendbar, da die schlechte Bioverfügbarkeit und Abbaubarkeit mit einer langen Behandlungsdauer verbunden ist.

Vor diesem Hintergrund wurde nach einer kostengünstigen Kopplung von physikalisch-chemischer und biologischer Behandlung des Bodens gesucht. Hierzu wurden an verschiedenen kontaminierten Proben mit unterschiedlichem Kontaminationsgrad und Struktur Einsatzmöglichkeiten verschiedener Additive untersucht und optimiert. Diese Untersuchungen lieferten Erkenntnisse für die gezielte Steuerung von Reinigungsprozessen für PAK-kontaminierte Materialien. Sie zeigten aber auch Grenzen des wirtschaftlich Machbaren auf. So ist die Extraktion der Materialien mit Tensidlösungen erheblich zu teuer oder verfahrenstechnisch sehr aufwendig, wenn die eingesetzten Tensidlösungen regeneriert werden sollen.

Die Schadstoffbelastung wurde mittels HPLC (16 Einzelsubstanzen der Prioritätenliste EPA 610 der US-Umweltbehörde) oder über den mit UV-Derivativ-Spektrometrie ermittelten Pyrengelgehalt charakterisiert. Bei den eingesetzten Additiven handelt es sich ausschließlich um großtechnisch verfügbare Produkte. Die für die Steigerung der Bioverfügbarkeit von PAK entwickelten Tensidkombinationen T10, T15/2S und T36/2 sind Mischungen einer hydrophilen und einer hydrophoben Komponente [1]. Im Rahmen der Untersuchungen wurden auch weitere Hilfsmittel eingesetzt (nichtionische und anionische Tenside, Dispergiermittel, Lösungsvermittler und polymere Additive).

Die Untersuchungen konzentrierten sich auf einen sandigen Boden eines ehemaligen Gaswerksstandortes. Die Ausgangsbelastung lag bei 1086 mg/kg PAK (340 mg/kg Pyren). Der Anteil an organischem Material/Leichtstoffen war sehr gering, jedoch waren die mineralischen Partikel mit einem Ölfilm überzogen (MKW nach DEV H-18 1000 mg/kg). Der Boden wurde nach einem naßmechanischen Aufschluß über Siebanalyse charakterisiert. Der Feinstkornanteil (< 63 µm) war sehr klein (ca. 5%) und hatte eine deutlich höhere PAK-Belastung. Eine einfache Naßklassierung mittels herkömmlicher Bodenwaschverfahren scheint als Sanierungsmethode jedoch nicht aussichtsreich, da für die gewaschene Sandfraktion eine Belastung von 470 mg/kg PAK gemessen wurde.

Für eine Waschvorbehandlung als Option vor dem biologischen Abbau wurden verschiedene Waschversuche durchgeführt. Hierbei erfolgte ein naßmechanischer Aufschluß und Ausspülen der Fraktion < 50 µm. Ausgewählte Ergebnisse zeigt Abb. 1. Durch Behandlung mit Wasser ohne weitere Additive läßt sich eine Schadstoffreduktion von mehr als 50% erzielen. Bei Zugabe des Dispergierhilfsmittels Z2 (Einsatzmenge bezieht sich auf % des Bodens), welches für Böden mit hohem Leichtstoffanteil effektiv ist [2,3], wurde nur eine geringfügige Verbesse-

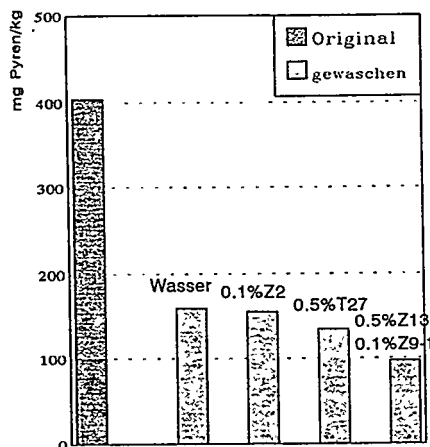


Abb.1 Waschversuche an sandigem Gaswerksboden

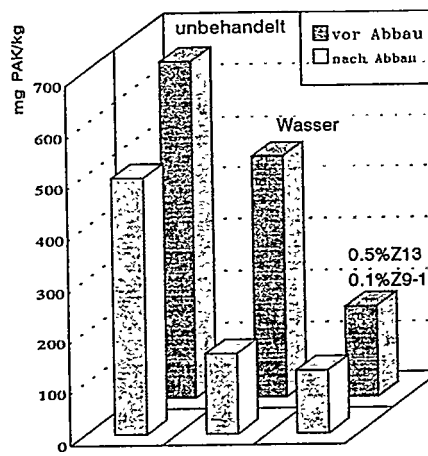


Abb.2 Einfluß der Waschvorbehandlung auf den biologischen Abbau

nung erhalten. Wurde 0.5% T27 (Tensidformulierung mit hoher Extraktionswirkung für PAK, PCB) zugegeben, betrug die weitere Schadstoffreduktion ca. 15%. Das beste Ergebnis wurde bei kombiniertem Einsatz eines Lösungsvermittlers (Z13) und eines Dispergierhilfsmittels (Z9-1) erzielt.

Die Waschvorbehandlung führte in Abbauteests zu einer wesentlichen Erhöhung der Bioverfügbarkeit (20g Boden wurden mit 180ml Mineralsalzlösung 10 Tage geschüttelt). Die weitergehende Reduktion der Ausgangsbelastung durch Washhilfsmittel hat jedoch nur relativ geringe Auswirkungen auf den Schadstoffgehalt nach biologischem Abbau (Abb. 2).

In weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluß verschiedener Additive untersucht, die direkt bei den Abbauprobeversuchen zugegeben wurden. Ein Beispiel zeigt Abb. 3. Durch Zugabe der Tensidkombination T10 läßt sich eine weitergehende Reduktion der Schadstoffbelastung erzielen. Der Einsatz des Dispergierhilfsmittels war effektiver. Insbesondere konnte die abbaufördernde Wirkung bei sehr geringen Einsatzkonzentrationen erzielt werden.

Insgesamt ist jedoch festzustellen, daß die in den Abbauteests unter verbesserten Bedingungen erhaltenen Restgehalte eine Größenordnung über den Sanierungszielwerten liegen. Deshalb wurde ein neuartiges zweistufiges Reaktorkonzept erarbeitet, dessen Effektivität in ersten Versuchen sowohl für sandige Böden als auch für eine Feinstkornfraktion aus einer Bodenwaschanlage belegt werden konnte (Patent eingereicht).

Das Verfahrenskonzept beinhaltet eine Kombination von Reinigungsprinzipien der naßmechanischen und biologischen Schadstoffbehandlung. Diese Kombination wird durch Koppelung eines Reaktors zur mechanisch-biologischen Behandlung mit einem Festbettreaktor erzielt. Das zu reinigende Material wird in dem Reaktor zur naßmechanisch-biologischen Behandlung unter Zusatz von Nährstoffen suspendiert und mechanisch aufgeschlossen. Bei kontinuierlicher mechanischer Beanspruchung wird Flüssigkeit zusammen mit suspendierten Feinstpartikeln und Leichtstoffen abgesaugt und auf eine mit stückigem Material großer spezifischer Oberfläche gefüllte Kolonne gegeben. Nach Passieren der Kolonne wird die Suspension in den Reaktor zurückgeleitet. Ein Austausch des Füllmaterials der Kolonne ist nicht erforderlich, nur gelegentliche Rückspülung, um ein Zusetzen der Kolonne zu vermeiden.

Während mit dem sandigen Gaswerksboden nach einwöchigem Schütteln unter Zusatz üblicher Nährstoffe die Belastung des Bodens nur auf 275mg/kg Pyren gesenkt wurde, konnte mit dem zweistufigen System im selben Zeitraum eine Reduktion auf 6mg/kg erzielt werden. Das verwendete Laborsystem bestand aus einem Rührreaktor, Schlauchpumpe und einer mit Aktiv-

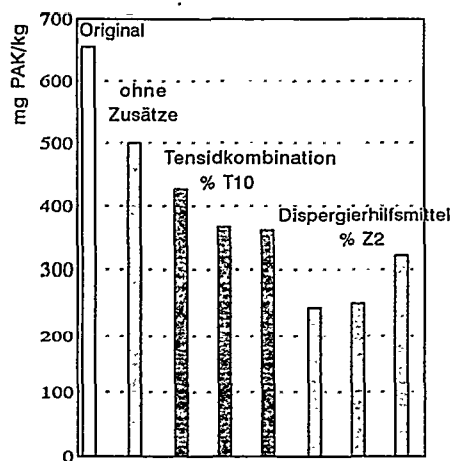


Abb.3 Einfluß von Additiven auf den biologischen Abbau (7Tage)

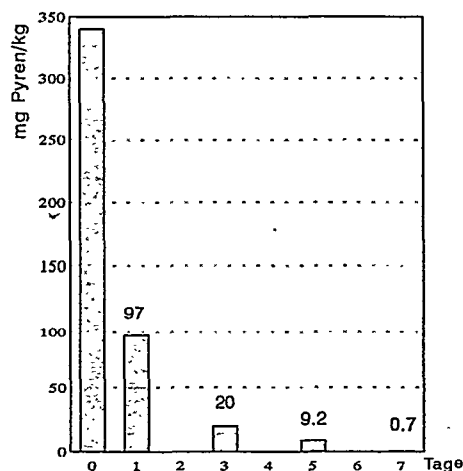


Abb.4 Schadstoffentfernung bei Einsatz des zweistufigen Verfahrens (0.5%T15/2S)

kohle gefüllten Säule. Abb. 4 zeigt die Ergebnisse bei Zusatz von 0.5% T15/2S (Vergleich nach einer Woche Schütteln nur Reduktion auf 245mg/kg Pyren). Während der Behandlung wurden die Feinstteile und Leichtstoffe aus dem Boden ausgetragen und auf der gefüllten Kolonne ausgefiltert. Während der Laufzeit wurde auch das anfänglich stark trübe Wasser klar. Nach Rückspülung wurde die gefüllte Kolonne weiterverwendet, ohne daß in Folgeversuchen (über 30, bei zeitweiser Rückspülung) eine Abnahme der Effektivität zu beobachten war. Eine weitere Optimierung konnte nach Testung weiterer Additive erzielt werden. Das beste Ergebnis wurde bei Zusatz eines polymeren Additives erreicht, das die Ausbildung von Biofilmen unterstützt (Z18). Bei Zugabe von 0.1% Z18 betrug die Restpyrenkonzentration nach drei Tagen 10mg/kg. Erfolgte eine vorherige Inkubation des Bodens mit Nährstoffen konnte eine weitere Reduktion auf 4mg/kg erzielt werden.

Die erfolgreiche Anwendung des Systems für Feinstkommateriale erfordert eine oxidative Vorbehandlung, Zugabe eines Dispergierhilfsmittels und einer speziellen Tensidkombination T36/2. Nach drei Tagen wurde ein Abbau von 120mg/kg Pyren auf 10mg/kg erreicht.

Literatur

- [1] T. Sobisch, H. Heß, H. Niebelschütz, U. Schmidt (1998) Effect of additives on biodegradation of PAH in soils, *Colloids and Surfaces A, IAP97 Special issue*, im Druck
- [2] T. Sobisch, L. Kühnemund, H. Hübner, G. Reinisch, T. Olesch, (1995) Investigations on enhanced washing of tar contaminated soils, in W.J. van den Brink et al. (eds.) *Contaminated Soil '95* Kluwer Academic Publishers, pp. 1357 - 1358
- [3] T. Sobisch, H. Hübner, L. Kühnemund, T. Olesch, (1996) Auswahl von Additiven zur Erhöhung der Reinigungswirkung von Verfahren zur Behandlung Teer- und PAK-verunreinigter Böden, in NORDAC (ed.) *NORDAC Schriftenreihe Band 5* Economica Verlag, Bonn, pp. 88 - 97

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie für die Förderung des Projekts *Verbesserung der Effizienz von mikrobiologischen ex-situ Verfahren für die Behandlung PAK-kontaminierter Böden durch Einsatz grenzflächenaktiver Additive* (FKV 0211001J6 und FKV 015042J6).

In-situ-kalibrierbarer Chemilumineszenzsensor für die Bestimmung von Wasserstoffperoxid und anderen Oxidationsmittel

E.Weckenbrock¹, E.Most¹, D.Beckmann¹, H.Stöber¹
U.Spohn², B.Fuhrmann²

¹ Institut für Bioprozeß- und Analysenmeßtechnik e.V. , Heiligenstadt

² Institut für Biotechnologie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Zielsetzung

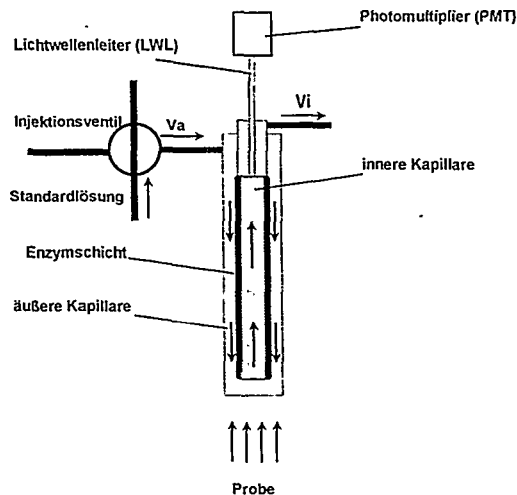
Zur Überwachung biotechnologischer Prozesse im Lebensmittel- und Umweltbereich sind schnelle und zuverlässige Analysenverfahren notwendig, die in der Lage sind, große Konzentrationsbereiche der interessierenden Analyte zu erfassen.

Unvermeidliche Veränderungen der Probenlösung nach der Probenahme, bei der Lagerung und dem Transport, wie z.B. durch Verflüchtigung und chemische Umsetzung der zu bestimmenden Substanzen führen zu erheblichen Verfälschungen der Analyseergebnisse.

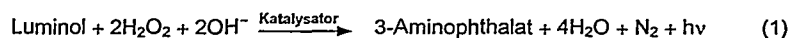
Der Projektschwerpunkt besteht deshalb auch darin, die Probenahme und die Probenvorbehandlung in das zu entwickelnde Sensorsystem zu integrieren.

Methoden und Resultate

Die chemiluminometrische Detektion in Durchflußsystemen zeichnet sich durch einen einfachen Meßplatzaufbau, hohe Empfindlichkeit und weiten Meßbereich aus. Die Abbildung zeigt den Aufbau des entwickelten Chemilumineszenzsensors, in dem die In-situ-Konditionierung der Probenlösung, -Vermischung mit dem Reagenz und -Kalibrierung realisiert wird.



Über das äußere Lumen des Sensorkapillarsystems werden das Reagenz und gegebenenfalls Standardlösung zur Sondenspitze transportiert. Über das innere Lumen wird die Reagenzlösung und die Probenlösung angesaugt, wobei die reproduzierbare Vermischung der Reaktionspartner stattfindet. Vom oberen Ende des inneren Lumens wird das, über die Länge der Kapillare erzeugte, Chemilumineszenzlicht durch ein Lichtleitkabel zu einem Photomultiplier transportiert. Es wurden zwei Versionen der Wasserstoffperoxiddetektion getestet, bei denen Wasserstoffperoxid mit Luminol nach (1) umgesetzt wird und bei denen entweder Co(II) bei einem pH-Wert von 10 bzw. fungale Peroxidase bei einem pH-Wert von 8.0 als Katalysator eingesetzt werden.



Der Einsatz immobilisierter Peroxidase im inneren Lumen der Sonde ist derzeit Voraussetzung für die In-situ-Kalibrierung des Sensors.

Ergebnis

Mit beiden Sensoren kann eine Nachweisgrenze von 10^{-7} M Wasserstoffperoxid erreicht werden, wobei in einem Bestimmungsbereich von 10^{-7} bis 10^{-3} M gearbeitet wird. Die Ansprechzeit des Sensors ist kleiner 10 s. Untersuchungen mit anderen Analyten, wie Persulfat, Perborat oder Peressigsäure, zeigen Ergebnisse in den gleichen Größenordnungen.

Schnelle Spurengasanalytik aus landwirtschaftlichen Quellen mittels Gaschromatographie und Ionenmolekülreaktions-Massenspektrometrie

Liane Hühner, Thomas Wille, Klaus-Dieter Vorlop

FAL, Institut für Technologie, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig

Einleitung

Die Landwirtschaft ist eine bedeutende Quelle für klima- und umweltrelevante Spurengasemissionen (CH_4 , N_2O , CO_2 , NH_3 , NO_x). Trotz zahlreicher Untersuchungen zu Schadgasemissionen aus Böden, Stallanlagen, Exkrementlagern und Kompostierungsprozessen gibt es jedoch noch immer große Lücken und Datenunsicherheiten, die in erster Linie auf eine unzureichende Gasanalytik zurückzuführen sind.

Ergebnisse

Mit dem hier vorgestellten gaschromatographischen System ist bei einfacher Handhabung die Simultanbestimmung der Spurengase CH_4 , N_2O und CO_2 neben O_2 und N_2 störungsfrei und über weite Meßbereiche mit hoher Präzision und Empfindlichkeit möglich. Dies wird durch die Kombination mehrerer Trennsäulen mit einer geeigneten Säulenschaltung und durch die Verwendung von drei Detektoren (ECD, FID, WLD) erreicht (Abb. 1). Das bekannte Problem der Nichtlinearität des ECDs für die N_2O -Detektion wurde dadurch gelöst, daß CH_4 in einem Prüfgasgemisch als interner Standard für eine Verdünnungsreihe eingesetzt wird. Man erhält somit durch einfache Verdünnungsschritte eine Vielzahl von Meßpunkten für die Kalibrierung des ECDs (Abb. 2).

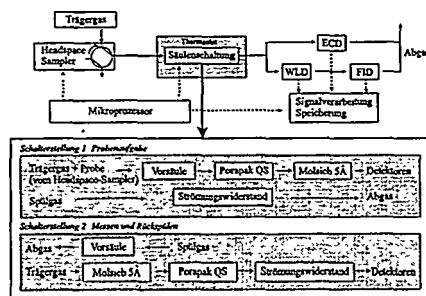


Abb. 1: Blockschaltbild des GC-Systems mit Säulenschaltung

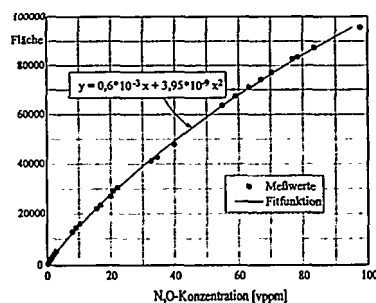


Abb. 2: Kalibrierfunktion für Distickstoffmonoxid im ECD

Mit der Ionenmolekülreaktions-Massenspektrometrie ist ein weiteres Verfahren zur Spurengasanalytik entwickelt worden, das alle Anforderungen für einen universellen Einsatz in der Landwirtschaft erfüllt.

Schlußfolgerungen

Das gaschromatographische System wird in dieser Form bereits seit Jahren erfolgreich zur Untersuchung von Spurengasemissionen bei der Lagerung und Kompostierung tierischer Exkremente eingesetzt. An einer Erweiterung des Systems zur NH_3 -Bestimmung wird gearbeitet.

Thema: Mobile und netzunabhängige Datenerfassung von
Prozeßgrößen in Kläranlagen

Autoren: G. Lauckner¹, T. Nacke¹, E. Hahne¹, A. Grodrian¹
U. Blauwitz²

Anschrift: ¹Institut für Bioprozeß- und Analysenmeßtechnik e.V.
Rosenhof
37308 Heilbad Heiligenstadt

²MEGA Technologie GmbH
Wallrothstraße 1
99734 Nordhausen

Zielsetzung: Erstellung einer portablen, netzunabhängigen On-line-Analytik
des Klärprozesses in kommunalen Kläranlagen auf der Basis von
kommerziell verfügbaren Sonden.

Methoden: Ein wesentlicher Bestandteil der Meßanordnung ist die automatische
Bestimmung der Sauerstoffsverbrauchsrate nach DIN38414, Teil 6.
Es werden folgende Meßgrößen zu frei wählbaren Abtastzeiten erfaßt:

- Sauerstoffverbrauchsrate
- Nitratgehalt
- Abwassermenge
- Trübung
- pH - Wert
- Redoxpotential
- pO₂ - Wert
- Leitfähigkeit
- Temperatur

Ergebnis: Mobiler Meßkoffer, der wichtige Meßgrößen, die für das Einfahren
von Kläranlagen von Bedeutung sind, erfaßt, speichert und über eine
Fernabfrage der weiteren Auswertung zur Verfügung stellt.

Kostengünstige Methode zur Bestimmung der Bodenatmung belasteter und unbelasteter Böden

Dipl.-Biol. Markus Robertz²⁾, Susanne Eckl¹⁾, Thomas Muckenheim¹⁾ und Dr. Leslie Webb¹⁾

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG)
Institut 6 Biologie des Stoffaustauschs¹⁾, AQUALYTIC® GmbH & Co.²⁾, Postfach 1143, D-63231 Neu-Isenburg

Ziele und Zusammenfassung

Ziel war die Entwicklung einer kostengünstigen Methode zur Messung der Bodenatmung. Die Eignung von BSB/BOD-Sensoren von AQUALYTIC® für Bodenuntersuchungen wurde in Zusammenarbeit mit dem FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH in einer umfassenden Studie gezeigt und ein Testsystem entwickelt. Die Untersuchungen mit einer Parabraunerde ergaben, daß die BSB/BOD-Sensoren bei der Messung der Bodenrespiration als kostengünstige Alternative zu aufwendigen Untersuchungsmethoden eingesetzt werden können. Die Verlässlichkeit wurde durch den Vergleich mit einem nach dem coulombmetrischen Prinzip arbeitenden Respirometer¹⁾ (Sapromat) gezeigt.

Prinzip der Methode

Das System basiert auf der Messung der Druckdifferenz im geschlossenen System: Im Zuge der mikrobiellen Atmungsaktivität (BSB) wird Sauerstoff (O_2) zu Kohlendioxid (CO_2) veratmet. Dieses wird an einen Absorber gebunden, wodurch ein der Bodenatmung proportionaler Druckabfall in der Gasphase des Reaktionsgefäßes resultiert. Dieser wird vom elektronischen Drucksensor periodisch erfaßt und gespeichert. Der Sauerstoffverbrauch kann entsprechend des gewählten Reaktor- und Bodenvolumens errechnet werden.

Testsystem

Das Meßsystem (s. Abb. 1) besteht aus den Komponenten BSB/BOD-Sensor-System, Köcher mit enthaltenem CO_2 -Absorber (0,3 g 45 %-ige KOH-Lösung oder 3 g Natronkalk), Adapter (GL 45/ Sensor) und dem Reaktionsgefäß (Nennvolumen 0,5 l).

Die Meßstellen werden über die gesamte Versuchsdauer hinweg bei 20°C in einem Thermostatschrank inkubiert.

Ergebnisse

Das vorliegende, neu entwickelte Meßsystem wurde in Untersuchungen (n 18) mit einem konventionellen, nach der coulombmetrischen Methode arbeitenden Respirometer verglichen. Wie Abbildung 2 zeigt, wurden mit beiden Testsystemen einander entsprechende Meßwerte erzielt. Der Sauerstoffvorrat im BSB/BOD-Sensor-Testsystem reichte für die Messung der Bodenrespiration über den gesamten Versuchszeitraum aus. Die Absorbermenge von 3 g Natronkalk bzw. 0,3 g KOH-Lösung 45% verfügte über ausreichend Kapazität zur Bindung des gebildeten Kohlendioxids.

Das Handling der Meßstellen erwies sich als einfach und bedienerfreundlich. Die Reproduzierbarkeit der ermittelten Werte war in allen Fällen gegeben.

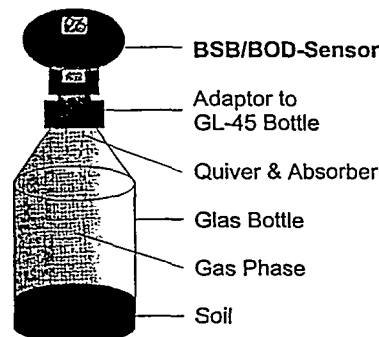


Abb.:1 Komponenten des Testsystems mit BSB/BOD-Sensoren

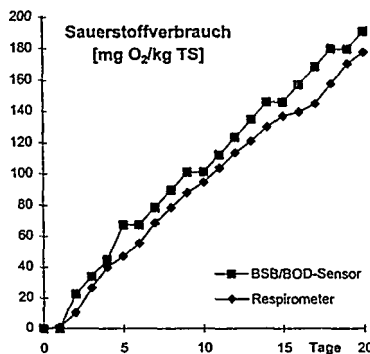


Abb.: 2 Vergleichsmessung der Bodenatmung, 200 g Parabraunerde, 0,3g Absorber KOH-Lsg. 45%

Literatur:

4) T. Beck, F. Schinner, Bestimmung der Sauerstoffaufnahme im Sapromaten, Bodenbiolog. Arbeitsmethoden, Springer-Verlag



Bestimmung der Bodenatmung stark verschiedener Bodenmaterialien mittels BOD/BSB-Sensoren

Thomas Muckenheim¹⁾, Dr. Joost Groeneweg¹⁾, Dr. Leslie Webb¹⁾ und Dipl.-Biol. Markus Robertz²⁾

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG)
Institut 6 'Biologie des Stoffaustauschs'¹⁾, AQUALYTIC® GmbH & Co.²⁾, Postfach 1143, D-63231 Neu-Isenburg

Ziel

Die prinzipielle Eignung von BSB/BOD-Sensoren der Fa. AQUALYTIC® zur Bestimmung der Bodenatmung wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. AQUALYTIC® und dem FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH bereits nachgewiesen¹⁾ (s. Poster B24). Ziel der vorliegenden Arbeiten war, die Eignung der BSB/BOD-Sensoren für unterschiedlich aktive und strukturierte Böden zu überprüfen. Dabei sollte untersucht werden, wie man einer eventuell auftretenden Sauerstofflimitierung der Bodenatmung entgegen treten kann.

Untersuchungsmaterial

Bodenmaterialien verschiedener Herkunft und Beschaffenheit (Tab.1) wurden als Schürfprobe gesammelt, gesiebt (2 mm) und über 7 Tage bei 4°C gelagert²⁾. Nach 24-stündiger Präinkubation³⁾ (20°C) im geöffneten Probengefäß wurde mit der Atommessung im jeweiligen Testsystem begonnen.

Testsystem

Eine Einheit des Meßsystems (s. Abb. 1) besteht aus BSB/BOD-Sensor-Meßsystem, Köcher mit darin enthaltenem CO₂-Absorber (0,3 g bzw. 0,6 g KOH-Lsg. 45%), Adapter (GL 45/ Sensor) und dem Reaktionsgefäß (Nennvolumen 0,5 l). Die Einheiten werden während der gesamten Versuchsdauer hinweg bei 20°C in einem Thermostatschrank inkubiert.

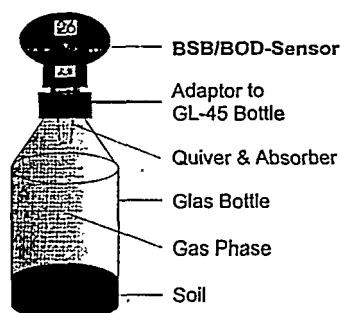


Abb.1 Komponenten des Testsystems mit BSB/BOD-Sensor

Ergebnisse

Das neu entwickelte Meßsystem wurde in Untersuchungen mit einem konventionellen Respirometer⁴⁾ (Sapromat) verglichen. Mit beiden Testsystemen wurden über einen Zeitraum von 5 Tagen unter Berücksichtigung der Standardabweichung von 10-20% übereinstimmende Meßwerte erzielt (Tab.1). Ab dem 5. Tag traten größere Abweichungen zwischen beiden Systemen auf, deren Ursachen im folgenden ermittelt und ausgeschlossen wurden.

Boden	Dichte [kg/L]	Bodenatmung [mg O ₂ /kg TS]			
		Sapromat		BSB-Sensor	
		5d	20 d	5d	20 d
Versuchstage					
Ackerboden, Kaldenkirchen (NRW)	2,58	51,5	182,9	48,0	124,2
Ackerboden, Tagebaureaktivierung, Gustorf (NRW)	2,62	63,2	187,5	51,0	119,0
Waldboden, Stadtwald Duisburg (NRW)					
organischer Horizont OH*	1,75	145,0	594,9	129,2	335,4
anorganischer Horizont AH	2,40	37,5	138,7	30,7	121,4
Kippenwald, Tagebau Welzow-Süd* (Brandenburg)	1,83	133,5	1153,9	154,3	328,2
Ackerboden mineralölbelastet, Unfall A553 Brühl (NRW)	2,46	21,5	1272,5	15,4	495,6

Tab.1: Vergleich der Bodenatmung verschiedener Proben im BOD/BSB-Sensor-System (n=10) ohne Nachbelüftung sowie im Sapromat (n=5) über 5 bzw. 20 Versuchstage, Bodeneinwaage 200 g, naturfeucht, Absorber 0,3 g bzw. 0,6 g* KOH-Lsg. 45%

Ursachen

Als Ursachen der gemessenen, geringeren Bodenatmung im BSB-Sensor-Meßsystem kommt sowohl eine Sättigung des CO_2 -Absorbers in Betracht als auch eine limitierte Sauerstoffverfügbarkeit.

Eine Reduktion der Bodenatmung trat immer dann auf, wenn zwischen 25-30 % des Sauerstoffs im Reaktionsgefäß verbraucht waren.

Ausschluß der Limitierung

Um eine Sättigung des Absorbers auszuschließen, wurde die Absorbermenge erhöht (1,8 g KOH-Lsg. 45%) und in Versuchen mit Ackerboden und Waldboden (Tab.2) spätestens dann wiederbelüftet (10 minütiges Öffnen des Reaktionsgefäßes), wenn die errechnete Sauerstoffkonzentration 75 % des Ausgangswertes betrug.

Durch diese Modifikation konnten auch über den gesamten Versuchszeitraum (>20d) übereinstimmende Ergebnisse ermittelt werden (Abb.1+2).

Waldboden, Duisburg Oh

- voluminöser Waldboden mit geringer Dichte, hohem Substratanteil, und hoher Bodenatmung

Ackerboden, Kaldenkirchen

- sandiger Ackerboden mit hoher Dichte und niedrigerer Bodenatmung

Tab. 2: Proben für die Versuche mit Wiederbelüftung

Ohne Wiederbelüftung zeigten beide Böden bei Unterschreiten einer Sauerstoffkonzentration von 70-80 % des Ausgangswerts eine niedrigere Bodenatmungsrate. Bedingt durch die verschiedenen Bodenvolumina und Aktivitäten trat die Limitierung zu unterschiedlichen Versuchszeitpunkten auf.

Mit Wiederbelüftung lieferten die BSB-Sensor-Meßsysteme und das Respirometer (Sapromaten) übereinstimmende Werte (Abb. 1+2 BSB-Sensor WB).

Zusammenfassung

In den Untersuchungen zur Ermittlung der Bodenatmung mit dem BSB/BOD-Sensor-Meßsystem der Fa. AQUALYTIC® konnte die Anwendbarkeit der Methode auf Böden sehr unterschiedlicher Beschaffenheit gezeigt werden. Vergleichsmessungen mit einem konventionellen Respirometer (Sapromat) führten zu übereinstimmenden Ergebnissen.

Eine bei hoher Bodenatmung oder voluminöser Probenbeschaffenheit absehbare Limitierung kann durch Wiederbelüftung des Reaktionsgefäßes ausgeschlossen werden. Alternativ kann durch Verwendung eines größeren Reaktionsgefäßes mehr Sauerstoff zur Verfügung gestellt werden, so daß dann eine Wiederbelüftung entfällt. Ohne ausreichendes Sauerstoffangebot in der Gasphase setzt die Limitierung der Bodenatmung bei einer Sauerstoffkonzentration unterhalb 80 % der Ausgangskonzentration ein.

Die Handhabung der Meßstellen erwies sich als einfach und bedienerfreundlich. Die Reproduzierbarkeit der ermittelten Werte war in allen Fällen gegeben.

Literatur:

- 1) S. Eckl, Diplomarbeit FH Aachen-Jülich 1998, M. Robertz et al, ISEB-Meeting 97 Leipzig, Abstracts
- 2) R. Öhlinger, F. Schinner, Probenvorbereitung, Bodenbiolog. Arbeitsmethoden, Springer-Verlag
- 3) E. Kandeler, Bodenmikrobiologischer Monitoring, Die Bodenkultur 44. Band-Heft 4 (Nov. 97)
- 4) T. Beck, F. Schinner, Bestimmung der Sauerstoffaufnahme im Sapromaten, Bodenbiolog. Arbeitsmethoden, Springer-Verlag

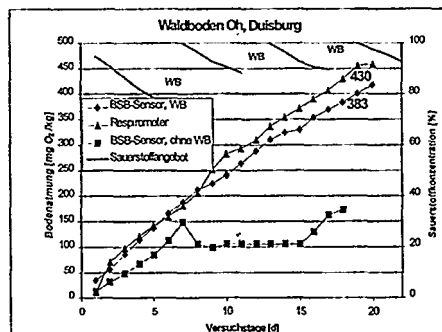


Abb.1: Bodenatmung im BSB-Sensor-Meßsystem mit u. ohne Wiederbelüftung (WB) im Vergleich zum Respirometer (Sapromat), 200g Waldboden (n=5)

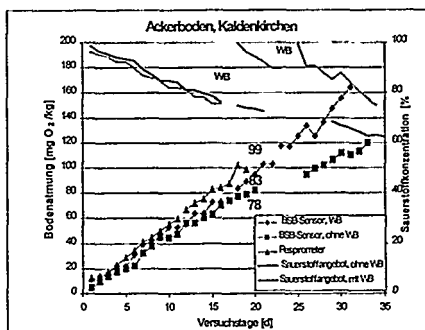


Abb.2: Bodenatmung im BSB-Sensor-Meßsystem mit u. ohne Wiederbelüftung (WB) im Vergleich zum Respirometer (Sapromat), 200g Ackerboden (n=5)

Pilotversuchsanordnung zur Evaluierung von Methoden zur In-situ-Grundwassersanierung

Die Sanierung von Boden- und Grundwasserkontaminationen durch hydraulische Maßnahmen ("pump and treat"), hat sich mehrheitlich als uneffektiv erwiesen. Als neue Sanierungskonzepte wurden In-situ-Methoden entwickelt, bei denen organische Schadstoffe direkt im Grundwasserleiter in Reaktionswänden^[1], Reaktivbrunnen oder "funnel-and-gate"-Systemen^[2] abgebaut werden.

Um In-situ-Abbauverfahren für konkrete Anwendungsfälle bei der Grundwassersanierung (Ultraschalltechnologie^[3], Air-Sparging^[4] oder heterogen katalytische Oxidationsverfahren) vergleichen und die einzelnen Verfahren durch Modifizierung bestimmter Parameter optimieren zu können, wurde eine Pilotversuchsanordnung konzipiert und gebaut. Damit entstand eine feldnahe Erprobungsmöglichkeit für Technologien zur Behandlung von Grundwässern und Aquiferen.

In der vorgestellten Versuchsanordnung wurde z.B. ein entsprechend modifiziertes Ultraschallsystem für dessen Einsatz zur Grundwassersanierung in geschlitzte ausgekleidete Bohrlöchern getestet und optimiert.

In der Anordnung kann ein Aquiferausschnitt von 1 m Länge und 1 m Höhe nachgestellt werden, wobei in unterschiedliche Aquifermaterialien sowohl simulierte Bohrlöcher bis ca. 20 cm Durchmesser als auch Ausschnitte von Reaktivwänden eingebracht werden können. Die Strömungsgeschwindigkeit kann in Abhängigkeit von der Durchlässigkeit des Aquifermaterials zwischen wenigen Zentimetern pro Tag bis zu 0.3 m pro Stunde variiert werden. Mit Hilfe von unterschiedlichen Sensoren können nicht nur die Wirkungen der im Bohrloch bzw. im Reaktionswandausschnitt installierten Abbaumethode auf das Grundwasser, sondern auch auf das umgebende Aquifer untersucht werden. Beispielsweise führt die Anwendung von Ultraschall je nach eingestrahelter Leistung zu einer Erwärmung des Aquifermaterials um 2 bis 5 K, wobei gleichzeitig die Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers beeinflusst wird.

Literatur:

- [1] E. Breitlinger, E. Bütow, *UTECH 8. Kongreß Grundwassersanierung*, 1997
- [2] G. Teutsch, P. Grathwohl, *Alltagssymposium, Stuttgart*, 1997
- [3] J. Hofmann, B. Ondruschka, K. W. Meinhardt, CUTEK-Schriftenreihe 23 (Fachtagung: Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 1996)
- [4] J. E. McCray, R. W. Falta, *Ground Water* 35, 1997, 99-110

Hochtemperaturbehandlung von Abfallstoffen mit hochkonzentrierter Sonnenstrahlung

K.-H. Funken, E. Lüpfer, B. Pohlmann, R. Dominik

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) / Hauptabteilung Energietechnik

D-51170 Köln

Telefon: 02203/601-3220 Telefax: 02203/66900 E-Mail: kh.funken@dlr.de

Ziel der Hochtemperaturbehandlung von Abfallstoffen ist

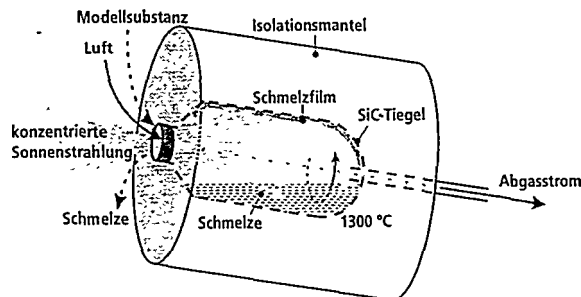
1. die Inertisierung problematischer Stoffe (Filterstäube und hochgiftige Abfallstoffe), z.B. durch Aufschmelzen und anschließendes Einschliessen toxischer Bestandteile (z.B. Schwermetalle) in die entstehende Glasmatrix
2. die Zerstörung organischer Bestandteile durch Verbrennung
3. die Rückgewinnung von Rohstoffen (Schwefelsäure, Aluminium, Formsande aus Gießereien)
4. die Reduzierung des Abfallvolumens

Der spezifische Energiebedarf liegt im Bereich von 0,5 bis 2,5 kWh/kg (2-10 MJ/kg). Ein wichtiges Ziel bei der Optimierung des Anlagenbetriebs ist die Reduzierung des fossilen Energieverbrauchs und des Abgasmassenstroms.

Der Einsatz der Sonnenenergie verspricht Vorteile bei der energieaufwendigen Behandlung niedrigkalorischer Abfälle. Es werden große Mengen fossiler Brennstoffe substituiert und die mit ihrer Verbrennung verbundenen Emissionen vermieden. Von großem Interesse ist die Beobachtung, daß in einigen Fällen durch die direkte Bestrahlung mit konzentriertem Sonnenlicht die erforderliche Reaktionstemperatur für den Abbau von Schadstoffen (z.B. halogenierten Kohlenwasserstoffen) niedriger ist als bei einem rein thermischen Abbau.

Die solarthermische Behandlung von Filterstäuben wurde bereits in theoretischen Arbeiten ausführlich untersucht. Die Hauptbestandteile dieses Abfallstoffes sind glasbildende Mineralien (SiO_2 , CaO , Al_2O_3), die bei ca. 1550 K schmelzflüssig sind. Die Energie zum Aufschmelzen wird in einer technischen Anlage über ein fokussierendes Feld von Heliostat-Spiegeln in den Reaktor gestrahlt.

Mit Hilfe von Simulationsrechnungen werden unterschiedliche Prozeßvarianten für eine fiktive Solaranlage technischen Maßstabs verglichen. Zur weiteren experimentellen Untersuchung des Verfahrens wurde ein Drehrohrreaktor im Miniplant-Maßstab am DLR-Sonnenofen aufgebaut. Experimente an dieser Versuchsanlage liefern Hinweise zu den Prozeßbedingungen bei der solarthermischen Behandlung ausgewählter Modellschmelzen. Die Abbildung unten zeigt ein Schema des Reaktors. Die konzentrierte Strahlung gelangt durch die Öffnung in einen Siliciumcarbid-Tiegel, in dem die Strahlung absorbiert wird. Reaktionstemperaturen bis zu 1300°C sind möglich.



Schema eines Drehrohrreaktors zum Aufschmelzen von Abfallstoffen mit hochkonzentrierter Sonnenstrahlung im DLR-Sonnenofen



Oxidationsgeschwindigkeiten von Rußpartikeln im konzentrierten Sonnenlicht

K.-H. Funken, E. Lüpfert, M. Hermes, K. Brühne
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)
Hauptabteilung Energietechnik
D-51170 Köln



DE012179134

Für die Entwicklung hocheffizienter Systeme zur Umwandlung von Sonnenenergie in speicherbare chemische Energie bieten sich direktabsorbierende Mikropartikel-Receiver-Reaktoren an. Diese Reaktoren ermöglichen durch die direkte Absorption der Strahlung durch Partikel, die in einem Luftstrom dispergiert sind, höhere Temperaturen im Vergleich zu herkömmlichen Solarreaktoren. Als Aerosol bieten sich aufgrund ihrer exzellenten Absorptions- und Wärmeübergangseigenschaften Kohlenstoffpartikel der Größenordnung μm und kleiner an.

Es wurde postuliert, daß die Oxidationsgeschwindigkeit von Ruß unter Bestrahlung größer ist als die rein thermische Oxidation bei gleicher Temperatur. Daher wurden in dieser Untersuchung die Oxidationsgeschwindigkeiten von Rußpartikeln im konzentrierten Sonnenlicht bestimmt und mit denen der rein thermischen Oxidation bei gleicher Temperatur verglichen. Die Messungen wurden im Sonnenofen der DLR in Köln durchgeführt. Mit Hilfe eines neuentwickelten Versuchsaufbaus können im Vergleich mit vorherigen Untersuchungen höhere Bestrahlungsstärken bei gleichzeitig niedrigeren Temperaturen erreicht werden.

Als Reaktor dienen aus Quarzglas gefertigte Spiralreaktoren verschiedener Reaktionsvolumina, die sich in einem elektrisch beheizbaren und zugleich bestrahlbaren, isothermen Reaktionsraum befinden. Rußpartikel, die durch den Luftstrom getragen werden, absorbieren im Reaktionsraum die Strahlung des konzentrierten Sonnenlichts ($400\text{-}700\text{ kW/m}^2$) und oxidieren zu CO und CO₂. Die Konzentrationen dieser Oxidationsprodukte werden mit Hilfe eines IR-Spektrometers bestimmt.

Voraussetzung für die Messungen war zunächst die Lösung folgender Probleme:

- Erzeugung einer stabilen Beladung der Luft mit Kohlenstoffpartikeln
- On-Line Überwachung der Konstanz der Beladung
- Regelung des partikelbeladenen Gasstromes
- Zuverlässige Meßergebnisse trotz verbleibender Schwankungen der Aerosolkonzentration

Der Reaktionsverlauf der Kohlenstoffreaktion wird anhand der CO und CO₂-Konzentration im Produktgasstrom des Reaktors bei Teilumsatz bestimmt. Diese Rohdaten werden mit Hilfe des „unreacted shrinking core“-Modells ausgewertet. Dieses Modell setzt eine kugelförmige Partikelform voraus (durch TEM-Aufnahmen bestätigt) und nimmt an, daß die Reaktion immer an der Oberfläche eines noch nicht reagierten Teilchenkerns stattfindet. Bis jetzt konnte kein signifikanter Einfluß des konzentrierten Sonnenlichts auf die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Rußproben festgestellt werden.



DE99G2147

Heterogenisierte Photosensibilisatoren für solare photochemische Anwendungen

C. Sattler¹, D. Faust¹, K.-H. Funken¹, G. Horneck², B. Milow¹, J. Ortner¹, M. Sattlegger¹,
M. Schäfer² und C. Schmitz²

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., D-51170 Köln
¹Hauptabteilung Energietechnik und ²Institut für Luft- und Raumfahrtmedizin

Telefon: 02203-601-3226; Fax: 02203-66900;
e-mail: kh.funken@dlr.de oder juergen.ortner@dlr.de

Die Verwendung von homogenen Sensibilisatoren in der solaren Detoxifizierung und Desinfektion von kontaminiertem Wasser mittels Photooxydation ist eine intensiv untersuchte Technologie. In Gegenwart eines Sensibilisators wie Rose Bengale oder Methylblau wird unter Bestrahlung reaktiver und cytotoxischer Singulett-Sauerstoff hergestellt.

Diese organischen Photosensibilisatoren produzieren im ausreichendem Maß Singulett-Sauerstoff in wässrigen Lösungen, aber sie sind nicht photostabil, so daß eine Nachdosierung während des Prozesses notwendig ist. Weiterhin befinden sich nach der Degradierung der Pigmente Abbauprodukte in den behandelten Lösungen, die zu einer neuen Verunreinigung des Wassers führen.

Die Autoren berichten über die Synthese von neuen heterogenisierten Photosensibilisatoren, welche die erwähnten Nachteile der homogen gelösten Photosensibilisatoren bei der Detoxifizierung und Desinfektion vermeiden. Die ausgewählten Farbstoffe wurden an Polymere gebunden und können unter anderem für die Produktion von Singulett-Sauerstoff in wässrigen Systemen verwendet werden. Erste Laborergebnisse zur Wirksamkeit der neuen Farbstoffe im Vergleich zu Rose Bengale werden präsentiert.

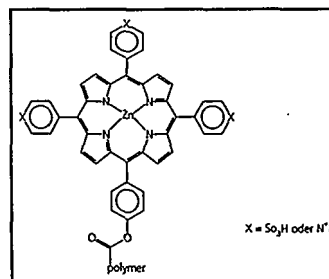
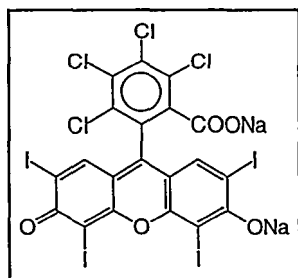


Abbildung: Rose Bengale und polymergebundene Phthalocyaninfarbstoffe als Sensibilisatoren in der Wasserreinigung



DE012179143



DE99G2146

Verbesserung der Energiebilanz durch Feststoffseparation bei einem kombinierten Verfahren aus Klärschlamm-desintegration und Vergärung

Dipl.-Ing. T. Onyeché*, Dipl.-Biol. O. Schläfer*, Dipl.-Ing.(FH) Holger Klotzbücher*,
Dr.-Ing. M. Sievers*, Prof. Dr.-Ing. A. Vogelpohl**

*Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH (CUTEC), Leibnizstraße 21 und 23

**Institut für Thermische Verfahrenstechnik (ITV), Leibnizstraße 15,
38678 Clausthal-Zellerfeld

Zielsetzung

Durch das Kreislaufwirtschaftsgesetz kommt auch der Vermeidung und Verminderung von Klärschlämmen zukünftig eine besondere Bedeutung zu. Ein mögliches Verfahren, die Klärschlammenge zu vermindern, ist die Kombination aus Vergärung und Zellaufschluß (Desintegration). Durch Desintegration werden Zellinhaltsstoffe freigesetzt und einer Vergärung zugänglich gemacht. Für eine technische Umsetzung sollte die Energiebilanz aus Methanproduktion und Energieaufwand für die Desintegration positiv sein. Nach dem aktuellen Stand der Forschung ist die Energiebilanz, im Labormaßstab bestenfalls ausgeglichen. Im technischen Maßstab ist sie noch ungünstiger, weil hier ein geringerer Aufschlußgrad erreichbar ist. Ziel der Untersuchungen war es, die Bilanz mit einfachen Mitteln deutlich zu verbessern. Dies läßt sich z.B. mit einer der Desintegration vorgeschalteten Feststoffaufkonzentration erreichen.

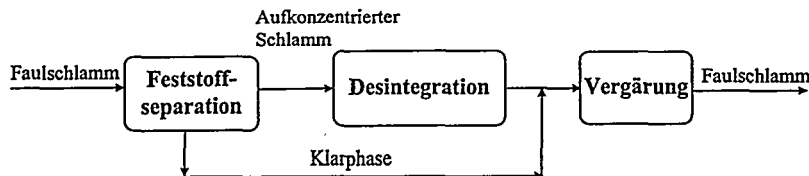
Methoden und Resultate

Zunächst wurden mit technisch ausgefaulten Klärschlämmen vergleichende Laboruntersuchungen mit den Zellaufschlußgeräten

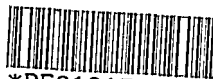
- Hochdruckhomogenisator,
- Ultraschallhomogenisator und
- Scherspalthomogenisator

durchgeführt und in Batchversuchsreihen die Gasproduktion und der Energiegewinn ermittelt. Die besten Desintegrationsergebnisse wurden mit dem Hochdruckhomogenisator erzielt. Die weiteren Untersuchungen zur Energiereduzierung beim Zellaufschluß wurden daher an diesem Gerät durchgeführt.

Der Aufschlußgrad eines Homogenisators in bestimmten Bereichen wird unterproportional von der Zellkonzentration beeinflusst, d.h., die Energieausnutzung ist umso größer, je höher die Zellkonzentration ist. Aus diesem Grund wurde der Hochdruckhomogenisation eine Feststoffseparation vorgeschaltet (siehe nachfolgende Abbildung).



DE99G2 145



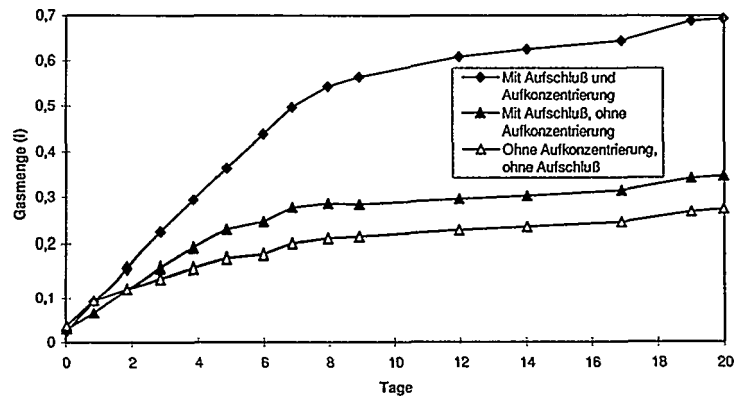
DE012179152

In Vergärungsversuchen mit aufkonzentrierten und anschließend homogenisierten Klärschlämmen konnte gegenüber den nichtkonzentrierten Vergleichsproben eine erheblich höhere Gasproduktion erreicht werden. Dies bedeutet einen zusätzlichen Energiegewinn durch die erhöhte Methanausbeute bei gleichzeitiger Verringerung des Trockenrückstandes im Klärschlamm.

Die Vergärungsversuche wurden in speziell gefertigten Labor-Vergärungsflaschen (0,5 L) bei ca. 37 °C durchgeführt. In einem Versuchsansatz wurden Faulschlämme zunächst aufkonzentriert und anschließend mit dem Hochdruckhomogenisator bei 500 bar aufgeschlossen. In einem zweiten Ansatz wurden Faulschlämme eingesetzt, welche ohne vorherige Aufkonzentration aufgeschlossen wurden. Als Vergleichsprobe wurden Schlämme eingesetzt, die weder aufkonzentriert noch aufgeschlossen wurden (Nullprobe). Die Vergärungsdauer betrug ca. 20 Tage (Ende der Faulgasproduktion).

Ergebnisse

Durch die Aufkonzentration der Faulschlämme vor der Desintegration konnte der Energieverbrauch in der Gesamtbilanz um ca. 85 % von 4000 auf 500 kJ/kg Trockenrückstand gesenkt werden. Dies wurde erreicht durch eine um ca. 150 % gesteigerte Methangasproduktion bei gleichzeitiger Reduzierung des erforderlichen Drucks im Hochdruckhomogenisator. Mit einer optimierten Abstimmung der beiden Verfahren Feststoffseparation und Desintegration ist eine positive Energiebilanz zu erwarten. Diese nachzuweisen ist Ziel zukünftiger Untersuchungen.



Neues Verfahren zur Asbestsanierung

Die Gel-Methode

Achim van Huet, Klaus Gerhard Schmidt, Stefan Haep

Institut für Umwelttechnologie und Umweltanalytik e. V. (IUTA)

Bliersheimer Straße 60, 47229 Duisburg

Im Auftrag der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) wurde in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Institut für Lebensmitteltechnik ein Verfahren entwickelt, mit dem die Faserfreisetzung bei der Sanierung leicht gebundener Asbestprodukte reduziert wird.

Zielsetzung der Arbeiten war die Erhöhung der Arbeitssicherheit und der Schutz der Umwelt sowie die Reduzierung der Faserverschleppungsgefahr. Darüber hinaus wurde die Unterschreitung der Faserfreisetzung auf unter 150 000 Fasern/m³ angestrebt, wodurch Sanierungstätigkeiten als *Arbeiten geringen Umfangs* durchgeführt werden können. Diese in der TRGS 519 als maßgebliche Richtlinie für die Asbestsanierung eingeführte Rubrik beinhaltet Ausnahmen und Vereinfachungen bei der Sanierung.

Aufgrund der Geometrie der Feinstaubfasern mit Durchmessern kleiner 1 µm zeichnen sich diese Partikel durch hohe Verweilzeiten in der Luft und Filtergängigkeit aus. Beide Punkte stehen für ein hohes Expositionsrisiko und Verschleppungspotential.

Durch das Benetzen der Asbestprodukte mit biologischen Quellstoffen werden die Fasern noch am Objekt vor der Sanierung in eine elastische Gel-Matrix eingebunden. Das Abtragen des Gel-Faser-Verbundes erfolgt wie bisher mechanisch und mit Hilfe von Saugeinrichtungen. Bereits freigesetzte Fasern werden durch einen definierten Quellstoffsprühnebel und insbesondere einer erzielten Wasserdampfübersättigung aufgrund von Kondensations- und Koagulationsvorgängen einem Partikelwachstum unterworfen. Im Gegensatz zur Benetzung mit reinem Wasser, welches mit abnehmenden Partikelradien einer ansteigenden Verdunstung unterliegt (Kelvin-Effekt), werden mit Quellstoff benetzte Partikel nicht wieder freigesetzt.

Im Rahmen einer Sanierung eines Industriegebäudes konnte die Praxistauglichkeit des Verfahrens unter Beweis gestellt werden. Die Faserfreisetzung durch den Einsatz der Gel-Methode konnte die Faserfreisetzung von über 2 Mio. Fasern/m³ (Literaturwert) auf 30 000 bis 100 000 Fasern/m³ herabgesetzt werden. Bei allen Freigabemessungen wurden die zur Aufhebung der Schutzmaßnahmen vorgeschriebenen Grenzkonzentrationen sicher eingehalten, was bei den vorherrschenden Bedingungen nur auf die konsequente Fasereinbindung mit Hilfe der Gel-Methode während der Sanierung zurückzuführen war.

Mit Hilfe der Gel-Methode konnte somit erstmalig leicht gebundener Blauasbest (Krokydolith) im Rahmen von *Arbeiten geringen Umfangs* nach der Methode 1 (Entfernen) saniert werden und bereits während der Verfahrenseinführung neben der Erhöhung der Arbeitssicherheit eine Kostenreduzierung von 20 % im Vergleich zur „klassischen“ Methode erreicht werden.

DECHEMA-Jahrestagung 26.-28. Mai 1997 in Wiesbaden

Posterpräsentation Gebiet B: Umwelttechnik

Titel:

"Entwurf, Konstruktion und Bau einer neuartigen Ozonerzeugereinheit"

Autoren:

Furche, Th.; Köhler, G.; Schönenberg, R.*); Fender, M.*); Nickel, W.**)

Anschrift:.

Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung GmbH
Otto-Schott-Straße 13
07745 Jena

*)Fachhochschule Wiesbaden
Außenstelle Rüsselsheim
Am Brückweg 26
65428 Rüsselsheim

**)Rudolf Fritz GmbH & Co. KG
Hans-Sachs- Straße 17-23
65428 Rüsselsheim

Zielsetzung:

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung einer neuartigen durchschlagssicheren Ozonerzeugereinheit mit einem keramischen Dielektrikum. Das Gerät bietet gegenüber herkömmlichen Anlagen den Vorteil, daß es bei gleicher Sauerstoffzufuhr eine höhere Ozonausbeute erreicht. Die benötigte Energie zur Ozonerzeugung ist geringer. Die Kompaktbauweise (Baukastensystem) ermöglicht eine variable Ozonproduktion zwischen 50 g und 1 kg Ozon pro Stunde. Der Einsatz des Gerätes ist für die Reinigung von Trinkwasser, Abwasser und Schwimmbadwasser möglich.

Methoden und Resultate:

Bei der Realisierung des Forschungsvorhabens wurden 2 Wege beschritten: Einerseits wurde eine Vorrichtung zur Erzeugung von Ozon mit rohrförmigen Elektroden aus rostfreiem Stahl, der mit einer keramischen Beschichtung versehen wurde, hergestellt. In einer zweiten Variante (basierend auf der Offenlegungsschrift DE 195 03 200 A1 von Prof. Schönenberg) wurde ein Apparat zur Erzeugung von Ozon im elektrischen Feld mit keramischen Röhrchen als Dielektrikum entwickelt und gebaut. Ein Vorteil dieser Anordnung ist es, daß ein elektrischer Durchschlag des festen Dielektrikums mit Sicherheit auszuschließen ist, weil der Durchschlagsweg durch das keramische Dielektrikum etwa gleich groß ist wie der Weg durch das Gas um dieses

Dielektrikum. Ein weiterer Vorteil des keramischen Ozonerzeugers ist der geringere Energiebedarf je Menge hergestelltem Ozon im Vergleich zu bisherigen Geräten. Für die Ozonerzeugung wird das Prinzip der stillen elektrischen Entladung genutzt. Zwischen zwei Hochspannungselektroden befindet sich ein keramisches Dielektrikum (Schicht, Röhrchen oder Wabenkörper) mit ϵ_r zwischen 20 und 80, welches von der einen Elektrode durch einen definierten Luftspalt getrennt ist. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes an die Elektroden kommt es innerhalb der Entladungsstrecke zur Bildung eines Ozon-Sauerstoff-Gemisches. Zur Vermeidung der NO_x -Bildung wird als Einsatzgas reiner Sauerstoff verwendet. Um eine hohe Ozonausbeute zu erreichen, muß die geerdete Elektrode gekühlt werden.

Weitere wichtige Kriterien sind die Luftspaltbreite, die Stromform, die Frequenz sowie die Gestaltung der Elektroden.

Nach bisher vorliegenden Messungen beträgt der erforderliche Energiebedarf zur Erzeugung von einem Gramm Ozon statt üblicherweise 8 - 10 Wh nur ca. 4 Wh.

Ergebnis:

Es wurde ein Ozonerzeuger als Labormuster hergestellt., der in der Lage ist, ca. 100 g Ozon pro m^3 Sauerstoff zu erzeugen. Das entspricht ungefähr einer Ozonmenge von 20 g pro Stunde bei einem Gasdurchsatz von ca. 216 l pro Stunde. Der Energiebedarf zur Ozonerzeugung liegt deutlich niedriger als bei herkömmlichen Geräten. Die Anlage ist durchschlagssicher und bedarf daher nur eines geringen Wartungsaufwandes.

Anmerkung:

Das Forschungsthema wurde unter der Fördernummer 05845 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Sitz Osnabrück, gefördert.

Abluftreinigung durch fraktionierende Kondensation - Anlagenkonzeption und erste Ergebnisse

Zur Reinigung von mit organischen Lösungsmitteln beladener Abluft werden in der industriellen Praxis bisher vorwiegend adsorptive und absorptive Verfahren angewendet. Die Rückgewinnung der eingesetzten Lösungsmittel in flüssiger Form und deren Rückführung in den Produktionsprozeß macht dabei aber einen zusätzlichen Verfahrensschritt notwendig.

Bei der Abluftreinigung durch Kondensation der DampfkompONENTEN ist es prinzipiell möglich, in einem Verfahrensschritt die Abluft bis auf die geforderten Grenzwerte zu reinigen und die in flüssiger Form gewonnenen Lösemittel unmittelbar dem Prozeß wieder zuzuführen. Abhängig von Festpunkt und Dampfdruckkurve der verwendeten Lösungsmittel sind dazu unter Umständen sehr tiefe Temperaturen notwendig, die sich wirtschaftlich nur mit Hilfe von flüssigem Stickstoff erreichen lassen.

Die Auslegung solcher Kondensatoren erfolgt bisher weitgehend empirisch, da die Modellierung besonders bei Mehrkomponentengemischen und unter Berücksichtigung der auftretenden Nebelbildung sehr aufwendig ist. Der stationäre Betrieb dieser Anlagen wird durch das mögliche Einfrieren des Kondensates erschwert. Weiterhin werden in den Kondensatoren infolge von Nebelbildung und Wiederverdampfung oft nur unbefriedigende Abscheideergebnisse erzielt. So hat sich diese Technik der Kryokondensation von organischen Lösungsmitteln trotz einiger Vorteile gegenüber gängigen Abluftreinigungsverfahren am Markt noch nicht durchsetzen können und findet bislang allenfalls als Vorabscheidungsstufe für hochbeladene Abluftströme Anwendung.

Zum Verständnis der Vorgänge in einem Lösungsmittelkondensator wurde eine Versuchsanlage geplant und aufgebaut. Bei der Konzeption der Anlage wurde besonderen Wert darauf gelegt, die Bildung von nur sehr schwer abscheidbaren Nebeltröpfchen weitestgehend zu verhindern. Außerdem wurde eine indirekte Kühlung mit flüssigem Stickstoff realisiert, das heißt der Stickstoff kommt nicht mit dem Lösungsmittel in Berührung und kann somit beispielsweise für die Inertisierung weiterverwendet werden. Der Kondensator wurde als vertikaler Rohrwendelkondensator ausgelegt, in dem die beladene Abluft in einem Ringspalt von unten nach oben im Gegenstrom sowohl zum Kälteüberträger in der Rohrwendel als auch zum ablaufenden Kondensatfilm geführt wird. An verschiedenen Höhen im Kondensator sind Kondensatsammelwannen angebracht.

Erste Messungen mit n-Heptan in Stickstoff belegen die grundsätzliche Funktionstüchtigkeit des Kondensators und zeigen, daß ein stationärer Betrieb der Anlage möglich ist. Bei einer Austrittstemperatur des Gas - Dampf - Gemischs nahe des Gefrierpunktes werden Abscheidegrade von über 95% erreicht.

Zur theoretischen Beschreibung wurde ein eindimensionales Modell entwickelt, das insbesondere die heterogene, sekundäre Nebelbildung sowie die Wiederverdampfung berücksichtigt. Nach Vorgabe von Stoff- und Betriebsdaten können die Temperatur- und Konzentrationsverläufe sowie anfallende Kondensatmengen vorausberechnet werden. Bei Verwendung eines Lösungsmittelgemischs lassen sich außerdem die an den einzelnen Sammelwannen aufgefangenen Kondensatfraktionen nach Menge und Zusammensetzung vorab bestimmen.



DE012179161

Minderung von Quecksilber-Emissionen mittels Keramikreaktoren

Ass.Prof.Univ.DoZ.Dipl.-Ing.Dr.techn.J. DRAXLER, Dipl.-Ing.Markus NEHAMMER

TU Graz, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Die selektive Abtrennung von Quecksilber bzw. seiner Spezies aus dem Rauchgasstrom von thermischen Anlagen kann mit Hilfe von amalgamierbaren Metallen und/oder Legierungen bzw. anorganischen und/oder organischen Salzverbindungen, die auf keramische Trägermaterialien aufgebracht sind, beinahe quantitativ erfolgen.

Durch das Aufbringen der Reaktandenbeschichtung auf einen porösen keramischen Träger mit optimierter Porenstruktur, mit Hilfe eines additiven in sich geschlossenen Verfahrens, sind nahezu vollständige Umsätze auch bei hohen Gasgeschwindigkeiten, höheren Abgastemperaturen und/oder sehr niedrigen Quecksilberkonzentrationen realisierbar, so daß auch in Zukunft ein weit niedrigerer gesetzlicher Grenzwert als der derzeit geltende von $0,05 \text{ mg/Nm}^3$ erfüllt werden kann.

Die eingesetzten gas/solid-Reaktoren können durch die entsprechende Wahl der Reaktandenbeschichtung bzw. des Trägermaterials (Porenstruktur) auf den jeweiligen Anwendungsfall bzw. auf die im Abgasstrom vorliegenden Quecksilberverbindungen bzw. -mengen abgestimmt werden. Elementares und/oder ionisches Quecksilber wird mittels reversibler chemischer Reaktionen an der Oberfläche der Reaktoren gebunden, angereichert und intoxifiziert. Durch die reversible Bindung wird eine Rückgewinnung des Quecksilbers als Wertstoff in hoher Reinheit ermöglicht und der g/s-Reaktor kann wiederum nach der Regenerierung zur Quecksilberabscheidung eingesetzt werden.

Bei der Entwicklung der metall- und salzbeschichteten Adsorbentien wurde bewußt darauf geachtet, daß neben der Herstellung, der Nutzung, der Regenerierung auch die mittel- bzw. langfristig zu erfolgende Entsorgung der g/s-Reaktoren den Prinzipien des integrierten Umweltschutzes Folge leistet. Das gesamtheitliche Konzept vermeidet die Entstehung von Reststoffen völlig und garantiert die anthropogene Kreislaufschließung des öko- und humantoxikologisch relevanten Schadstoffes Quecksilber.



DE99G2144



DE012179170

H.-R. Paur¹, H. Büchele¹, S. Andreason², R. Willms³

¹ Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Technische Chemie,
76021 Karlsruhe, Postfach 3640

² Götaverken Miljö AB, 40 272 Göteborg, Schweden

³ Krupp-UHDE GmbH, Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund

Minderung der Quecksilberemission einer Klärschlammverbrennungsanlage

Trotz eines deutlichen Rückganges der Quecksilberfracht im Klärschlamm ergeben sich bei Klärschlammverbrennungsanlagen (KSVA) Probleme mit der Einhaltung des Hg-Grenzwertes von $50 \mu\text{g mN}^{-3}$ der 17. BImSchV. Der Grund hierfür ist die Emission einer relativ hohen Konzentration von elementarem Hg^0 , das in konventionellen Naßwaschsystemen nicht zurückgehalten werden kann. Bisher fallen bei der Hg^0 -Abscheidung durch Flugstromverfahren große Mengen eines kontaminierten kohlenstoffhaltigen Reststoffes an, der unter Tage entsorgt wird. Ziel der Untersuchungen ist die Entwicklung und Erprobung des MercOx-Verfahrens, bei dem Hg^0 nahezu abfallfrei aus dem Abgas der KSVA abgeschieden werden kann. Hierzu wird das im Abgas transportierte Hg^0 durch das Oxidationsmittel H_2O_2 in leichtlösliches ionisches Quecksilber umgewandelt, das in einer nachfolgenden Waschstufe abgeschieden wird. Das gelöste Quecksilber kann dann leicht durch Ionenaustauscher bzw. Fällungsreagenzien aus dem Abwasser entfernt und entsorgt werden.

An der KSVA Karlsruhe wurde eine MercOx -Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab errichtet. Diese Anlage wurde im Bypass zur Betriebsanlage betrieben. Sie besteht aus einem Oxidationsreaktor, einem Quenchteil und einem sauer betriebenen Füllkörperwäscher. Die Quecksilberkonzentrationen wurden mit manuellen und kontinuierlichen Verfahren (Hg-Mat 2) im Roh-, im Reingas sowie im Abwasser bestimmt. Die Querempfindlichkeiten der kontinuierlichen Meßgeräte wurden quantifiziert und die Meßergebnisse mit den Handmessungen korreliert. Bei einer Versuchskampagne über 26 Stunden wurde die Quecksilberbilanz des Verfahrens aufgestellt. Die gute Übereinstimmung des im Abgas abgeschiedenen Quecksilbers mit der in der Waschlösung wiedergefundenen Quecksilbermenge beweist die Qualität der durchgeführten Emissionsmessungen. Der Einfluß der Verfahrensparameter Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, H_2O_2 -Stöchiometrie (bez. auf SO_2) und der Hg-Konzentration in der Waschlösung auf den Hg-Abscheidegrad wurde quantifiziert. Hierbei wurde festgestellt, daß eine wesentliche Reduktion der H_2O_2 - Stöchiometrie gegenüber früheren Untersuchungen möglich ist. Mit den optimierten Parametern wurde das Verfahren im Dauerbetrieb über 120 Stunden getestet. Dabei wurde bei einem Abscheidegrad von 83% eine Hg-Restemission von nur noch $20 \mu\text{g mN}^{-3}$ gemessen. Gleichzeitig wurde SO_2 praktisch vollständig abgeschieden.



DE99G2143



Untersuchung einer Verfahrenskombination zur Reinigung eines komplex kontaminierten Grundwassers

Kontaminiertes Grundwasser fällt größtenteils bei vorhandenen Altlasten als auch bei Havariefällen im mit wassergefährdenden Stoffen arbeitenden Gewerbe an. Während bei Havariefällen meistens ein mit wenigen bekannten Stoffen kontaminiertes Grundwasser entsteht, stellen die aus Altlasten hervorgehenden Grundwasserkontaminationen aufgrund ihrer Komplexität hohe Anforderungen an die Aufbereitung dieser Wässer. Hier führt meistens nur eine Kombination von Trennprozessen zum gewünschten Erfolg.

Die Kosten eines Verfahrens zur Reinigung eines komplex kontaminierten Grundwassers werden durch die notwendigen Verfahrensschritte sowie durch die in den einzelnen Verfahrensschritten eingesetzten Hilfsstoffe und die anfallenden Reststoffe bestimmt. Eine Rückgewinnung der organischen Wasserinhaltsstoffe ist aufgrund der Komplexität der erhaltenen Schadstoffgemische häufig wenig sinnvoll und ökonomisch nicht vertretbar.

Die durchgeführten Untersuchungen erstrecken sich auf eine Vielzahl von Wasserreinigungsmethoden, um unter Berücksichtigung aller kostenverursachenden Faktoren einen Vorschlag für eine optimale Reinigung für ein regional vorliegendes, stark kontaminiertes Grundwasser zu erarbeiten.

Das verwendete Grundwasser enthält biologisch schwer abbaubare organische Komponenten in einem komplexen Gemisch. Das zur Reinigung anstehende Grundwasser hat einen Schlammgehalt von 10 - 15 %. Weitere ausgewählte Parameter des kontaminierten Grundwassers sind: CSB 1000 - 1400 mg/l; BSB₅ 80 - 130 mg/l; AOX 13 - 22 mg/l; TOC 100 - 150 mg/l; BTEX 15 - 20 mg/l; LAKW 10 - 15 mg/l und SHKW 50 - 75 mg/l.

Vor der Durchführung der Untersuchungen war eine mechanische Vorbehandlung des Wassers notwendig. In allen Fällen wurde das kontaminierte Grundwasser zur Schlamm- und Schwebstoffentfernung filtriert. Die Filtration erfolgte mittels Druckfiltration (6 bar) mit Filtern einer Porenweite von 0,45 µm.

Weiterhin wurden die Strippung mit Luft, die Fällung/Flockung, die Naßoxidation und die Adsorption.

Beim Luftstrippen wurde der Luftstrom variiert, um einen optimalen Luftstrom zur Entfernung des leichtflüchtigen Anteils der organischen Komponenten zu erreichen. Es war festzustellen, daß der Einfluß des Luftvolumenstromes relativ gering war, so daß eine Minimierung des Luftstromes vorgenommen wurde. In weiteren Untersuchungen wurde versucht, mit unterschiedlichen Mengen von Fällungs- und Flockungsmitteln die durch äußere Einflüsse verursachte erneute Trübung des Wassers und im Wasser enthaltenen höhermolekulare Stoffe zu entfernen. Bei der Naßoxidation wurden unterschiedliche Oxidationsmittel getestet. Hierbei wurde in Abhängigkeit vom Oxidationsmittel eine TOC-Reduzierung von 20 bis 80 % beobachtet. Die Adsorptionsuntersuchungen wurden mit verschiedenen Adsorbentien zur Entfernung von Restkonzentrationen organischer Komponenten durchgeführt. Die Analyse der anfallenden Proben erfolgte mit Hilfe der Summenparameter TOC und AOX.

Die Erarbeitung eines Vorschlages zu einer Verfahrenskombination erfolgte anhand der Reinigungsleistung der einzelnen Verfahrensschritte.

Gefördert durch das Stipendienprogramm der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

G. Pajonk, H.-D. Steffens

Elektrochemie & Korrosion, Werkstofftechnologie, Universität Dortmund, 44221 Dortmund

Einleitung

Viele metallische Werkstoffe bilden bei Luftzutritt thermodynamisch stabile Oxide. An der Oberfläche austenitischer Stähle und Nickelbasislegierungen entstehen beispielsweise farblose, wenige Nanometer dicke, amorphe Oxidschichten, die als Passivschichten bezeichnet werden. Sie bedecken den Werkstoff vollständig und schützen ihn, sofern chemisch inerte Oxide wie Chromoxid vorliegen, vor weiteren Korrosionsangriffen. Anlauffarben und Zunder, die zufolge einer Wärmebehandlung oder beim Schweißen in der Wärmeeinflußzone gebildet werden, sind ebenfalls oxidischer Natur. Sie sind zumeist kristallin und porös. Als Folge ihrer im Vergleich zu Passivschichten abweichenden Zusammensetzung und Morphologie begünstigen Anlauffarben das Entstehen von Korrosionsspalten und Belüftungselementen, so daß die Korrosionsbeständigkeit von Bauteilen erheblich herabgesetzt wird. DIN 17440 fordert daher für ein Optimum an Beständigkeit grundsätzlich eine saubere bzw. metallisch blanke Oberfläche, die durch nachträgliche Passivierung in einen geschützten, definierten Oberflächenzustand versetzt wird.

Klassische Methoden der Entzunderung

Zum Entfernen von Anlaufschichten und Schweißzunder existieren eine Reihe von Verfahren, die auf mechanischen (Schleifen, Bürsten), chemischen (Beizen) und elektrochemischen Vorgängen beruhen. Mit steigendem Grad der Oberflächenveredelung verursachen sie der vorgenannten Reihe folgend zusätzliche Kosten. Eine klassische Reinigungsmethode ist das Beizen mit Mineralsäure- und flußsäurehaltigen Präparaten. Diese Beizmittel sind für den jeweiligen Einsatzfall angepaßt als Badbeizen, Sprühbeizen oder Beizpasten im Handel. Das chemische Beizen erlaubt es, Metalloberflächen vollständig und auf einfache Art und Weise zu entzundern. Durch den Einsatz eines flüssigen Mediums lassen sich auch schwerzugängliche Stellen, z. B. Rohrrinnenwände von Oxiden befreien. Infolge des Materialabtrags werden eigenspannungsbehaftete Randschichten und durch den Glühvorgang erzeugte Verarmungszonen beseitigt.

Wegen der inzwischen sehr drastischen Reglementierung durch neue Umwelt- und Arbeitnehmerschutzaufgaben finden die mit den herkömmlichen Beizverfahren verbundenen Risiken zunehmend Beachtung. Die Hauptbestandteile konventioneller Beizmittel wie Flußsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind äußerst aggressiv und setzen den Anwender bei der Handhabung sowie durch das Freisetzen von Emissionen einer nicht unerheblichen Gefährdung aus. Insbesondere flußsäure- und fluoridhaltiger Zubereitungen gefährden die Anwender, bei denen es sich in der Regel um Hilfspersonal handelt, wegen der heimtückischen Eigenschaften dieser Chemikalien auf das Äußerste. Flußsäure und flußsäurehaltige Dämpfe verursachen stark schmerzende, äußerst gefährliche und schwer heilende Verätzungen. Da die Acidität der Flußsäure im Vergleich zu Mineralsäuren sehr gering ist, treten Schmerzen erst ein, nachdem bereits große Bereiche des belasteten Gewebes unwiderbringlich geschädigt sind. Das Erkennen einer Flußsäureverätzung bereitet selbst medizinisch geschultem Personal Schwierigkeiten. Die notwendige Soforthilfe, das Spritzen von Calciumgluconat, erfolgt in der Regel zu spät oder unterbleibt ganz. Die Folgen sind tiefe, fortschreitende Gewebekrosen und schwere Verstümmelungen mit einem zum Teil tödlichen Krankheitsverlauf. Fluor und seine Verbindungen sind daher seit langem als gesundheitsgefährdend berufsgenossenschaftlich anerkannt.

Ziel einer von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen geförderten Vorhabens war es, ein optimiertes und einsatzfähiges Präparat auf der Basis komplexbildender Chemikalien zu entwickeln, das vor allem im Interesse des Arbeitnehmerschutzes frei von Flußsäure ist.

Experimentelles

Als Untersuchungsmaterial dienten Proben mit den Abmessungen: 20 mm x 10 mm x 3 mm aus den Nickelbasislegierungen NiMo16Cr16Ti und NiCr23Mo26Al, NiMo27Fe3Cr und NiMo 28 sowie aus den Stählen X2 CrNiMoN 22 5 3, X1 NiCrMo 25 20 5, X6 CrNiMoTi 17 12 2 und X6 CrNiTi 18 10, die durch Erodieren aus gewalzten Blechen herausgetrennt wurden. Durch simuliertes Glühen im elektrischen Widerstandsofen für 10 min bei 700°C an Luft ließen sich auf der Metalloberfläche Anlaufschichten definierter Dicke (40 nm - 80 nm) mit einer für den jeweiligen Werkstoff typischen Zusammensetzung erzeugen. Diese Filme konnten mittels Rasterkraftmikroskopie, XPS/Sputtering und Transmissionselektronenmikroskopie/Elektronenbeugung in Hinblick auf ihre Entstehung, Zusammensetzung und Morphologie charakterisiert werden. Durch Untersuchen von 300°C bzw. 900°C geglühten Proben ließ sich ergänzendes Datenmaterial gewinnen.

In einem orientierenden Vorversuch wurden bei 700°C geglühte Blechstreifen aus allen Werkstoffen für 24 h bei 40°C in verschiedenen Mineralsäuren, organischen Säuren und handelsüblichen Komplexbildnern ausgelagert. Nach dem optischen Begutachten der Beizergebnisse konnten entsprechende Chemikalien als Beizinhaltsstoffe ausgewählt und ihr Anwendungsgebiet abgegrenzt werden. Außerdem dienten Experimente bei Umgebungstemperatur mit unterschiedlichen kommerziellen, flußsäurehaltigen VA-Beizen für alle weiteren Experimente als Referenz zum Abschätzen der erzielbaren Reinigungswirkung und Beizdauer. Nach Auswählen geeigneter Beizen wurde versucht, die Beizrate durch Erhöhen der Temperatur, durch Kombinieren verschiedener Säuren untereinander, durch Mischen mit komplexbildenden Chemikalien sowie durch Beizen im Ultraschallbad zu steigern und die Beizdauer auf ein vertretbares Maß zu verkürzen. Um Eckdaten für die elektrochemische Unterstützung des Beizvorgang zu gewinnen, wurde für alle Werkstoffe der Stromdichte/Potentialverlauf in einer 1 N Lösung aus unterschiedlichen Komplexbildnern gemessen und das transpassive Durchbruchpotential ermittelt.

Ergebnisse

Die Analyse der Anlaufschichten belegt, daß die Oxidfilme, die auf den Werkstoffen erzeugt werden, unterschiedlich zusammengesetzt sind. Auf Nickelbasislegierungen des B-Typs, z.B. auf NiMo 28 entstehen Oxide, die vorwiegend säurelöslich sind und Nickeloxid enthalten. Auf Legierungen des C-Typs hingegen z.B. auf NiMo16Cr16Ti liegen inerte Cr₂O₃-Schichten vor. Für die untersuchten Stahlsorten ist die Zusammensetzung der Oxidschichten nicht nur vom Werkstoff, sondern auch von der Glüh Temperatur abhängig. Bei Temperaturen unterhalb von 500°C dominieren in den äußeren Filmlagen Eisenoxide, insbesondere Hämatit Fe₂O₃. Auf diese Zone folgt ein Bereich, in dem Eisen- und Eisenchromspinelle anzutreffen sind. Bei hohen Temperaturen enthalten die Deckschichten vornehmlich Chromoxid mit vereinzelt eingelagerten an Fe₃O₄ und (Fe,Cr)₃O₄. Mit steigender Glüh Temperatur nimmt der Kristallinitätsgrad zu. 300°C-Schichten sind amorph, 900°C-Schichten hingegen sind grobkristallin. Das Maximum des Widerstandes, der einem Beizvorgang entgegengesetzt wird, ist von verschiedenen Faktoren (u.a chemische Löslichkeit, Schichtdicke, Substrathaftung) abhängig und liegt für alle untersuchten Schichten im Temperaturbereich zwischen 600 und 700°C. Als Material dienten daher bei 700°C luftoxidierte Proben. Für alle Werkstoffe ist ein sehr selektives Beizverhalten zu erwarten. Um einen geeigneten Reinigungseffekt mit einer alternativen Beize zu erhalten, sind in der Regel längere Einwirkzeiten (bis zu 12 h) und höhere Temperaturen (bis 80°C) notwendig.

VA-Stähle wie X6 CrNiTi 18 10 und X6 CrNiMoTi 17 12 2 sowie der Duplexstahl X2 CrNiMoN 22 5 3 lassen sich wirkungsvoll mit 6 molarer Schwefelsäure entzundern. Durch Mischen mit komplexbildenden Chemikalien z.B. mit Citronen- oder Weinsäure sowie mit Phosphorsäure werden Synergieeffekte erzielt. Durch Zusetzen von 4 mol/l Citronensäure bzw. 5 mol/l Weinsäure sowie durch Erhöhen der Applikationstemperatur auf 80°C werden Anlaufschichten innerhalb von 12 h vollständig aufgelöst. Die optimale Reinigungswirkung läßt sich bei Beizdauer von 1 1/2 h und bei 60°C durch ein Gemisch aus 6 mol/l H₂SO₄, 3 mol/l H₃PO₄ und 1 mol/l Citronen- bzw. Weinsäure erzielen. Ein erhöhter Salpetersäuregehalt wirkt sich hingegen wegen deren Oxidationswirkung und der damit verbundenen Stabilisierung der Oxide schädlich aus.

Ein guter Reinigungseffekt an Nickelbasislegierungen des C-Typs wird bei 60°C mit einem Gemisch aus 6 mol/l Nitriersäure (1:1 HNO₃/H₂SO₄) und 1 mol/l Weinsäure, Citronensäure oder Weinsäure erreicht. Legierungen der B-Reihe, die in reduzierenden Medien einsetzbar sind, sowie der austenitische Stahl X1 NiCrMo 25 20 5 werden hingegen durch Salpetersäure stark angegriffen und selektiv korrodiert. Dieser Effekt wird auch beim Beizen mit kommerziellen VA-Beizen beobachtet, da diese Produkte neben schwefelsäure- und flußsäure- auch salpetersäurehaltig sind. 13 molare (50%ige) Ameisensäure mit 1 molaren Zusätzen von Citronen-, Wein- oder Ascorbinsäure eignet sich hingegen sehr gut zum schonenden Entfernen oxidischer Deckschichten, die auf NiMo 28, NiMo27Fe3Cr und X1 NiCrMo 25 20 5 angetroffen werden.

Schlußfolgerungen

Die vorliegenden Ergebnisse belegen, daß sich mittels komplexbildender Chemikalien Zubereitungen herstellen lassen, die flußsäurefrei sind und mit denen es möglich ist, Anlaufschichten vollständig zu entfernen. Diese Präparate sind wegen der stark unterschiedlichen Zusammensetzung und Morphologie von Anlaufschichten werkstoffspezifisch optimiert einzusetzen. Je nach Anwendungsfall haben sich Wein-, Zitronen-, Malein- oder Ascorbinsäure als komplexbildende Zusätze bewährt. Als Hauptbestandteil von Beizen gelten weiterhin Mineralsäuren wie Schwefel-, Salpeter- und Phosphorsäure, da nur Mineralsäuren die für einen sauren Aufschluß oxidischer Deckschichten niedrigen pH-Werte gewährleisten. Im Einzelfall ist zu prüfen, ob ersatzweise Ameisensäure eingesetzt werden kann.

Komplexbildner enthaltende Gemische sind für einen Einsatz vor Ort, z.B. auf einer Baustelle nicht geeignet. Ihre Beizwirkung ist bei Umgebungstemperatur zu gering. Sie sind grundsätzlich allen konventionellen, kommerziellen Produkten, die HF enthalten, unterlegen. Erst durch das Erhöhen der Applikationstemperatur auf 80°C sowie durch Unterstützen des Beizvorgangs durch Ultraschall oder durch mechanische Manipulationen wie z.B. durch Bürsten wird je nach Werkstoff, insbesondere durch Zumischen von Komplexbildnern zu Mineralsäuren, eine ausreichende und schnelle Entzunderung erzielt. Komplexbildende Chemikalien lassen sich erfolgreich als Zusatz zu Bad- und Sprühbeizen in Lohnbeizereien einsetzen, so daß dort auf Flußsäure verzichtet werden sollte. Auf diese Weise werden Umweltbelastungen durch HF-Emissionen sowie biotoxischen Auswirkungen durch Abläugen vermieden.

Anmerkungen:

Die Untersuchungen wurden im Rahmen der vom Bundesminister für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen geförderten industriellen Gemeinschaftsforschung mit Unterstützung der Deutschen Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. durchgeführt. Für diese Förderung wird gedankt.

Fachtreffen Sicherheitstechnik

Sicherheitstechnik als notwendiges Fach an Hochschulen und Universitäten

A. Schönbucher, Institut für Technische Chemie, Gerhard-Mercator-Universität
-GH- Duisburg; *T. Redeker*, Institut für Sicherheitstechnik GmbH, TU Freiberg;
K.A. Ruppert, Referat Anlagensicherheit, Degussa AG, Frankfurt am Main

Der DECHEMA/GVC-Gemeinschaftsausschuss "Sicherheitstechnik in Chemieanlagen" hat in 1997 das *Lehrprofil Sicherheitstechnik* herausgegeben. Die Sicherheitstechnik ist zur Entwicklung, Planung und Betrieb von Stoffumwandlungsprozessen in technischen Anlagen unerlässlich und soll eine Gefährdung für Mensch und Umwelt in einem für industrielle Risiken sensiblen, gesellschaftspolitischen Umfeld verhindern. Darüber hinaus stellt sie ein interdisziplinäres Forschungs- und Lehrgebiet dar und umfasst chemisch-physikalische Grundlagen sowie verfahrenstechnische und anlagentechnische Aspekte.

Die Vorlage des Lehrprofils Sicherheitstechnik soll auch einen substanziellen Beitrag leisten zur aktuellen Diskussion über die Konkurrenzfähigkeit von Forschung und Lehre an deutschen Hochschulen, die Evaluierung, eine Stärkung bzw. einen Aufbau von Leistungszentren (Profilbildung) sowie über die bessere Nutzung von Innovationspotentialen der Wissenschaft vor dem Hintergrund des Strukturwandels in Industrie und Wirtschaft. Im Speziellen sollen die "Überlegungen zur Neuordnung des *Chemiestudiums* an deutschen Hochschulen und Technischen Hochschulen" sowie das *Memorandum* "Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen im Wandel" möglichst intensiv gemeinsam diskutiert werden.

Es wird ausgeführt, dass die sicherheitsrelevanten Probleme und damit auch die Sicherheitstechnik bedingt sind durch die physikalisch-chemischen und sog. sicherheitsrelevanten Eigenschaften und Zustände von Stoffen. Hierauf aufbauend wird ein Überblick über die vom Gemeinschaftsausschuss erarbeiteten *Lehrinhalte* der Sicherheitstechnik gegeben. Einige ausgewählte Lehrinhalte werden exemplarisch dargestellt. Eine gemeinsam erarbeitete *Vorlesungsgliederung* wird ebenfalls vorgestellt.

Eine zentrale Frage bezüglich der Lehre ist die Einbindung des Lehrgebietes Sicherheitstechnik in die Ausbildungsprofile von bestehenden oder neu aufzubauenden Studiengängen an technischen Hochschulen und Universitäten. Es wird vorgeschlagen, – mit Bezug auf das erwähnte *Memorandum* sowie auf das vom DECHEMA-Unterrichtsausschuss für Technische Chemie herausgegebene *Lehrprofil Technische Chemie* – die Sicherheitstechnik als inhärenten Bestandteil, z.B. auch als Vertiefungsrichtung in die *Verfahrenstechnik* (als eine der Schlüsseltechniken der Zukunft) und in die *Technische Chemie* zu integrieren. Die zukünftige Etablierung von *Spezial-Studiengängen* wie z.B. von Sicherheits- oder Umwelttechnik ist zu vermeiden. Dagegen sollten spezielle Weiterbildungs- und Aufbaustudiengänge der Sicherheitstechnik – auch für bereits im Berufsleben stehenden Personen – von den Hochschulen angeboten sowie von Staat und Industrie gefördert werden.

Eine weitere zentrale Frage ist die Vermittlung der *Voraussetzungen* bzw. Erwartungen, die von den angrenzenden Lehrgebieten zu erbringen sind, d.h. die Vermittlung des sog. *Grundwissens*: die anlagentechnischen Aspekte für die Studienrichtung Technische Chemie/Chemie und die chemischen Aspekte für die Studienrichtung Verfahrenstechnik/Maschinenbau. Eine elegante Lösung dieses Problems wird in einer noch auszugestaltenden engen Kooperation im Sinne einer

Interdisziplinarität zwischen Verfahrenstechnik und Technischer Chemie gesehen. Schließlich ist als dritte zentrale Frage die Einordnung des Lehrgebietes Sicherheitstechnik bereits in die *Grundausbildung* des Studiums von Verfahrenstechnik/Maschinenbau und Chemie zu formulieren. Es wird vorgeschlagen, eine überwiegend qualitativ gehaltene *Einführungsvorlesung* in die Sicherheitstechnik anzubieten, deren Mindestinhalte ebenfalls im Lehrprofil Sicherheitstechnik zu finden sind.

**BAM**

Bundesanstalt für
Materialforschung
und -prüfung

Untersuchungen zur Brandentstehung und -ausbreitung bei der Lagerung von Feststoffen

Ulrich Krause¹, Martin Schmidt²

¹Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

²Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg

Vortrag zur DECHEMA-Jahrestagung 1998, Fachtreffen „Sicherheitstechnik“

Wegen der relativen Häufigkeit des Auftretens von Glimmnestern in Feststoffschüttungen als wahrscheinliche Zündquelle für Staubbrände und Staubexplosionen in fast allen Industrie-zweigen ist die Untersuchung ihrer Entstehungs- und Ausbreitungsbedingungen von besonderer sicherheitstechnischer Bedeutung. Die vorliegende Arbeit beschreibt experimentelle Untersuchungen zu Brandentstehung und Brandverlauf in Schüttungen vier verschiedener pulverförmiger Feststoffe, in welche Glimmnester oder erhitzte Fremdkörper unterschiedlicher Größen eingebracht wurden. Hierfür wurden Volumina der Schüttungen von 6, 12, 50 und 200 Litern eingesetzt.

Es zeigte sich, daß zur Auslösung eines Schwelbrandes eine Mindestgröße des Glimmnestes erforderlich ist, die von der verwendeten Substanz, aber auch vom Volumen der Schüttung abhängt. Für eingeschüttete heiße Fremdkörper konnte eine bestimmte Mindesttemperatur festgestellt werden, unterhalb der keine Brandauslösung erfolgte.

Nach Initiierung eines Schwelbrandes ist dessen Ausbreitungsgeschwindigkeit unabhängig von der verwendeten Zündquelle. Hingegen wurde beobachtet daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit wesentlich vom Sauerstoffgehalt im Inneren der Schüttung beeinflußt wird, der mit wachsendem Schüttvolumen abnimmt. In einer Schüttung von Kakaopulver (Volumen 50 l) erfolgte die Ausbreitung des Schwelbrandes bei einem Sauerstoffgehalt von etwa 2% mit einer Geschwindigkeit von 0,2 mm/min.

Es konnte beobachtet werden, daß der Schwelbrand im Inneren von Feststoffschüttungen mit zeitlich nahezu konstanter Temperatur abläuft, wobei - bedingt durch das jeweils vorhandene Sauerstoffangebot - das Temperaturniveau mit wachsendem Schüttvolumen sinkt. Für eine Probe Korkmehl wurde eine Temperatur

des Schwelbrandes von 355 °C bei einem Volumen von 6 l gemessen. Bei 200 l betrug diese Temperatur nur noch 308 °C.

Im Ergebnis der Untersuchungen konnten Abhängigkeiten der Temperatur und Geschwindigkeit der Ausbreitung eines Schwelbrandes von der verwendeten Substanz und vom Schüttvolumen herausgearbeitet werden. Weiterhin konnten Eigenschaften von potentiellen Zündquellen („kritische“ Größen und Temperaturen) identifiziert werden, die Voraussetzungen für das Zustandekommen von Schwelbränden sind.

Dipl.-Ing. Johannes Stickling
Universität - GH - Paderborn, Fachgruppe Verfahrenstechnik
Warburger Str. 100; 33098 Paderborn

Dr.-Ing. Sigmund Dietlen und Dr. rer. nat. Volkmar Schröder
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Laboratorium II.22; Unter den Eichen 87; 12200 Berlin

Explosionsgrenzen von Brenngas/Inertgas/Luft-Gemischen unter Druck

Brennbare Prozeß- oder Abgase fallen in zahlreichen Prozessen der stoffumwandelnden Industrie an. Die Zumischung eines sauerstoffhaltigen Gases im Rahmen der Prozeßführung oder aufgrund eines Störfalles kann zu Gemische führen, die innerhalb eines begrenzten Konzentrationsbereiches durch Fremdzündung zur Entflammung und damit zur Explosion zu bringen sind. Sicherheitstechnische Überlegungen erfordern die Kenntnis der unteren und oberen Explosionsgrenze der auftretenden Gasgemische in einem weiten Temperatur- und Druckbereich, um geeignete Schutzmaßnahmen vorzusehen. Den zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen bei Atmosphärendruck standen bislang nur vereinzelt Betrachtungen unter erhöhtem Druck gegenüber.

Im Rahmen einer Zusammenarbeit zwischen der Uni-GH-Paderborn, *Fachgruppe Verfahrenstechnik*, und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, *Laboratorium Sicherheitstechnische Eigenschaften von Gasen*, ist für die Ermittlung von Explosionsgrenzen beliebig zusammengesetzter Gasgemische unter Druck eine Versuchsanordnung entwickelt und erprobt worden. Die experimentellen Ergebnisse umfassen bislang Untersuchungen der Explosionsgrenzen technisch wichtiger Gasgemische mit den Brenngasen Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethlen, den Inertgasen Stickstoff und Kohlendioxid und dem Oxidator Luft im Bereich von 1 - 100 bar bei Raumtemperatur. Der Einfluß des Druckes auf die Explosionsgrenzen von Kohlenmonoxid/Luft- und Wasserstoff/Luft-Gemischen ist im Vergleich zu den Veränderungen bei Kohlenwasserstoff/Oxidator-Gemischen gering. Bei Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen verursacht die Erhöhung des Druckes eine enorme Aufweitung des Explosionsbereiches. Hierbei wird die obere Explosionsgrenze drastisch zu höheren Brenngasgehalten verschoben, während die Erhöhung des Druckes auf die untere Explosionsgrenze nur einen geringen Einfluß hat. Die experimentell ermittelten Werte werden auszugsweise vorgestellt und mit den Ergebnissen der Simulation, die auf der Annahme einer *konstanten Flammentemperatur* an den Explosionsgrenzen eines Brenngas/Inertgas/Oxidator-Systems basiert, verglichen.

Neuere Untersuchungen auf dem Gebiet der ein- und zweidimensionalen Oberflächendetonationen

Philipp Henschen^{*}, Hartmut Hieronymus^{*}, Bodo Plewinsky^{*}, Jörg Steinbach[†]

^{*} Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Labor II.13
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

[†] Institut für Prozeß- u. Anlagentechnik
F6 Anlagen- u. Sicherheitstechnik
Budapester Str. 48
10787 Berlin

Oxidationsprozesse in heterogenen Systemen spielen in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle. Eine wesentliche Gefahrenquelle bei derartigen Systemen stellen Oberflächendetonationen dar. Unter Oberflächendetonationen versteht man detonationsartige Vorgänge, die unmittelbar auf der ruhenden Oberfläche einer Flüssigkeit ablaufen. Je nach Ausbreitungsrichtung kann zwischen ein- und zweidimensionalen Oberflächendetonationen unterschieden werden.

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse von Untersuchungen ein- und zweidimensionaler Oberflächendetonationen am System Cyclohexan/Sauerstoff-Stickstoff vorgestellt. Zur Untersuchung eindimensionaler Oberflächendetonationen wurde eine Rohrstrecke aufgebaut. Die zweidimensionalen Oberflächendetonationen wurden in einem Kugelaufoklav verfolgt. Dazu wurde eine Hochgeschwindigkeitskamera und piezoelektrische Druckaufnehmer eingesetzt.

Bei den Versuchen hat sich gezeigt, daß der Anfangsdruck, der Sauerstoffanteil in der Gasphase und die Zündspannung und -kapazität einen erheblichen Einfluß auf die Detonationsfähigkeit haben. Es konnten Detonationsbereiche festgestellt werden, die von diesen Parametern abhängen. Oberflächendetonationen verlaufen sowohl in Gegenwart von reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel als auch in Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen. Es soll ein Grenzverhältnis von Sauerstoff- zu Stickstoffanteil festgestellt werden, unterhalb dessen keine Detonation möglich ist.

Aus einem Vergleich mit Gasdetonationen folgt, daß Oberflächendetonationen erheblich gefährlicher als reine Gasdetonationen sind. Zum einen können in einem größeren Bereich des Anfangsdruckes Oberflächendetonationen stattfinden, zum anderen sind die maximalen Detonationsdrücke bei Oberflächendetonationen viel größer als bei Gasdetonationen.

Simulation der Stoffmengenverläufe im Semibatchreaktor bei Vorliegen eines Reaktionsnetzwerks

Autoren: Dipl.-chem. R. Braun, Dipl.-chem. M. Frilling, Prof. Dr. A. Schönbucher

Anschrift: Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Fachbereich 6, Technische Chemie
Lotharstr. 1, 47048 Duisburg, (Sekretariat) Tel.: 0203-379-2557,
Fax : 0203-379-1727 e-mail: techchem@uni-duisburg.de

Zielsetzung: Es wird die Simulation der Stoffmengenverläufe aller Reaktionsteilnehmer und des Reaktionstemperaturverlaufes einer komplexen Reaktion im homogenen Semibatchreaktor dargestellt.
Dafür wird die Simulation des isothermen Normalbetriebs betrachtet und eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Ergebnissen erreicht. Zur genaueren Beurteilung des Gefahrenpotentials wird auch der isoperibole Betrieb simuliert, wobei die Parameter Manteltemperatur und Dosierzeit systematisch variiert werden.

Methoden: Reaktionsnetzwerke unterscheiden sich grundlegend von Singlereaktionen. Bisher formulierte Kriterien und empirische Korrelationen unter Verwendung von Kennzahlen können nicht direkt auf komplexe Reaktionen übertragen werden. Ein Reaktormodell ist aufgestellt worden, wofür die differenziellen Stoffmengenbilanzen und die differenzielle Wärmebilanz zu berücksichtigen sind. Das daraus resultierende sehr steife Differenzialgleichungssystem wurde mit einer BDF-Methode (implizites Euler-Verfahren) numerisch gelöst.

Ergebnisse: Bei Simulation des isothermen Normalbetriebs mit verschiedenen Dosierzeiten ergeben sich nur geringe Unterschiede der Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten am Ende der Reaktionszeit. Bei Simulation mit isoperiboler Temperaturführung treten deutliche Abweichungen der Stoffmengenanteile am Ende der Reaktionszeit auf, wenn die Dosierzeit variiert wird.
Es wurden die Größen der Parameter Dosierzeit und Manteltemperatur ermittelt, bei denen trotz isoperibolen Betriebs keine gefährlichen Temperaturspitzen auftreten, d.h. ein quasiisothermer Betriebszustand des Reaktors erreicht werden kann. Am Ende der Reaktionszeit unterscheiden sich die simulierten Stoffmengenanteile im isoperibolen Reaktor nur wenig vom isothermen Normalbetrieb.
Im vorliegenden Reaktionssystem besteht das Gefahrenpotential vor allem in einem starken Anstieg der Stoffmenge eines toxischen Nebenproduktes bereits bei kleinen Temperaturspitzen.

Dynamische Simulation zur Schulung am Beispiel zweiphasig betriebener Rührreaktoren

G. Deerberg, S. Schlüter, P.-M. Weinspach
Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Osterfelder Straße 3, 46047 Oberhausen

Zielsetzung

Bei mehrphasigen Prozessen bereitet oft die hohe Komplexität der physikalisch-chemischen Vorgänge und die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Effekten in den Systemen Schwierigkeiten bei der betrieblichen Beurteilung, der Vorhersehbarkeit und der Auswahl der optimalen Regelungsstrategie. Dadurch sind die mit der Führung von Batchanlagen befaßten Personen oft ausschließlich auf Betriebserfahrung und Versuche angewiesen, wenn neue Prozesse durchzuführen sind. Durch die Methoden der dynamischen Anlagensimulation können derartige Schwierigkeiten im Vorfeld der Produktion erkannt werden und entsprechende Maßnahmen entwickelt werden.

Methoden

Voraussetzung dafür sind Simulationsprogramme, die eine dem Prozeß entsprechende Modelltiefe aufweisen und die von den betroffenen Personenkreis, dessen Hauptaufgabe i.a. nicht die Modellentwicklung ist, einfach zu bedienen und nachzuvollziehen sind.

Durch den Einsatz standardisierter graphischer Benutzeroberflächen kann sich der Anwender auf verfahrens- bzw. sicherheitstechnische Fragestellungen konzentrieren. Dadurch ist beim Simulieren ein großer Gewinn an Prozeßverständnis zu verzeichnen. So ist beispielsweise ein direktes Verständnis des Wechselspiels zwischen Reaktionskinetik, Stofftransport, Phasengleichgewicht, Hydrodynamik und Regelungseinrichtungen, das insbesondere bei wärmeintegrierten Prozessen eine sehr ausgeprägte und schwer vorhersehbare Dynamik aufweist, oft nur durch eine große Betriebserfahrung zu erlangen. Durch die betriebsnahe Simulation ist es möglich, in kurzer Zeit eine große Anzahl möglicher Szenarien systematisch durchzuspielen. Durch die Analyse der im realen Prozeß nicht meßbaren Größen können wesentliche Hinweise auf sichere und optimale Strategien entwickelt werden, mit denen nicht vorhergesehene Betriebsabläufe oder Störungen effektiv zu vermeiden sind.

Ergebnis

Das Simulationsprogramms ZPR (Zweiphasig betriebener Rührreaktor) ist u.a. zur sicherheitstechnischen Untersuchung durch die dynamische Simulation geeignet. Daneben ist es zur Analyse, zur Auslegung und zur Optimierung verfahrenstechnischer Anlagen mit Rührkesselreaktoren entwickelt worden.

Die wesentliche Hemmnisse, die gegen den Einsatz der Simulationswerkzeuge sprechen, ist der Aufwand zur Modellimplementierung und zur Modellparameterbeschaffung. Man ist daher daran interessiert, von den ersten einfachen Modellvorstellungen bis hin zum komplexen Modell in einer Reihe von Erweiterungsschritten ein Modell aufzubauen und zu konkretisieren. Dies geschieht mit ZPR ohne umfangreiche Programmentwicklungsarbeit, und mit geringen Informationsverlusten beim Ausbau der i.a. physikalisch basierten, detaillierten Modelle. Dabei kann eine große Bandbreite zu untersuchender Modellvarianten bei gleichzeitig geringem Aufwand zu deren Implementierung erreicht werden.

Durch einfache graphisch unterstützte Parametrisierung werden für den Reaktor und weitere Anlagenkomponenten (Abb.1) einzelne Effekte ein- bzw. ausgeschaltet, so daß der Benutzer von Festwerten für bestimmte Einflußgrößen über vordefinierte Berechnungsmethoden bis hin zur Erweiterung des Programms durch eigenimplementierte Berechnungsansätze in die Lage versetzt wird, beliebige Detaillierungsgrade innerhalb der definierten Struktur zu erreichen.

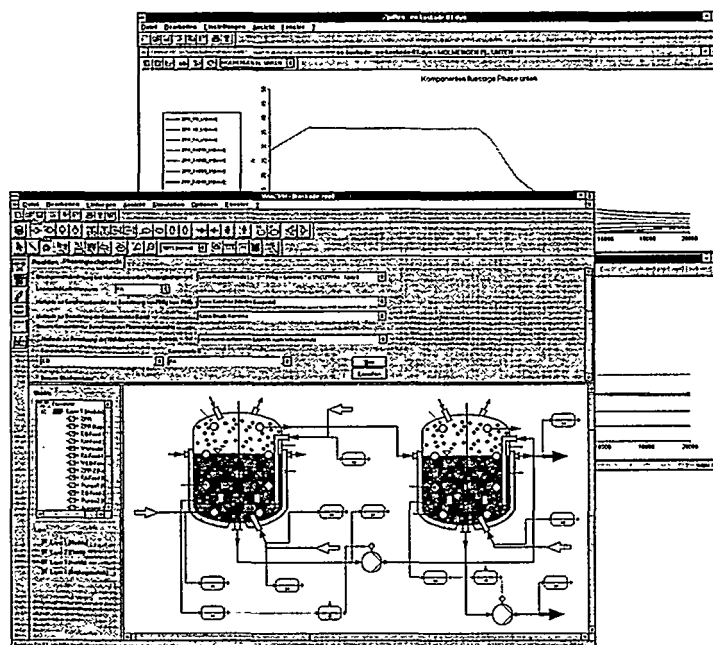


Abbildung 1: Fließbildeditor mit Datenblatt und Postprozessor des ZPR-Programms

Auf Basis der enthaltenen Modelle können komplexe Anlagen mit mehrphasigen Rührreaktoren in einfacher Weise graphisch unterstützt definiert und parametrisiert werden. Mit Hilfe des integrierten Postprozessors lassen sich die Ergebnisse der dynamischen Simulationen direkt analysieren.

Chr. Jochum, Dr. Adams und Partner, Duisburg

Die inhaltliche Diskussion über Sicherheitsmanagementsysteme (SMS) wird zur Zeit von zwei Themen geprägt: den Anforderungen der bis Anfang 1999 in deutsches Recht umzusetzenden Seveso-II-Richtlinie und anhaltenden Kontroversen über Arbeitsschutzmanagementsysteme.

Die Seveso-II-Richtlinie fordert eine detaillierte Beschreibung des SMS in der Sicherheitsanalyse. Der Inhalt des SMS wird im Anhang III zur Richtlinie vorgegeben. Darüber hinaus müssen auch Anlagen, die nur den Grundpflichten der Richtlinie unterliegen, ein "Konzept zur Verhütung schwerer Unfälle" vorlegen, das die im Anhang III genannten Grundsätze eines SMS berücksichtigt.

In gut geführten Unternehmen dürften die im Anhang III geforderten Elemente eines SMS weitestgehend implementiert sein. Vieles wird ohnehin durch schon in Kraft befindliche deutsche Rechtsvorschriften gefordert, wie zum Beispiel Darlegungen zur Betriebsorganisation (§ 52 a BImSchG), Überwachungspflichten (§ 58 a BImSchG), Risikoanalysen (2. Verwaltungsvorschrift zur Störfallverordnung) und die Notfallorganisation (3. Verwaltungsvorschrift zur Störfallverordnung). Nachbesserungsbedarf wird es im wesentlichen bezüglich der Systematik und der Dokumentation des SMS geben. Gerade hier liegen aber auch - wie Erfahrungen vieler Firmen zeigen - erhebliche Potentiale zur Effizienzsteigerung.

Arbeitsschutzmanagementsysteme (ASM) sind in der Praxis von (Anlagen-) Sicherheitsmanagementsystemen kaum zu trennen. Während letztere auch von der zunehmenden Akzeptanz von Umweltmanagementsystemen gem. DIN EN ISO 14000 ff. bzw. der Öko-Audit-Verordnung profitieren, lehnen nach wie vor viele Arbeitsschutzfachleute Managementsysteme ab. Eine differenziertere Betrachtung zeigt, daß die ablehnende Haltung sich vor allem auf eine enge und zertifizierfähige Normung bezieht. Es ist unbestritten,

daß Arbeitsschutz organisiert werden kann und muß (dies fordert auch das neue Arbeitsschutzgesetz).

Neben Sicherheitsmanagementsystemen, Notfallmanagementsystemen und Arbeitsschutzmanagementsystemen werden aufgrund steigender rechtlicher Anforderungen auf dem Gebiet der Produktsicherheit zunehmend auch Managementsysteme für das "Product Stewardship" diskutiert. Die somit weiter steigende Zahl von Managementsystemen führt dazu, daß sich Integrierte Managementsysteme immer mehr durchsetzen. In ihnen werden die allen Managementsystemen gemeinsamen systemsteuernden und fachübergreifenden Elemente gemeinsam und damit nur einmal geregelt und die fachspezifischen Module für zum Beispiel Anlagensicherheit, Arbeitssicherheit, Umweltschutz und Notfallschutz in einheitlicher Form und damit benutzerfreundlich ausgeführt.

Die Struktur der Managementsysteme löst sich zunehmend von der ursprünglich starren Bindung an die 20 Elemente der Qualitätsmanagementsysteme nach DIN EN ISO 9000 ff. Während diese formalen Vorgaben bei größeren Unternehmen und denjenigen, die Qualitätsmanagementsysteme eingeführt hatten, in der Regel akzeptiert wurden, gab es bei kleineren und mittleren Unternehmen (KMU) deutlichere Probleme. Managementsysteme für KMUs müssen in besonderem Maße integriert und vor allem an den Geschäftsprozessen orientiert sein. So kann den KMUs deutlich gemacht werden, daß sie die Managementaufgaben auf dem Gebiet von Sicherheit und Umweltschutz in vielen Fällen mit den bei ihnen ohnehin vorhandenen Führungsinstrumenten erledigen können. Wenn es gelingt, die Akzeptanz für Sicherheitsmanagementsysteme gerade in diesem Bereich zu erhöhen, ist mit volkswirtschaftlich spürbaren positiven Effekten zu rechnen.

Ganzheitliche Auditsysteme

Die organisatorischen und finanziellen Belastungen für die Betriebe der Unternehmen der Chemischen Industrie sind durch die Einführung von Qualitätsmanagementsystemen sowie durch die gestiegenen Anforderungen des nationalen und des europäischen Rechtes stark angewachsen.

Im Zuge dieser Entwicklung haben die Betriebe durch eine Vielzahl von Audits den Nachweis der Übereinstimmung mit gesetzlichen Forderungen und internen Regelungen, wie Werknormen zu erbringen. Darüber hinaus dienen Audits als Instrument einer eigenverantwortlichen Kontrolle des Anlagenbetreibers, wie sie von der Seveso II Richtlinie erwähnt wird, und einer kontinuierlichen Verbesserung im Sinne des Qualitätsgedanken.

Zur Reduzierung dieses Aufwandes für einen Betrieb aber auch zur Nutzung von Synergien, der oftmals separat durchgeführten, von einander isolierten Audits, wurde ein ganzheitliches Auditsystem kreiert. Dieses modular aufgebaute System berücksichtigt sowohl die Bereiche der Anlagen-, Arbeitssicherheit und des Umweltschutzes als auch der Verfahrenstechnik.

Ziel ist es, sowohl den sicherheitstechnischen Standard eines Betriebes weiter zu erhöhen als auch eine Optimierung der Produktionstechnik zu erreichen. Weiterhin sollen die Anforderungen der ISO 14000 und behördlicher Programme, wie z.B. der hessische Arbeitsschutz und sicherheitstechnische Check in Anlagen (ASCA), erfüllt werden.

Die Auditunterlagen sind inhaltlich nach Themengebieten gegliedert. Sie bestehen jeweils aus einer Verfahrensanweisung, welche die Anwendung und Abarbeitung des Themas sowie die Dokumentation der Ergebnisse regelt, und umfangreichen Checklisten, Fragelisten und Merkpostenlisten. Die Untersuchungsmethodik beinhaltet dabei nicht nur Interviews zur Beantwortung von Fragen in geschlossener und offener Form, die z. B. an das Betriebspersonal zur Schilderung bestimmter Sachverhalte gestellt werden, sondern auch mehrere Betriebsbegehungen, Unterlagensichtungen, verfahrenstechnische Analysen etc.

Die sich ergebenden Vorteile durch die beschriebene ganzheitliche Vorgehensweise sind eine systematische Aufdeckung von Schwachstellen auf den Gebieten Anlagensicherheit, Arbeits- bzw. Gesundheitsschutz und Umweltschutz sowie oftmals eine erhebliche Einsparung durch verfahrenstechnische Verbesserungen.

SOL - Ein Verfahren zur Analyse sicherheitstechnisch bedeutsamer Ereignisse

Rainer Miller, Carolina von Geymüller, Frank Uhlemann und Bernhard Wilpert

FSS - Forschungsstelle Systemsicherheit
Technische Universität Berlin, Institut für Psychologie
Franklinstr. 28, FR 3-8, 10587 Berlin

In dem Beitrag soll das Verfahren zur Ereignisanalyse "SOL - Sicherheit durch Organisationales Lernen" vorgestellt werden. Das Verfahren wurde im Rahmen eines F+E Vorhabens des Umweltbundesamts in Zusammenarbeit mit der Technischen Überwachung Hessen entwickelt und bei Hoechst Marion Roussel erprobt.

Das Verfahren "SOL - Sicherheit durch Organisationales Lernen" dient zur Analyse sicherheitstechnisch bedeutsamer Ereignisse (Störungen, Störfälle, sonstige Ereignisse) in der verfahrenstechnischen Industrie. SOL baut auf Theorien zum Organisationales Lernen und auf dem sozio-technischen Systemansatz auf und ermöglicht die Identifikation von zum Ereignis beitragenden Faktoren, welche in den Bereichen Technik, Individuum, Gruppe, Organisation und Organisationsumwelt angesiedelt sind. Die Systematik des Verfahrens ermöglicht eine umfassende Analyse von Ereignissen, wodurch geeignete Maßnahmen abgeleitet werden können, um zukünftig Störungen zu verhindern. SOL ist so konzipiert, daß es von entsprechend geschulten Mitarbeitern in den Betrieben angewendet werden kann. Es stellt eine erprobte Methode zur betrieblichen Erfassung von "Human Factors" dar und erweitert die Möglichkeiten des Lernens aus Betriebserfahrung.

In dem Beitrag soll das Verfahren mit seinen theoretischen Grundlagen vorgestellt werden, sowie über Ergebnisse der Erprobung des Verfahrens berichtet werden.

Thema: „Der strukturierte Zugriff - ein Vermittlungswerkzeug für sicherheitstechnische Anforderungen und Maßnahmen gemäß dem Stand der (Sicherheits)Technik“

Autoren: Jochen Hübner, Hans-Jürgen Groß, Ulrich Seifert

Anschrift: Institut UMSICHT e.V., Osterfelder Str. 3, D - 46 047 Oberhausen
Tel. 0208/8598-123

Zielsetzung:

Die Errichtung und der Betrieb technischer Anlagen sowie der Umgang mit gefährlichen Stoffen sind an die Einhaltung gesetzlicher Vorgaben und damit an die Erfüllung des Stands der Sicherheitstechnik geknüpft. Die breite Streuung relevanter Vorschriften über verschiedenste Rechtsbereiche und die dynamische Verweisführung des Gesetzgebers führen jedoch bei der Ermittlung der zu berücksichtigenden Anforderungen und Maßnahmen zu einem hohen Arbeits- und Zeitaufwand. Um den Mangel an geeigneten Informationssystemen zur Unterstützung der Ermittlung sicherheitstechnischer Standards zu beseitigen sollten neue Zugriffsmechanismen entwickelt werden, die speziell dem normativen Begriffsverständnis und problemorientierten Benutzerdenken angepaßt sind.

Methoden und Resultate:

Die Entwicklung eines neuen Zugriffsmechanismus zur Ermittlung des Stands der (Sicherheits)Technik orientiert sich an den Begrifflichkeiten und inhaltlichen Zusammenhängen des technischen Regelwerks. Aus der Verknüpfung des normativen Begriffsverständnisses mit dem praxisnahen Benutzerdenken resultiert zunächst ein sicherheitstechnisch orientiertes Vokabular. Aus den inhaltlichen Zusammenhängen lassen sich feste Ordnungskriterien ableiten, die angewendet auf das erstellte Vokabular schließlich zu einem strukturierten Index repräsentativer Attribute führen. Die Ordnungskriterien und ihre Umsetzung sind entscheidend für die Überschaubarkeit der Attribute, den anleitenden und selbsterklärenden Charakter der Zugriffsstruktur sowie die Detaillierungstiefe, die im Rahmen einer Klassifizierung noch sinnvoll realisierbar ist.

Um eine vielfältige Beschreibung der sicherheitstechnischen Problemstellung zu ermöglichen besteht die entwickelte Zugriffsstruktur aus einem breit angelegten Profil zehn übergeordneter und voneinander unabhängiger Merkmale. Jedes Merkmal gliedert sich in bis zu fünf Hierarchieebenen mit je maximal 12 Attributen, wodurch sich die Anzahl an Attributen auf eine überschaubare Menge von ca. 400 Begriffen reduzieren läßt.

Ergebnis:

Mit Hilfe des strukturierten Zugriffs wird in einem Informationssystem erstmals ein Vermittlungsmechanismus realisiert, der das normative Begriffsverständnis des sicherheitstechnischen Regelwerks in eine pragmatische und benutzerorientierte Zugriffsstruktur umsetzt. Dabei ermöglicht die Aufarbeitung der sicherheitstechnisch relevanten Anforderungen und Maßnahmen in verschiedensten Ergebnistypen eine individuelle Anpassung der Informationstiefe an die Bedürfnisse des Benutzers.

Rechnergestützte Gefahrenidentifikation während der Planungsphase einer verfahrenstechnischen Anlage durch qualitative Modellierung, Simulation und Analyse

Holger Graf, Henner Schmidt-Traub

Lehrstuhl für Anlagentechnik, Universität Dortmund, Fachbereich Chemietechnik,
Emil-Figge-Str. 70, D-44221 Dortmund

Zielsetzung

Umfangreiche Sicherheitsüberprüfungen für verfahrenstechnische Anlagen spielen eine wichtige Rolle bei der Anlagenprojektierung und sind Voraussetzung für die behördliche Genehmigung einer Anlage. Gegenstand einer im Bundes-Immissionsschutzgesetz gesetzlich vorgeschriebenen Sicherheitsanalyse ist u.a. die Identifikation von möglichen Gefahren für den Normal-, An- und Abfahrbetrieb einer Anlage. Wegen der Komplexität von verfahrenstechnischen Anlagen und der Kosten- und Zeitintensivität von etablierten, manuellen Verfahren ist die Forschung auf dem Gebiet der rechnergestützten Analysen in den letzten Jahren intensiviert worden. Aufgabe ist es daher, einen modellbasierten Ansatz für die Identifikation von Designfehlern in der Anlagenplanung an Hand von Rohrleitungs-/Instrumentierungs-Fließbildern zu entwickeln.

Methoden und Resultate

In einem ersten Schritt wird die verfahrenstechnische Anlage mit ihrem Betriebsverhalten in einem qualitativen Modell abgebildet. Hierbei werden den entsprechenden Systemgrößen diskrete Zustände zugewiesen, z.B. „Normaldruck“ oder „Überdruck“ für einen Behälterdruck. Die physikalisch/technischen Zusammenhänge werden dann in Bedingungs-/Ereignis-/Zustandsrelationen ausgedrückt und in Modulen und Teilsystemen hierarchisch und objektorientiert strukturiert. Auf eine Erweiterung der qualitativen Modellierung durch numerische Informationen wird weitestgehend verzichtet. Nur bei sicherheitsrelevanten Grenzwerten, wie z.B. Maximaldrücke, oder zur Reduzierung von Uneindeutigkeiten werden exakte Werte mit-einbezogen.

Zur Implementierung dieses Modells wurde das diagrammbasierte Modellierungstool Statemate¹ benutzt, dem der Formalismus der Statecharts zugrunde liegt, der besonders in der Informatik für die Spezifikation von Kommunikationsnetzen oder VLSI-Entwürfen eingesetzt wird. Basierend auf diskreten Zustand-Überführungsdiagrammen und der Automatentheorie weisen Statecharts Erweiterungen von Zoom-in/Zoom-out-Möglichkeiten auf, die eine hierarchische Modellierung erlauben sowie Orthogonalität und Broadcast Communication zulassen.

Dieses Modell wird nun untersucht, um die Störungsanfälligkeit der Anlage zu bestimmen. Hierbei ist ein simulatives und analytisches Vorgehen möglich. Durch die Simulation vorher festgelegter Fehlerszenarien können deren Auswirkungen erfaßt und effektive Gegenmaßnahmen gefunden werden. Durch Ansätze einer Erreichbarkeitsanalyse gefährlicher Zustände können bisher nicht bedachte Gefahrenursachen erkannt und eliminiert werden.

Ergebnis

Mit dem Modellierungstool Statemate wurde eine Beispielanlage modelliert mit der besonderen Berücksichtigung der Aspekte der Fluidodynamik, der Temperatur und des Druckes. Das Teilmodell der Fluidodynamik der Gesamtanlage umfaßt insgesamt 209 Modellbausteine, 758 Zustände von Systemgrößen und ca. 1699 Zustandsübergänge. Durch die Simulation von Störungsszenarien und Ansätzen zur Analyse erreichbarer Zustände wurden Designfehler identifiziert und die Durchführbarkeit des vorgestellten Ansatzes gezeigt.

Dipl.-Ing. J. Neumann; Dr.-Ing. G. Deerberg; Dr.-Ing. S. Schlüter

Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik e. V.
Osterfelder Str.3, D-46047 Oberhausen

Früherkennung sicherheitsrelevanter Betriebszustände in Chemieanlagen mit neuronalen Netzen

Die Einschätzung des vom aktuellen Betriebszustand abhängigen Gefährdungspotentials einer Chemieanlage erfordert die ständige Aufmerksamkeit des Anlagenbedieners. Eine Fehleinschätzung kann schwerwiegende Folgen haben. Daher wird ein System zur Unterstützung des Anlagenbedieners unter Einsatz von Mustererkennungsmethoden erprobt.

Ziel des BMBF-geförderten Vorhabens, das in Zusammenarbeit mit dem Institut für Sicherheitsforschung im Forschungszentrum Rossendorf durchgeführt wird, ist die Durchführung systematischer Untersuchungen zur Eignung von Mustererkennungsmethoden und hierbei speziell neuronaler Netze zur Klassifizierung von Betriebszuständen. Diese Methoden erfordern vor ihrer Anwendung eine sogenannte Trainingsphase, in der die später zu erkennenden Betriebszustände und -abläufe erlernt werden. Da gefährliche Zustände in Laboranlagen und insbesondere in großtechnischen Anlagen nicht zielgerichtet herbeigeführt werden können, wird in Ergänzung zu den experimentellen Arbeiten auf einen Prozeßsimulator zurückgegriffen. Das entwickelte Simulationsprogramm basiert auf physikalisch begründeten Modellen für die Komponenten des chemischen Prozesses. Ihre Verschaltung zu einem Prozeßmodell ermöglicht die dynamische Simulation der verfahrenstechnischen Komponenten in Verbindung mit den Meß-, Steuer- und Regeleinrichtungen.

Als Modellreaktion wird die Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol zu Essigsäuremethylester und Essigsäure im Labormaßstab untersucht. Die erhaltenen Prozeßdaten aus Simulationen und Experimenten werden unter Zuhilfenahme von Expertenwissen in Abhängigkeit der aufgeprägten Störungen klassifiziert und mit verschiedenen Mustererkennungsmethoden verarbeitet.

Die hier vorgestellten Arbeiten werden zu einer Methodik kombiniert, welche die Früherkennung von sicherheitsrelevanten Betriebszuständen ermöglicht. Die Ergebnisse werden am Beispiel der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Veresterung diskutiert. Bei den Arbeiten stand die frühzeitige störungsabhängige Diagnose von unerwünschten Betriebszuständen innerhalb der gesamten Anlage im Vordergrund.

Die Leistungsfähigkeit neuronaler Netze für die Identifizierung bestimmungsgemäßer und nichtbestimmungsgemäßer Betriebszustände wird mit Simulationsdaten als auch mit Meßdaten der chemischen Versuchsanlage gezeigt. Dabei werden mit dreischichtigen Perceptron-Netzen die besten Ergebnisse bei der Klassifikation von Betriebszuständen in Semibatch-Prozessen erreicht.

Dipl.-Ing. A. Dudlik; Dr.-Ing. S. Schlüter; Prof. Dr.-Ing. P.-M. Weinspach

Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik e. V.
Osterfelder Str.3, D-46047 Oberhausen

Transiente Strömungen in Rohrleitungen - Messung und Berechnung von Druckstößen und Kavitationsschlägen

Hervorgerufen durch plötzliche Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit treten in Rohrleitungssystemen Druckwellen („Druckstöße“) auf, die wesentlich höher sein können als die im stationären Betrieb vorliegenden Fluiddrücke. Diese sich mit hoher Geschwindigkeit von etwa 900-1500 m/s längs der Rohrleitung ausbreitenden Druckwellen entstehen hauptsächlich durch schnell ausgeführte Regelungs- und Stelleingriffe oder durch Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebs:

- Anfahren, Abschalten und Ausfall von Pumpen/Kompressoren,
- Öffnungs- und Schließvorgänge an Armaturen,
- schnelle Druckentlastung von Behältern,
- Rohrleitungsbruch bzw. Flanschabriß.

Im Rahmen eines BMBF-geförderten Vorhabens werden experimentelle Untersuchungen an zwei ca. 225 m langen, mit Hoch- und Tiefpunkten ausgestatteten Rohrleitungsschleifen der Nennweiten DN50 und DN100 durchgeführt. Die untersuchten stationären Strömungsgeschwindigkeiten betragen 0,5 bis 6,0 m/s, wobei unterschiedliche Versuchsfluide zum Einsatz kommen. Während der Versuche werden Druckspitzen bis 75 bar, Dampfanteile und lokale Kraftspitzen bis zu 80 kN in hoher zeitlicher Auflösung vermessen. Das Versuchsprogramm umfaßt:

- Vermessung von Kavitationserscheinungen („Kavitationsschläge“) beim Öffnen und Schließen von Stell-, Regel- und Sicherheitsarmaturen,
- Bildung und Zerfall von Dampfblasen an Hochpunkten,
- Einstromen kompressibler und inkompressibler Medien in leere und teilgefüllte Rohrleitungen bei unterschiedlichen Antriebsdrücken bis 40 bar,
- Ermittlung dynamischer Lagerlasten beim Auftreten von Druckstößen, Kavitationsschlägen und oszillierenden Strömungen (Gas/Flüssigkeitspfropfen).

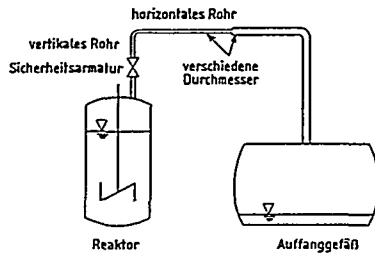
Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen werden mit am Markt erhältlichen Programmen zur Simulation transienter Strömungsvorgänge in Rohrleitungssystemen verglichen (FLOWMASTER, SIR-3S, FLUSTRIN, WANDA, PIPENET, INROS, MONA). In Zusammenarbeit mit Software-entwicklern, Rohrleitungsplanern, Armaturen- und Pumpenherstellern und Anlagenbetreibern werden Aussagen zur Genauigkeit der einzelnen Programme und der hierfür erforderlichen Modelltiefe getroffen. Insbesondere werden die Aussagegenauigkeit der implementierten Kavitationsmodelle und die Notwendigkeit einer Berücksichtigung von Fluid-Struktur-Wechselwirkungen für die Planung und den Betrieb verfahrenstechnischer Anlagen geprüft.

Das Vorhaben wird vom BMBF unter dem Kennzeichen 01ZF9505/4 subsidiär flankiert. Projektpartner sind das Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik e.V. (UMSICHT), Oberhausen, und das Institut für Sicherheitsforschung im Forschungszentrum Rossendorf e.V. (FZR), Rossendorf bei Dresden.

Modulare Simulation der Druckentlastung eines chemischen Reaktors

Dipl.-Ing. A. Brodhagen (Vortragender), Prof. Dr.-Ing. D. Mewes
Institut für Verfahrenstechnik der Universität Hannover,
Callinstraße 36, 30167 Hannover

Für die kontrollierte Druckentlastung sind chemische Reaktoren mit Sicherheitseinrichtungen bestehend aus einer Berstscheibe oder einem Sicherheitsventil und einer daran angeschlossenen Abblasleitung ausgerüstet. In nachgeschalteten Apparaten werden die aus dem Reaktor austretenden Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten aufgefangen und unschädlich gemacht. Dies ist



Schematischer Aufbau eines einfachen Druckentlastungssystems für chemische Reaktoren

im Bild in schematischer Form dargestellt. In den theoretischen Untersuchungen wird der zeitabhängige Verlauf von Druck und Temperatur im Reaktor und im Auffangbehälter berechnet. Für den Reaktor und den Auffangbehälter werden die Bilanzgleichungen für die Masse beider Phasen die Energie und die Stoffmengen der beteiligten Komponenten formuliert. Das erhaltene System gewöhnlicher nicht-linearer Differentialgleichungen wird durch Gleichungen für das Berechnen der chemisch reagierenden Stoffströme

und der Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen im Schwarm geschlossen. Die erhaltenen Gleichungen werden mit Hilfe des dynamischen Simulators SPEEDUP numerisch gelöst.

Für die Abblasleitung werden die instationären Bilanzgleichungen für Impuls, Energie und Masse des zweiphasigen Gemischs sowie die Stoffbilanzen für die beteiligten Stoffe formuliert, nach einem impliziten Verfahren diskretisiert und numerisch gelöst. Die erforderlichen Stoffdaten werden mit Hilfe der Thermodynamik-Schnittstelle nach IK-CAPE¹ berechnet. Die Gleichungen für die Abschnitte der Abblasleitung werden in der Programmiersprache C++ implementiert und untereinander sowie mit den in SPEEDUP implementierten Gleichungen für den Reaktor mit Hilfe des Funktionenraum-Iterationsverfahrens [1] gekoppelt. Die berechneten Werte des Drucks im Reaktor stimmen gut mit experimentellen Daten von Thies [2] und Wehmeier [3] überein.

- [1] A. Helget: Modulare Simulation verfahrenstechnischer Systeme, Diss., Universität Stuttgart, (1996)
- [2] A. Thies: Die thermo- und fluiddynamischen Vorgänge infolge der Druckentlastung chemischer Reaktoren, Diss., Universität Hannover, (1995)
- [3] G. Wehmeier: Theoretische und experimentelle Untersuchung der Vorgänge bei der Druckentlastung von Chemiereaktoren, VDI Fortschrittsber. 3 (1994) Nr.373

¹ Industrie Kooperation Computer Aided Process Engineering

Modell zur Abschätzung des maximalen Massendurchsatzes von Vollhubsicherheitsventilen bei inkompressibler und kompressibler Einphasen- und Zweiphasen-(Gas/Flüssigkeit)strömung

Die Berechnung des über ein Sicherheitsventil abführbaren kompressiblen bzw. inkompressiblen Massenstroms bei Einphasenströmung erfolgt unter der Annahme einer Behälterausströmung über eine ideale Düse. Die im Vergleich auftretende Minderung des Durchsatzes wird mit Hilfe der in der Bauteilprüfung gemessenen Ausflusssziffer berücksichtigt. Für den Fall eines Austrags eines Zweiphasengemisches ist aufgrund mangelndem Detailwissen über die Zustandänderung des Gemisches und die sich in Form von Schlupf, Siede- oder Entlöseverzögerung einstellenden fluidodynamischen und thermodynamischen Ungleichgewichte weder ein allgemein anerkanntes Modell verfügbar noch sind Messungen zum abführbaren Massenstrom durchgeführt worden.

Im Rahmen von theoretischen und experimentellen Untersuchungen ist ausgehend von dem Strömungsverlauf in dem Sicherheitsventil, dem Vor- und dem Gegendruck sowie den Stoffwerten des Strömungsmediums auf der Basis der eindimensionalen Erhaltungsgleichungen und mit Hilfe des Polytropenexponenten gemäß J.C. Leung auf analytischem Wege eine Methode zur Abschätzung des maximal abführbaren Massenstroms entwickelt worden. Ein Vergleich zwischen den vorausgerechneten und im Rahmen von eigenen Messungen ermittelten Massendurchsätzen für handelsübliche Vollhubsicherheitsventile mit Luft und Wasser bzw. wässrigem Kalziumnitrat, Glycerin und Ethanolgemischen ergab eine für die Praxis zufriedenstellende Wiedergabegenauigkeit.

Druckentlastung von schäumenden Systemen: Phasenseparation im Behälter sowie Massendurchsatzkapazität und zulässiger Gegendruck eines Vollhubsicherheitsventiles

Dipl.-Ing. J. Schecker, Prof. Dr.-Ing. L. Friedel, Arbeitsbereich Strömungsmechanik, TU Hamburg-Harburg

Bei der dampfraumseitigen Druckentlastung kommt es bei einem genügend hohen anfänglichen Flüssigkeitsfüllstand im Behälter nach einer kurzen Zeitspanne mit einem Austrag von nur Gas oder Dampf wegen des Aufwallens zu einer länger andauernden Phase mit einer Zweiphasenströmung aus Gas oder Dampf und Flüssigkeit. Eine Überlagerung des Aufwallvorganges durch Schäumen kann zu vergleichsweise anderen Strömungsformen, Phasenzusammensetzungen und insbesondere durch die Sicherheitsarmatur abführbaren Massenströmen führen.

Anhand der Kriterien Gas/Dampfgehalt am Gemischspiegel, maximal zulässiger Flüssigkeitsfüllstand für ein Ausströmen von nur Gas oder Dampf, relativer Massenaustrag sowie Reaktordruck in Abhängigkeit von der Zeit sind die Vorhersagen von den in der Literatur empfohlenen Modellen für die Phasenseparation im Behälter bei der Gegebenheit eines überlagerten Schäumens bewertet worden. Im einzelnen wurden das Homogene Aufwallen, die Annahme eines konstanten Stagnationsmassengas/dampfgehalts während der Entlastung sowie das sog. bubbly flow und churn turbulent flow Modell herangezogen. Den Rechenergebnissen sind die Erwartungen der Fachleute bzw. die Meßwerte von Entlastungsversuchen mit schäumenden Gemischen gegenübergestellt worden. Desweiteren wurde die gemessene Massendurchsatzkapazität des Sicherheitsventiles bei einem schäumenden und einem nicht schäumenden Gemisch mit der Vorhersage des Homogenen Strömungsmodelles verglichen.

Aus dem Vergleich zwischen den Rechenwerten und den Meßergebnissen bezüglich der o.a. Kriterien läßt sich ableiten, daß bei großen Werten des bei der Entlastung im Behälter aus dem Gemisch freigesetzten Gas/Dampfvolumenstromes die Annahme von bubbly flow zumindest rechnerisch geeignet ist, die Phasenseparation bei einem überlagerten Schäumen zu beschreiben. Bei kleinen Werten des Volumenstromes sollte hingegen für eine bezüglich des Behälters konservative Auslegung des erforderlichen Entlastungsquerschnittes vorerst (weiterhin) das Homogene Aufwallen als Modell verwendet werden.

Die Messungen zur Massendurchsatzcharakteristik des Ventiles lassen den Schluß zu, daß sich der abführbare Massenstrom und der zulässige Gegendruck eines Wasser/Luft-Gemisches nicht ändert bei Verringerung der Oberflächenspannung mit einem Tensid auf etwa den halben Wert bzw. bei Schäumen. Mit Hilfe einer gewichteten Ausflußziffer für die Zweiphasenströmung konnten die gemessenen Massenströme mit dem Homogenen Strömungsmodell wiedergegeben werden. Der gemessene maximal zulässige Gegendruck bei Zweiphasenströmung lag bei allen Versuchen über der Herstellerangabe für Gasströmung.

Experimente zum Funktionsverhalten von Vollhubsicherheitsventilen bei Gasströmung

Dipl.-Phys. J. Cremers, Prof. Dr.-Ing. L. Friedel,
Arbeitsbereich Strömungsmechanik,
TU Hamburg-Harburg,
Postfach 21050,
21071 Hamburg,
Tel. 040/7718-3252

Nach Ansprechen eines eigenmediumgesteuerten, federbelasteten Sicherheitsventiles können unerwünschte Instabilitäten in der Bewegung des Ventiltellers, insbesondere das sog. Flattern, aufgrund der Wechselwirkungen zwischen der Strömung im Sicherheitsventil und der in der Rohrleitung auftreten. Der dem Flattern zugrundeliegende Mechanismus ist noch nicht hinreichend geklärt. In der Literatur gibt es deshalb mehrere schwingungstechnische Auslegungsverfahren für die Installation von federbelasteten Vollhubsicherheitsventilen mit Zuleitung auf Druckbehältern. Sie beinhalten jeweils unterschiedliche physikalische Annahmen für die Ursache des Flatterns. So beruht zum Beispiel das Druckstoßkriterium von B. Föllmer bzw. in der modifizierten Form von O. Frommann auf der durch das plötzliche Öffnen des Sicherheitsventiles erzeugten Unterdruckwelle, während beim sog. 3% Druckverlustkriterium ein zu großer Reibungsdruckabfall in der Zuleitung maßgeblich ist. Die Auslegungsempfehlung gemäß G. Bozóki basiert dagegen auf einer strömungsmechanischen Kennzahl, d. h. auf einem Kräfteverhältnis, während W. Goßlau und R. Weyl eine Resonanzbedingung für das Feder-Massesystem des Sicherheitsventiles zugrunde legen.

Aufgrund der bestehenden Unsicherheiten sind Experimente bei unterschiedlichen Einbaubedingungen durchgeführt worden. Die gemessenen Druck- und Hubverläufe wurden mit Hilfe einer Schwingungsanalyse ausgewertet, sie werden im Hinblick auf die physikalischen Ursachen der Ventiltellerschwingungen diskutiert. Über die Auslegungsverfahren wird ein Überblick gegeben und deren Eignung anhand von Versuchsergebnissen analysiert.

Zulässige Druckverluste im Zulauf von Vollhub-Sicherheitsventilen - Bewertung des 3% Druckverlust-Kriteriums (TRD 421 / AD-A2) -

Dr. Jürgen Schmidt und Dr. Hartmut Giesbrecht

BASF AG, ZET/ES-L511, 67056 Ludwigshafen

Der Druckverlust in Zuströmleitungen zu Sicherheitsventilen darf nach den geltenden Regelwerken 3 % des Ansprechüberdrucks nicht überschreiten. In der Praxis bereitet die Einhaltung dieses Grenzwertes oft Schwierigkeiten. So wird ein Druckverlust von 3% bei Ventilen mit kleinen Eintrittsnennweiten rechnerisch bereits durch den Eintrittsstutzen verursacht. Generell sind nach geltenden Vorschriften nur sehr kurze Zuströmleitungen und große Zuströmquerschnitte zulässig. Demgegenüber stehen häufig anlagentechnische Erfordernisse: So muß z.B. die Zugänglichkeit zu Ventilen für Wartungsarbeiten gewährleistet sein. Außerdem müssen Wechselventile und die Rohrleitungen vor den Sicherheitsarmaturen oftmals sehr groß gewählt werden, damit die Anforderungen des Regelwerkes erfüllt werden können. Dies bedingt letztlich erhöhte Kosten für die Absicherung eines Anlagenteils.

An Vollhub-Sicherheitsventilen namenhafter deutscher Ventilhersteller wurden Ventilcharakteristiken und zulässige Druckverluste in den Zuströmleitungen gemessen. Untersucht wurden die Grenzen für eine Massenstromminderung um 10 % des nominalen Durchsatzes und für das beginnende Ventilflattern. Nach den Versuchsergebnissen sind je nach Ansprechdruck und Ventiltyp teilweise wesentlich größere Druckverluste (20-25 %) tolerierbar als die nach dem Regelwerk vorgegebenen 3% des Ansprechdruckes. Noch größere Druckverluste sind akzeptierbar, wenn der Ansprechdruck unter den zulässigen Betriebsdruck der Anlage abgesenkt werden kann. Aus den Versuchsergebnissen. Daraus abgeleitet werden Empfehlungen für die Gewährleistung der sicheren Ventilfunktion bei der Überprüfung von Altanlagen und der Installation von Sicherheitsventilen für Neuanlagen gegeben.

Die zulässigen Druckverluste sind eng gekoppelt an die jeweilige Charakteristik des Ventils. Deshalb wird zum Abschluß des Vortrages aus den Anforderungen an Sicherheitsventile in der chemischen Industrie, die sich aus typischen Störungsszenarien für Chemiereaktoren ableiten lassen, ein Vorschlag für die Ventilcharakteristik eines idealen "Chemieventils" abgeleitet.

Beitrag zur DECHEMA-Jahrestagung 1998

Thema: „TEIRESIAS - ein wissensbasiertes EDV-System zur Vermittlung der sicherheitstechnischen Regelsetzung“

Autoren: Hans-Jürgen Groß, Monika Zimmer, Christoph Claas, Jochen Hübner, Ulrich Seifert

Anschrift: Institut UMSICHT e.V., Osterfelder Str. 3, D - 46 047 Oberhausen
Tel. 0208/8598-123

Zielsetzung:

Anlagenbetreiber und Behörden, die sich mit kurzfristig wechselnden sicherheitstechnischen Problemstellungen auseinandersetzen müssen, sind zur Ermittlung der relevanten Anforderungen und Maßnahmen häufig auf das technische Regelwerk angewiesen. Die breite Streuung relevanter Vorschriften über verschiedenste Rechtsbereiche und die dynamische Verweisführung des Gesetzgebers führen jedoch bei der Ermittlung der zu berücksichtigenden Anforderungen und Maßnahmen zu einem hohen Arbeits- und Zeitaufwand. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen erfolgte mit der Entwicklung des EDV-gestützten Informationssystems *TEIRESIAS* (Technisches Informationssystem zum Regelwerk für die Sicherheit von Anlagen und Stoffen) eine strukturierte Aufarbeitung des sicherheitstechnischen Regelwerks.

Methoden und Resultate:

Zur Unterstützung des Benutzers wurden die in dem EDV-System hinterlegten Rechtsbereiche – die vom Abfallrecht bis hin zum Wasserrecht reichen – analysiert und dem Anwender über unterschiedliche Zugriffsmechanismen zur Verfügung gestellt. Sämtliche Funktionen des EDV-Systems wurden dabei unter einer komfortablen, einheitlichen grafischen Benutzerschnittstelle zur Verfügung gestellt. Während der Benutzer bei der Bewältigung juristischer Fragestellungen durch wissensbasierte Komponenten des Systems unterstützt wird, wurde für die Ermittlung der relevanten technischen Informationen neben wissensbasierten Komponenten eine spezielle Zugriffsstrategie entwickelt, die dem Benutzer die Orientierung an der realen Problemstellung ermöglicht. Die damit vorliegende Verbindung zwischen Rechtsvorschriften unterschiedlicher Rechtsbereiche und den Inhalten technischer Regelwerke ermöglicht dem Benutzer eine übergreifende Informationsgewinnung zu einzelnen Fragestellungen. Informationen zu weiterführender Literatur und Definitionen zu rechtlichen und technischen Fachbegriffen runden die bereitgestellten Informationen ab.

Ergebnis:

Im Rahmen des Beitrags werden die wesentlichen Inhalte und Elemente des entwickelten Informationssystems dargestellt. Neben dem Vergleich der Eignung unterschiedlicher Hilfsmittel zur Vermittlung rechtlicher und sicherheitstechnischer Informationen werden die Vorteile aufgezeigt, die sich aus der Nutzung eines wissensbasierten Informationssystems für die jeweiligen Anwender bei der Planung, Errichtung und beim Betrieb wie auch bei der Genehmigung und Überwachung von Anlagen ergeben.

Beitrag zur DECHEMA-Jahrestagung 1998

Thema: „Sichere Gefahrstofflagerung - Möglichkeiten EDV-gestützter Hilfsmittel im Bereich der Lagerung“

Autoren: Hans-Jürgen Groß, Jörg Dostmann, Jochen Hübner, Ulrich Seifert

Anschrift: Institut UMSICHT e.V., Osterfelder Str. 3, D - 46 047 Oberhausen
Tel. 0208/8598-123

Zielsetzung:

Der Umgang mit Gefahrstoffen sollte gerade dort, wo eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe mit gefährlichen Eigenschaften aufbewahrt wird, einem hohen sicherheitstechnischen Standard genügen. Dazu ist die genaue Kenntnis der relevanten Vorschriften mit ihren verschiedenen - teilweise stoffspezifischen - Anforderungen und Maßnahmen unerlässlich. Für den Anwender, der sich nur kurzzeitig oder bei wechselnden Schwerpunkten mit dieser komplexen Thematik auseinandersetzen muß, gestaltet sich die Informationsermittlung meist aufwendig.

Ausgehend von der skizzierten Problematik wurde für den Bereich der gewerblichen Lagerung ein EDV-gestütztes Hilfsmittel entwickelt, das den Anwender zu den für die Gefahrstofflagerung relevanten Anforderungen und Maßnahmen führt.

Methoden und Resultate:

Ausgehend von dem technischen Regelwerk und den dort formulierten Anforderungen und Maßnahmen, den Anzeige-, Erlaubnis- und Genehmigungspflichten und den Anforderungen an Überwachung und Kontrolle wurde ein dialogorientierter Leitfaden „Lagerung von Gefahrstoffen“ entwickelt. Während der EDV-gestützten Bearbeitung steht die Ermittlung des Gefahrenpotentials und der daraus resultierenden erforderlichen grundsätzlichen Sicherheitsmaßnahmen im Lager im Vordergrund. Die Interaktion des Benutzers mit dem System vollzieht sich in Dialogen über ja/nein-Fragen, Einzel- und Mehrfachauswahlen und die Eingabe von Daten. Dabei wird der Benutzer im Verlauf der Bearbeitung durch Hinweise und Hilfen unterstützt. Die Hilfetexte sind optional aufrufbar und unterstützen den Entscheidungsprozeß des Benutzers mit Erläuterungen und Verweisen auf Gesetzesvolltexte. Weitere Hilfestellung sowie wichtige Informationen erhält der Anwender über die Hinweise, die Auskunft über systeminterne Vorgehensweisen, wichtige Zwischenergebnisse oder inhaltliche Einschränkungen geben.

Ergebnis:

Mit Hilfe objektorientierter, regelbasierter Wissensbasen wird dem Benutzer zur Lagerungsproblematik eine Dialogabfolge angeboten, die von verschiedenen Hilfestellungen begleitet wird. Das System lenkt den Benutzer so (unter Berücksichtigung der spezifischen Lager- und Stoffangaben) zu der oder den für ihn geeigneten konkreten Lösung(en), der angestrebten Lagerkonzeption. Im Rahmen der konkreten rechtlichen Vorgaben läßt das Ergebnis dort, wo es möglich und sinnvoll ist, Raum für individuelle Ausführungsvarianten.

Einfluß der Abblaseleitung auf die Notentspannung von Reaktoren

D. Lucas, H.-M. Prasser

Forschungszentrum Rossendorf e.V., Institut für Sicherheitsforschung
Postfach 510 119, 01314 Dresden

Die Einrichtung zur Druckentlastung (Sicherheitsventil, Berstscheibe) ist in der Praxis über eine mehr oder weniger lange Abblaseleitung mit dem Reaktor verbunden. Bei der Auslegung der Sicherheitseinrichtung wird jedoch lediglich der notwendige Ausströmquerschnitt ermittelt. Berücksichtigt wird dabei gegebenenfalls der Druckverlust in der Leitung. Die Auswirkungen auf die Dynamik des Druckentlastungsvorgangs während des zweiphasigen Ausströmens bleiben bisher weitgehend unbeachtet.

Aus diesem Grund wurden verschiedene Modelle für die Simulation des gekoppelten Systems bestehend aus Druckbehälter, Abblaseleitung und Entlastungsarmatur aufgestellt. Für die Simulation des Behälters wurden zwei verschiedene eindimensionale Modelle genutzt. Es wurde angenommen, daß die Strömung im Entlastungsquerschnitt kritisch wird. In diesem Beitrag wird speziell über den Einfluß des Modells für die Abblaseleitung auf das berechnete dynamische Verhalten des Systems während einer Druckentlastung berichtet.

Es wurden mehrere Varianten von vereinfachten Leitungsmodellen untersucht. Als erste Näherung wurde lediglich die Laufzeit des Mediums in der Leitung durch Vorgabe einer konstanten Verzögerungszeit vorgegeben. Damit erreicht eine Änderung des Dampfgehalts am Eintritt in die Abblaseleitung die Ausströmöffnung mit einer bestimmten Verzögerung. Auf der Grundlage dieser Annahme wurden beim zweiphasigen Ausströmen Massenstrompulsationen vorhergesagt, die auf einer Rückkopplung über folgende Parameter beruhen: Ein Anstieg des Gemischspiegels führt zur Abnahme des Gasgehalts am Eintritt in die Abblaseleitung und nach einiger Verzögerung auch an der Entlastungsarmatur. Daraufhin sinkt der austretende Volumenstrom und der Druckabbau verlangsamt sich. Dadurch geht die Gas- bzw. Dampffreisetzung im Druckbehälter zurück, woraufhin der Gemischspiegel sinkt. Damit wirkt eine anfängliche Störung des Gemischspiegels phasenverschoben auf sich selbst zurück. Darüber wurde bereits in [1,2] berichtet.

Die vorhergesagten Massenstrompulsationen konnten experimentell an der Druckhalterversuchsanlage DHVA der Hochschule für Technik, Wirtschaft und Sozialwesen Zittau/Görlitz bestätigt werden. Die experimentell bestimmten Schwingungsperioden waren jedoch ca. 4 mal so groß, wie die theoretisch vorhergesagten. Deshalb wurde die Modellierung der Abblaseleitung schrittweise verbessert.

Im ersten Schritt wurde bei Beibehaltung des homogenen Strömungsmodells die Transportgeschwindigkeit aus dem momentanen Volumenstrom in der Abblaseleitung ermittelt. Gegenüber der Annahme einer konstanten Verzögerung tritt eine Veränderung in der Gestalt der Parametervläufe in der Abblaseleitung auf. Im Hinblick auf die Schwingungsperiode konnte jedoch keine Verbesserung erreicht werden. Erst durch die Einführung eines Phasenschlupfes konnte eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten und der experimentell ermittelten Frequenzen erreicht werden. Die Amplituden der Schwingungen wurden jedoch zu groß berechnet. Erst mit einem detaillierten Modell für die Abblaseleitung konnte auch dafür eine gute Übereinstimmung erreicht werden.

Weitere Modifikationen betrafen die Modellierung der Phasenseparation beim Eintritt des Zweiphasengemischs in die Abblaseleitung. Bei verschiedenen Variantenrechnungen zeigte sich, daß die Schwingungen sehr empfindlich von einzelnen Parametern des Schaummodells, des Modells für die Kopplung zwischen Behälter und Abblaseleitung und des Modells für die Abblaseleitung abhängen. Experimentelle Daten zu diesen Schwingungen stellen daher eine ausgezeichnete Grundlage für die Validierung von Codes zur dynamischen Simulation eines Blow-Down Systems dar. Eine weitere Verbesserung der genannten Modelle ist geplant.

- [1] D. Lucas, H.-M. Prasser: "Schwankungen des Massenstroms bei Druckentlastungsvorgängen", 3. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, Köthen, 7./8. November 1996, Preprints, S. 233-240
- [2] D. Lucas, H.-M. Prasser: "Pulsationen bei der Druckentlastung von Reaktoren", Vortrag auf derACHEMA'97, Frankfurt am Main, 9.-14. Juni 1997

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines von der Volkswagenstiftung geförderten Projekts durchgeführt.

Kinetik des Sauerstoffverbrauchs in (Meth-) Acrylmonomeren bei der Lager- und Prozeßstabilisierung

Dipl.-Ing. Stefanie Schulze, Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel

Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie
Institut für Chemische Technologie, Chemische Technologie I
Petersenstr. 20, D-64287 Darmstadt

Zielsetzung

Bei Herstellung, Lagerung und Transport von Acrylmonomeren muß die ungewollte, radikalische Polymerisation verhindert werden (Qualitäts- und Sicherheitsaspekt). Molekularer Sauerstoff übt bei Acryl- und Methacrylsäure eine inhibierende Wirkung auf die Polymerisation aus, so daß bei ausreichender Sauerstoffkonzentration die Polymerisation zunächst verhindert werden kann. Zusätzlich werden dem Monomeren Polymerisationsinhibitoren (Stabilisatoren) zugesetzt, welche jedoch die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff meist nicht ersetzen können. Bei der Inhibierung werden Sauerstoff und Stabilisator verbraucht. Sauerstoff stellt hierbei meist den stabilitätslimitierenden Faktor dar, da er in geringerer Konzentration (thermodynamische Löslichkeit) vorliegt und schneller verbraucht wird als der Stabilisator. Die Kenntnis der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit im Monomeren ist daher für die Voraussage der Monomerenstabilität nötig.

Das Ziel der Arbeit war die Bestimmung der Sauerstoffverbrauchskinetik in Acrylsäure und Methacrylsäure in Abhängigkeit von verschiedenen Einflußparametern (Temperatur, Art und Konzentration des Stabilisators), um ein Frühwarnsystem zur Vorhersage der Monomerenstabilität zu erschaffen.

Methoden

Zur Bestimmung der Sauerstoffverbrauchskinetik in Acryl- und Methacrylsäure wurde eine kontinuierliche Apparatur konzipiert (Reaktor = kontinuierlicher Rührkessel). Die Bestimmung des im Monomeren gelösten Sauerstoffs erfolgt über die Gasphase via eines elektrochemischen Sauerstoffanalysators, wodurch der Kontakt des Meßgerätes mit den aggressiven Medien vermieden wird.

Zur Stabilitätsbestimmung der Monomeren wurden separat diskontinuierliche Polymerisationsversuche durchgeführt, so daß der ermittelte Sauerstoffverbrauch im Monomeren mit dessen Stabilität korreliert werden kann.

Die Untersuchungen wurden an Rein-Acryl- und Methacrylsäure im Temperaturbereich von 40 bis 80 °C mit folgenden Zusätzen durchgeführt:

- unstabilisiert
- mit 200 ppm (g g^{-1}) Hydrochinonmonomethylether (MeHQ); Lagerstabilisator
- mit 50 ppm (g g^{-1}) Phenothiazin (PTZ); Prozeßstabilisator

Ergebnis

Die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffverbrauchs kann für unstabilisierte (für $T < 60\text{ °C}$) und MeHQ-stabilisierte Monomere durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Bei PTZ-Stabilisierung wird nahezu kein Sauerstoff verbraucht. Der Zusatz von Stabilisatoren senkt den Sauerstoffverbrauch gegenüber den unstabilisierten Monomeren, was zu einer längeren Stabilität führt. Die Polymerisation setzt sofort nach Unterschreiten der zur Inhibierung benötigten Mindestsauerstoffkonzentration ein. Bei höheren Temperaturen ($T \geq 80\text{ °C}$) läßt sich bei Kenntnis der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit die Stabilität eines Monomeren abschätzen. Bei niedrigeren Temperaturen müssen zusätzliche Kenntnisse über die Polymerisationsgeschwindigkeit vorliegen.

Die quantitative Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs bei verschiedenen Temperaturen ermöglicht eine Abschätzung der Monomerenstabilität.

„Notkühlung chemischer Reaktoren“

A. Spies, A. Steiff, P.-M. Weinspach
Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik und Wärme- und Stoffaustausch
Fachbereich Chemietechnik
Universität Dortmund
44221 Dortmund

Zielsetzung

Die Notkühlung chemischer Reaktoren durch Direkteinspeisung einer Kühlflüssigkeit ist eine alternative sekundäre Sicherheitsmaßnahme. Ziel dabei ist die thermische Abstopfung einer durchgehenden chemischen Reaktion mit einem Kühlmittel, das unter den vorliegenden Systembedingungen des Notkühlvorgangs nicht verdampft.

Im Rahmen dieser Arbeit wird für Kühlflüssigkeiten, die mit dem flüssigen Reaktorinhalt nicht mischbar sind, die für den Erfolg der Notkühlmaßnahme wesentliche Vermischungscharakteristik in Abhängigkeit der relevanten Parameter untersucht sowie ein Konzept zur Auslegung von Notkühleinrichtungen entwickelt.

Methoden und Resultate

Die experimentellen Untersuchungen wurden in drei geometrisch ähnlichen Reaktoren mit 10, 100, und 1000 l Inhalt durchgeführt. Die Bestimmung der Vermischungscharakteristik erfolgte durch Messung und Auswertung der zeitlich und räumlich sich ändernden Temperaturverteilung im Reaktor. Das Kühlmittel wurde durch eine mittig im Reaktorboden installierte Düse eingespeist.

Der Versuchsplan sah vor, die Einflüsse des Schlankheitsgrades, des Anfangsfüllgrades, des Einströmquerschnitts, des Kühlmittelvolumenstroms, der Viskosität des vorgelegten Reaktorinhaltes und der Grenzflächenspannung und der Dichtedifferenz zwischen vorgelegter und eingespeister Flüssigkeit zu untersuchen. Ein Hauptaugenmerk der experimentellen Untersuchungen lag in der Entwicklung optimierter Einspeiseorgane.

Die Modellierung des Notkühlvorganges erfolgte makroskopisch mit tropfenverteilungs- und zonenabhängiger Modellierung des Wärmetransports zwischen den beiden flüssigen Phasen. Dadurch wurde es möglich, die Wärmeübertragungsmechanismen in den verschiedenen Strömungsbereichen (insbes. Strahlbereich und Rückströmbereich) nachzubilden, aus denen die Inhomogenität der Temperaturverteilung resultiert.

Zur groben Auslegung einer Notkühleinrichtung wurde auf der Basis der umfangreichen experimentellen Untersuchungen eine halbempirische Scale-up-Vorschrift entwickelt, deren physikalischer Hintergrund die makroskopische Flüssigkeitsumwälzung bildet.

Ergebnis

Die Notkühlung mit nichtmischbaren Flüssigkeiten ist schwieriger zu realisieren als mit mischbaren Flüssigkeiten, da ein effektiver Wärmeaustausch bei nichtmischbaren Flüssigkeiten die Erzeugung einer ausreichend großen Austauschfläche erfordert. Dies gestaltet sich aber gerade in Strömungsgebieten mit geringer Turbulenz, in Systemen mit Strömungstoträumen, bei hoher Viskosität schwierig. Der erforderliche volumenspezifische Energieeintrag der Notkühlung mit nichtmischbaren Flüssigkeiten zur Erzielung der gewünschten Homogenität ist größer als beim Einsatz mischbarer Flüssigkeiten. Eine einzelne, leicht exzentrisch angeordnete Lochdüse erwies sich bei diesen Untersuchungen als geeignet und vom Aufwand her vorteilhaft. Bei Systemen mit hoher Viskosität bietet sich der Einsatz einer Dralldüse zur Erhöhung des radialen Impulsaustausches an. Die Eignung der Notkühlung wurde am Beispiel der radikalischen Lösungspolymerisation von Styrol durch Simulation diskutiert. Praktische Versuche hierzu sind geplant

Visualisierung der Zweiphasenströmung in einer vertikalen Rohrleitung

Horst-Michael Prasser, Arnd Böttger, Jochen Zschau

Forschungszentrum Rossendorf e.V., Institut für Sicherheitsforschung,
Postfach 510119, 01314 Dresden

Es wird ein Drahtgittersensor für ein Flüssigkeits-Gas-Gemisch vorgestellt, der die Visualisierung der Gaspartikel in einer Zweiphasenströmung mit 1024 Bildern pro Sekunde bei einer räumlichen Auflösung von 16×16 Bildpunkten erlaubt. Der Sensor besteht aus zwei Ebenen mit je 16 parallelen Elektrodrähten ($d=120 \mu\text{m}$). Die Drähte der beiden Ebenen bilden einen Winkel von 90° und sind in einem axialen Abstand von 1,5 mm hintereinander angeordnet. Die momentane Gasgehaltsverteilung wird über die Messung der örtlichen elektrischen Leitfähigkeit an den Kreuzungspunkten der Drähte der beiden Ebenen bestimmt. Die Elektrodrähte der ersten Ebene werden sequentiell mit kurzen Spannungsimpulsen beaufschlagt. Dabei wird der an den Drähten der zweiten Ebene auftretende elektrische Strom empfangen und ausgewertet. Auf diese Weise wird die Leitfähigkeitsverteilung Zeile für Zeile abgetastet. Eine spezielle Technik der Ansteuerung garantiert die Unterdrückung von ungewolltem Übersprechen zwischen den Drähten. Die lokalen Gasanteile werden berechnet, indem die Leitfähigkeitswerte auf die Kalibrierwerte bei vollständig mit Gas bzw. Flüssigkeit gefüllter Rohrleitung bezogen werden. Tomographische Bildrekonstruktionsverfahren sind nicht erforderlich. Der Sensor wurde bisher bis hinab zu vollentsalztem Wasser mit einer Leitfähigkeit von $0,5 \mu\text{S/cm}$ erfolgreich betrieben.

Der Sensor wurde zur zeitlich aufgelösten Messung der Phasenverteilung in einer Wasser-Luft-Strömung in einer senkrechten Rohrleitung von 51,2 mm Innendurchmesser eingesetzt. Die Volumenstromdichte des Wassers betrug 1 m/s , die Volumenstromdichte der Luft wurde von $0,1$ bis 12 m/s variiert. Dabei vollzieht sich der Übergang von einer Blasenströmung über eine Pfropfenströmung zu einer beginnenden Ringströmung. Die Ergebnisse liegen in Form einer Visualisierung der Gasverteilung vor, bei der jede einzelne Blase, die den Sensor durchtritt, eindeutig zu erkennen ist. So kann z.B. beim Vorliegen einer Pfropfenströmung eine genaue Vermessung der Gaspfropfen erfolgen. Mit Hilfe verschiedener Mittelungsprozeduren werden radiale Gasgehaltsprofile und Zeitverläufe des mittleren Gasanteils im Strömungsquerschnitt bestimmt.

Gasgehaltsmessung mit nadelförmigen Leitfähigkeitssonden in schäumenden Medien

Tommy Kern

Institut für Sicherheitsforschung, Forschungszentrum Rossendorf e.V., PF 510 119, 01314 Dresden

Gas-Flüssig-Dispersionen spielen in der chemischen und stoffverarbeitenden Industrie eine große Rolle. Dabei ist die Kenntnis des Gasgehaltes für die Prozeßführung und Modellierung von besonderem Interesse. Im Bereich der Blasenströmung hat sich die Gasgehaltsmessung mit nadelförmigen Leitfähigkeitssonden bereits viele Jahre bewährt [1], [2], [3]. Am Übergang der Blasenströmung in den Gasraum ist aber auch unter Umständen eine Schaumbildung möglich, die in den meisten Fällen unerwünscht ist. Für diesen Schaumbereich fehlen bislang zuverlässige Meßmethoden. Ziel war es deshalb, Nadelsonden im Schaum auf Tauglichkeit eingehend zu testen. Dazu wurden axiale Gasgehaltsverläufe in einer stationären homogenen Blasensäule mit darüberliegender Schaumschicht gemessen. Als schäumendes Medium wurde eine Lösung aus Wasser mit geringen Alkoholzusätzen benutzt. Der so entstehende Schaum ist kurzlebig und feucht, d.h. bei Abschaltung der Gaszufuhr findet ein Zerfall innerhalb weniger Sekunden statt.

Nadelförmige Leitfähigkeitssonden liefern ein näherungsweise binäres Signal, da jede einzelne, mit der Sondenspitze in Kontakt tretende Blase eine zeitweilige Abnahme des Sondenstroms hervorruft. Aus diesem Signal wird in Hilfe eines Schwellwertes eine Kontaktzeit für die Blase gewonnen, die mit der Blasengröße in Zusammenhang steht. Die Summe der Kontaktzeiten aller während einer Meßperiode registrierten Blasen ergibt, bezogen auf die Meßzeit, den lokalen volumetrischen Gasgehalt. Die Zählung der Blasen über eine bestimmte Zeit liefert eine Blasenfolgefrequenz. Diese kann in eine Blasenanzahldichte und somit einen mittleren Blasendurchmesser umgerechnet werden. Die Kontaktzeitverteilung kann unter bestimmten Vereinfachungen (senkrechter Aufstieg und Sphärizität der Blasen) in eine Blasengrößenverteilung überführt werden.

Anders als in der Blasenströmung sind die Blasen im Schaum sehr dicht gepackt. Das erschwert das Erkennen von Schaumbblasen mit Nadelsonden. Während man in der Blasenströmung nur einzelne Blasen erfährt, müssen nun die zwischen den Blasen befindlichen dünnen Filme und Kanälchen von der Sonde registriert werden. Hinzu kommt, daß die Sonde selbst in die Schaumstruktur eingreift und dabei die Hydrophilität der meisten Materialien eine wesentliche Rolle spielt. Bei den Messungen wurden daher der Einfluß der Sondengeometrie, des Sondenmaterials und der Art der Ansteuerung der Sonden (Gleich- bzw. Wechselspannungsbetrieb) untersucht sowie mehrere Auswertemechanismen getestet, um optimale Ergebnisse zu erzielen.

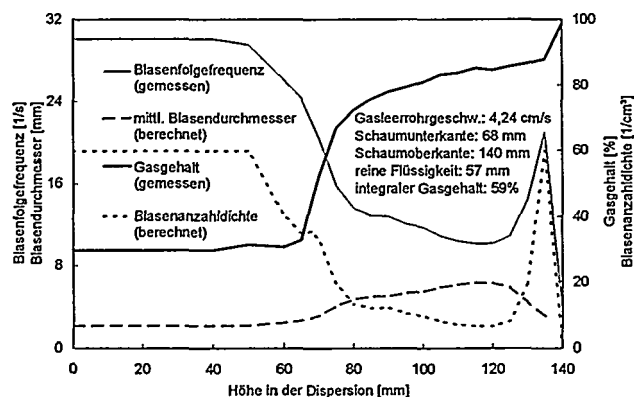
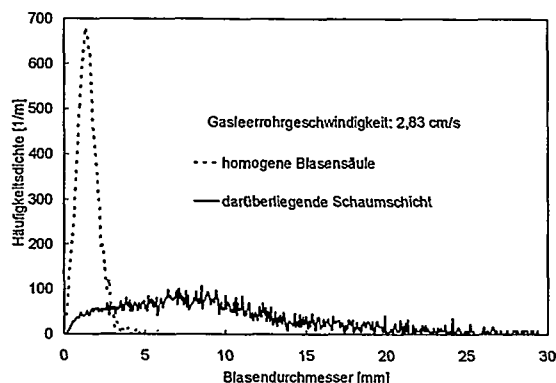


Bild 1: Gemessene Blasenfolgefrequenzen und axialer Gasgehaltsverlauf sowie daraus abgeleitet Blasenanzahldichte und mittlerer Blasendurchmesser

Der gemessene axiale Gasgehalt (siehe Bild 1) steigt an der Unterkante des Schaums zunächst sehr steil an. Im Schaum erfolgt ein weiterer kontinuierlicher Anstieg. Die Blasenfolgefrequenz und die daraus abgeleitete Blasenanzahldichte nehmen in der Schaumschicht wegen der dort stattfindenden Koaleszenzen ab. Nur kurz unterhalb der Schaumoberkante zeigen die Messungen einen An-

stieg, der mit der fortschreitenden Koaleszenz im Widerspruch steht. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf die zunehmende Verformung der Blasen sowie die schnelle räumliche Umordnung der



Schaumstruktur beim Zerplatzen der an den Gasraum angrenzenden Lamellen, wodurch einzelne Blasen mehrfach erfaßt werden können.

Aus der Abnahme der Blasenanzahldichte im Schaum läßt sich eine Koaleszenzrate bestimmen, so daß man für jede Position im Schaum eine mittlere Blasengröße mit einer dazugehörigen Koaleszenzzeit erhält.

Bild 2 zeigt ein Beispiel einer Blasengrößenverteilung in einer wäßrigen Isobutanol/Luft-Dispersion in der homogenen Blasensäule sowie der darüberliegenden Schaumschicht.

Bild 2: Blasengrößenverteilungen, bestimmt aus gemessenen Kontaktzeitverteilungen in einer wäßrigen Isobutanol/Luft-Dispersion

Nadelförmige Leitfähigkeitssonden erweisen sich bei der Untersuchung von schäumenden Dispersionen als tauglich, auch die Parameter im Schaum zu erfassen. Der axiale Gasgehaltsverlauf konnte insgesamt, die Blasenfolgefrequenz und die Blasengrößenverteilung bis in die Nähe der Schaumoberkante gut wiedergegeben werden. Im Bereich der Schaumoberkante ist der gemessene Anstieg der Blasenfolgefrequenz jedoch noch nicht restlos geklärt.

Literatur:

- [1] Prasser, H.-M., Schlenkrich, C.: Void Fraction Measurement in transient bubble columns by needle shaped conductivity probes, 33rd European Two Phase Flow Group Meeting, 30 May - 2 June 1995, 's Hertogenbosch, Netherlands
- [2] Ringel, H.: Experimentelle Bestimmung der axialen Dampfgehaltsverteilung im Steigrohr der Versuchsanlage DANTON, Diplomarbeit Technische Universität Dresden, 1995
- [3] Teyseddou, A., Tapucu, A.: Impedance Probe to measure local void fraction profiles, Rev. Sci. Instrum., 59 (1988) 4, S. 631-638

Ein System zur Online-Immissionsberechnung und zur detaillierten Rekonstruktion bei Schadensereignissen

G. Schädler, W. Bächlin, A. Lohmeyer

Während eines Schadensereignisses hängt die Wirksamkeit von Notfallmaßnahmen ganz entscheidend davon ab, daß diese zur rechten Zeit am richtigen Ort ergriffen werden. Bezüglich der Ausbreitung von luftgetragenen Schadstoffen bedeutet dies, daß während eines Schadensereignisses zur Unterstützung der Einsatzleitung eine Diagnose der aktuellen Schadstoffverteilung in einem größeren Umkreis und zum Ergreifen von vorbeugenden Maßnahmen auch eine Prognose für einen von der Art des Schadensereignisses abhängigen Zeitraum vorliegen muß. Solche Informationen sind nur mit rechnergestützten Online-Systemen zu erhalten. Neben einer hohen Rechengeschwindigkeit sind an ein solches System weitere Anforderungen zu stellen, von denen die wichtigsten hier genannt seien:

- Berücksichtigung des Einflusses der örtlichen Gegebenheiten auf die Ausbreitung der Schadstofffahne (z.B. Gebäude und Orographie)
- Darstellung der momentanen Situation im Takt von wenigen Minuten
- Möglichkeit, eine Ausbreitungsrechnung mit einem Zeitversatz beginnen zu lassen, falls z.B. ein Schadensereignis verspätet bekannt wird
- Integrierbarkeit in bestehende betriebliche Informationssysteme
- übersichtliche, leicht interpretierbare graphische Aufbereitung der Ergebnisse
- einfache und sichere Bedienbarkeit
- Flexibilität, d.h. das System soll leicht an kundenspezifische Erfordernisse angepaßt werden können

Im vorliegenden Beitrag werden diese Anforderungen sowohl im Hinblick auf die schnelle Umsetzung von Notfallmaßnahmen während eines Schadensereignisses als auch im Hinblick z.B. auf Sicherheitsanalysen diskutiert und ein System vorgestellt, welches diese Anforderungen erfüllt. Eine Realisierung des Systems ist bei der BASF AG in Ludwigshafen installiert. Es wird ferner eine Erweiterung des Systems vorgestellt, welche z.B. eine detaillierte nachträgliche Rekonstruktion von Schadensereignissen erlaubt, aber auch für Sicherheitsanalysen und Szenariobetrachtungen, z.B. bei der Anlagenplanung, eingesetzt werden kann.

Im Rahmen der Systemvalidierung wird weiterhin auf die Nachrechnung eines Feldexperiments mit diesem System eingegangen.

Schädler, G., Bächlin, W., Lohmeyer, A.
Ingenieurbüro Dr.-Ing. Achim Lohmeyer, An der Roßweid 3, D-76229 Karlsruhe
dechema.doc

Explosionsgrenzen organischer Verbindungen
- Einfluß von Temperatur, Inertgas und Oxidator -

Brennfähige Prozeß- oder Abgase fallen in zahlreichen Prozessen der stoffumwandelnden Industrie an. Im Rahmen der Prozeßführung oder aufgrund eines Störfalles können bei Zumischung eines sauerstoffhaltigen Gases Gemische entstehen, die innerhalb eines begrenzten Konzentrationsbereiches durch Fremdzündung zur Entflammung und damit zur Explosion zu bringen sind. Sicherheitstechnische Überlegungen erfordern daher die Kenntnis der unteren und oberen Explosionsgrenze auftretender Gasgemische, um geeignete Primär- oder Sekundärschutzmaßnahmen vorzusehen.

Auf Grund der sehr komplexen Zusammenhänge ist es bisher nicht gelungen, Explosionsgrenzen unter Berücksichtigung der Mikrokinetik der Verbrennung und der Transportvorgänge theoretisch zu berechnen. Ausreichend genaue Simulationsmodelle zur Vorausberechnung der Explosionsgrenzen polynärer Gasgemische würden insbesondere bereits bei der Prozeßentwicklung und Anlagenplanung eine wertvolle Hilfe darstellen. Mögliche Explosionsgefahren könnten rechtzeitig erkannt und der Meßaufwand zur experimentellen Bestimmung der Explosionsgrenzen auf wenige kritische Gaszusammensetzungen reduziert werden.

In Form eines umfassenden Projektes wurden erstmalig sowohl die systematische experimentelle Bestimmung als auch die Simulation der Explosionsgrenzen organischer Brenngase und -dämpfe im Gemisch mit Inertgasen und dem Oxidator Luft oder Sauerstoff in einem weiten Temperaturbereich vorgenommen. Hierbei sind eine Vielzahl unterschiedlicher brennbarer Substanzen aus den Stoffgruppen der Alkane, Alkene, Alkine, Aromaten und Alkohole im Temperaturbereich von 20 bis 250 °C bei atmosphärischem Druck nach DIN 51649 untersucht worden. Auf der Basis der gewonnenen Meßergebnisse erfolgt eine theoretische Interpretation nach dem Modell der eindimensionalen, stationären Flamme mit dem Ziel einer möglichst genauen Simulation des Einflusses von Inertgasen auf die Explosionsgrenzen. Grundlage der Berechnungen sind partielle Differentialgleichungen für die Enthalpie- und Stoffbilanzen unter Berücksichtigung der Bildung von Spaltprodukten. Experiment und Simulation mit dem Modell der *konstanten Flammentemperatur* zeigen in weiten Bereichen eine gute Übereinstimmung. Durch die ausreichend genaue Vorausberechnung der Explosionsgrenzen polynärer Gasgemische unter Vorgabe der Gaszusammensetzung und der Temperatur stellt dieses Modell eine wesentliche Verbesserung sicherheitstechnischer Analysen in weiten Bereichen dar. Aufwendige Messungen lassen sich somit auf wenige Stützstellen reduzieren.

Mono- und quasiperiodische Vorgänge in Poolflammen

Autoren: Dipl.-Chem. O.Brehm, Dipl.-Chem. D.Opitz, Prof. Dr. A.Schönbacher

Anschrift: Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Fachbereich 6, Technische Chemie,
Lotharstr. 1, 47048 Duisburg, (Sekretariat) Tel.: 0203-379-2557,
Fax : 0203-379-1727, e-mail: techchem@uni-duisburg.de

Zielsetzung: Es besteht ein Zusammenhang zwischen den Frequenzen mono- und quasiperiodischer Vorgänge in Poolflammen und dem Poldurchmesser d , dem Abstand x von der Brennstoffoberfläche sowie den eingesetzten Brennstoffen. Diese Kenntnisse werden für die Simulation von Poolflammen benötigt. Die Simulation dieser Flammen ist auch von sicherheitstechnischer Bedeutung.

Methoden: Mit Hilfe der holografischen Echtzeit-Durchlicht-Interferometrie entstehen Interferogramme die simultan die leuchtenden Flammenfronten enthalten und mit einer Hochgeschwindigkeitskamera registriert werden. Die zeitabhängigen Auslenkungen der thermischen Grenzschicht werden einer Fast-Fourier-Transformation unterzogen, wodurch Frequenzspektren der Schwingungen dieser Grenzschicht erhalten werden, abhängig von d , x und Brennstoff.

Ergebnisse: Mit zunehmendem Poldurchmesser nehmen die Frequenzen der periodischen Vorgänge (z.B. der leuchtenden Flammenkontur) ab. Für die Abhängigkeit vom Durchmesser d und Brennstoff wird ein halbempirischer Modellansatz vorgestellt.

Turbulente Skalen in Poolflammen

- Autoren:** Dipl.-Chem. D. Opitz, Dipl.-Chem. O. Brehm, Prof. Dr. A. Schönbacher
- Anschrift:** Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Fachbereich 6, Technische Chemie, Lotharstraße 1, 47048 Duisburg, (Sekretariat) Tel. 0203/379-2557, Fax: 0203/379-1727, e-mail: Techchem@Uni-Duisburg.de
- Zielsetzung:** Es werden höhen- und brennstoffabhängige turbulente Längen- bzw. Zeitskalen für Poolflammen unterschiedlichen Durchmessers bestimmt. Die Kenntnis solcher Skalen ist wichtig für die Simulation der auch sicherheitstechnisch relevanten Poolflammen.
- Methoden:** Mit der holografischen Echtzeit-Durchlicht-Interferometrie werden Interferogramme simultan mit den leuchtenden Flammenfronten auf Hochgeschwindigkeitsfilmen registriert. Die Häufigkeitsverteilungen der geometrischen Abmessungen der aus den Interferenzstreifenmustern im Interferogramm der Flamme erkennbaren Dichteballen werden ermittelt. Die Maxima der bimodalen Häufigkeitsverteilungen werden als die turbulenten Längenmaße definiert. Als Vergleich werden aus den experimentellen Frequenzspektren von Strahldichteschwankungen und Schwankungen des dynamischen Drucks die turbulenten Skalen bestimmt.
- Ergebnisse:** Im unteren Höhenbereich von Poolflammen lassen sich zwei Längenmaße (Makro- und Mikrolängen) identifizieren. Geht man zu höheren Bereichen der Flamme über, so ist nur noch ein (Mikro-) Längenmaß erkennbar. Dies deckt sich mit der Vorstellung einer Energiekaskade, bei der die Energie größerer Wirbel stromabwärts in kleinere Wirbel dissipiert. Die aus den Abmessungen der Dichteballen gewonnen Längenmaße weisen eine gute Übereinstimmung auf mit den aus Frequenzspektren erhaltenen Turbulenzmaßen. Ordnet man die turbulenten Skalen der Poolflammen in ein Borghi-Diagramm ein, so liegen leicht gewellte bis gefaltete Flamelets vor.

Simulation zeitabhängiger Bestrahlungsstärken von Poolflammen

Autoren: Dipl.-Ing. Th. Koch, Dipl.-Ing. St. Staus, Prof. Dr. A. Schönbucher

Anschrift: Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Fachbereich 6, Technische Chemie,
Lotharstr. 1, 47048 Duisburg, Tel.: 0203-379-2557, Fax: 0203-379-1727,
e-mail: techchem@uni-duisburg.de

Zielsetzung: Zu Schadenfeuern in Form einer Poolflamme kann es z. B. über einer leakagebedingten Brennstofffläche kommen. Die Bewertung der Auswirkung solcher Flammen auf die Umgebung erfolgt nach wie vor mit empirischen Modellen [1].

Die genehmigungsrelevante Abschätzung der Wärmestrahlung basiert dabei auf Versuchsreihen, aus denen Beziehungen zwischen der spezifischen Ausstrahlung einer Flamme und ihrer Geometrie bzw. ihrer organisierten Strukturen gewonnen werden [1,2]. Diese Zusammenhänge bilden jedoch oft eine statische Natur der Flamme ab. Die andererseits beobachtete, durchmesserabhängige Dynamik einer Flamme wie z. B. die Faltung ihrer Oberfläche bzw. die sich mit der Zeit verändernden organisierten Strukturen [3,4] können daher nur im zeitlichen Mittel erfaßt werden.

Die Bedeutung des zeitlichen Verhaltens der Flamme für die zu erwartende spezifische Ausstrahlung soll hier näher untersucht werden.

Methoden: Die in [5] vorgestellte Methode zur Berechnung von rotationssymmetrischen Diffusionsflammen wird implizit so erweitert, daß die instationären Berechnungen in realistischen Zeiten ermöglicht werden. Der Einfluß einer aufgeprägten bzw. selbsterregten Störung einer stabilen Flammgeometrie wird für eine Kohlenwasserstoffflamme in seiner zeitlichen Entwicklung verfolgt.

Ergebnis: Die Dynamik der Flammgeometrie kann lokal eine markante Änderung der Wärmestrahlung bewirken. Dies läßt sich auf die momentanen Felder der Geschwindigkeit, Temperatur und der Konzentration zurückführen, die mit Hilfe des gezeigten Verfahrens berechnet werden können.

Literatur

- [1] DiNenno, P. J. (Ed.) et al.: "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ", 4th Edition, National Fire Protection Association, Quincy (1993)
- [2] Koch, Th.; Staus St.; Schönbucher, A.: " Zum Scale-up der Wärmestrahlung störfallbedingter Feuer unterschiedlicher Brennstoffe", DECHEMA-Jahrestagungen Bd. III (1995), S. 193-194
- [3] Schieß, N.: "Periodische Strukturen in auftriebsbehafteten Diffusionsflammen organischer Flüssigkeiten ", Dissertation, Stuttgart (1986)
- [4] Malalasekera, W. M. G.; Versteeg, H. K.; Gilchrist, K.: "A Review of Research and Experimental Study on the Pulsation of Buoyant Diffusion Flames and Pool Fires ", Fire and Materials 20, (1996), S. 261-271
- [5] Koch, Th.; Staus, St.; Schönbucher, A.: "Numerische Simulation der Wärmestrahlung von rußenden Flammen", Chem.-Ing.-Tech. 69 (1997), S. 1092-1096

Automatische Erstellung mathematischer Modelle kritischer Reaktionssysteme und modellgestützter Fehlererkennungsverfahren

D. Schaich, S. Hellinger, B. Münker, R. King

Fachgebiet Meß- und Regelungstechnik

Institut für Prozeß- und Anlagentechnik

TU Berlin, Budapester Straße 48, 10787 Berlin

email: king0630@mailszrz.zrz.tu-berlin.de

Zielsetzung

Mit modernen, modellgestützten Verfahren der Prozeßführung und Anlagenüberwachung stehen heute leistungsfähige Methoden zur Verfügung, um die von chemischen Anlagen ausgehenden Sicherheitsrisiken deutlich zu verringern. Modellgestützte Meßverfahren ermöglichen dabei die Erfassung nicht direkt meßbarer Größen und darauf aufbauend die Erkennung und Diskriminierung verschiedener Fehlzustände. Trotz der großen Leistungsfähigkeit der Verfahren, sind nur wenige dieser Systeme in der industriellen Praxis vorzufinden, da der mit der manuellen Aufstellung der Modellstruktur und Identifikation der kinetischen Parameter verbundene Zeit- und Kostenaufwand zu hoch ist. Dasselbe gilt für die Aufstellung und Auslegung von modellgestützten Fehlererkennungsverfahren.

Das im Rahmen dieses Vortrages beschriebene Softwarewerkzeug setzt genau an diesem Punkt an. Die bisher größtenteils intuitiv durchgeführte Modellbildung wird systematisiert und in Form eines Rechenprogramms automatisiert. Das Softwarewerkzeug nutzt zur mathematischen Beschreibung des Prozesses Anwenderwissen und Informationen aus Laborversuchen, um mit Methoden der qualitativen und quantitativen Analyse weitestgehend selbständig zunächst auf ein Modell des chemischen Reaktionssystems zu schließen.

Aufbauend auf dem erhaltenen Modell des Reaktionssystems und einer Beschreibung der Gesamtanlage wird abschließend ein Fehlererkennungssystem automatisch generiert. Alle relevanten Ergebnisse und Zwischenschritte werden in einer lesbaren Form dokumentiert.

Methoden und Resultate

Die Vorgehensweise des menschlichen Modellbildners dient als Vorbild für die im Werkzeug implementierten Abläufe: Anhand verschiedener Zeitverläufe von Zustandsgrößen (Temperaturen, Wärmefluß, etc.), die in Laborversuchen für das untersuchte Reaktionssystem gemessen wurden, wird der Reaktionsverlauf zunächst automatisch in verschiedene qualitative Phasen eingeteilt. Die üblicherweise fehlerbehafteten Meßpunkte werden dabei einem Ausreißertest unterzogen und mit Hilfe geeigneter Ausgleichskurven (Splines) geglättet. Aus diesen Ausgleichskur-

ven werden dann sogenannte qualitative Historien berechnet. Zusammen mit allgemeinen Angaben des Benutzers, z.B. zur Stöchiometrie, stellen die Historien ein Kriterium dar, um in einer Modellbibliothek zunächst mit qualitativen Merkmalen nach einer Untermenge von passenden Reaktionsmustern zu suchen. Diese strukturierte, mit sehr geringem Rechenaufwand verbundene Suche entspricht der Vorgehensweise des erfahrenen Modellierers, der aufgrund seines Erfahrungsschatzes ungeeignete Modellstrukturen durch „Betrachten“ der Meßwerte ausschließen kann. Für die nachfolgende Struktur- und Parameteridentifikation verkleinert sich der Suchraum hierdurch deutlich. Durch diese hierarchische Vorgehensweise wird verhindert, daß in dieser Suche die erforderliche Rechenzeit durch ungeeignete Modellvarianten zu stark ansteigt.

Die aus der oben beschriebenen Glättung erhaltenen Informationen dienen gleichzeitig dazu, die problemangepaßten Grenzen der bei der Identifikation erreichbaren Güte ohne Interaktion mit dem Benutzer zu ermitteln. Wird in der Identifikation mit keinem der ausgewählten Reaktionsmuster die gewünschte Güte erreicht, erweitert das Werkzeug durch Hinzunahme von Zwischenschritten bzw. einer Variation der Reaktionskinetiken den Suchraum. Neben Kriterien, die im Rahmen der Identifikation berechnet wurden (Sensitivitäten, Korrelationen der Parameter, etc.), wird hier eine qualitative Analyse, z.B. in welchen Versuchsphasen die Anpassung besonders gut bzw. besonders schlecht gelingt, eingesetzt. Im Vortrag wird die automatische Erstellung eines mathematischen Modells und des modellgestützten Fehlererkennungsverfahrens an einem untersuchten Prozeß illustriert.

Fuzzy Logik und Simulation

Anwendung für sicherheitsrelevante verfahrenstechnische Prozesse

Prof. Dr.-Ing. habil. Rainer Hampel
Dr.-Ing. Nasredin Chaker

Hochschule für Technik, Wirtschaft und Sozialwesen Zittau/Görlitz (FH)
Institut für Prozeßtechnik, Prozeßautomatisierung und Meßtechnik (IPM)
Theodor-Körner-Allee 16

02763 Zittau

Tel.: (03583) 611383

Fax: (03583) 611288

e-mail: hampel@novell1.ipm.htw-zittau.de

Zielsetzung

Für die optimale Steuerung komplizierter verfahrenstechnischer Prozesse ist die Anwendung von Erfahrungswissen oft unerlässlich. Das gilt insbesondere für Abweichungen vom Normalbetrieb, sich anbahnende Störfälle und die Störfälle selbst. Das Erfahrungswissen kann in Form von Regeln beschrieben werden, die Prämissen und Schlußfolgerungen enthalten.

Im Vortrag wird dargestellt, daß durch Anwendung von Methoden der Verarbeitung unscharfer Informationen (Fuzzy-Logik) die Implementierung von Erfahrungswissen in die sicherheitsgerichtete Prozeßführung möglich ist und wie die Wissensakquisition und Vervollständigung der Regelbasis durch Simulationsexperimente unterstützt wird.

Methoden und Resultate

Bedingt durch die Vielzahl von Eingangsfunktionen sind die zu verwendenden Controller mehrdimensional. Es werden die Methoden beschrieben, mit dem diese mehrdimensionalen Controller in kaskadierte oder hierarchische Strukturen mit zweidimensionalen Controllern überführt werden können. Ziel dabei ist, die Implementierung des Erfahrungswissens reproduzierbar zu gestalten. Des weiteren wird gezeigt, mit welchen Methoden die Regelbasis gefüllt werden kann, wenn das Erfahrungswissen unvollständig ist.

Die oben genannten Probleme und Methoden werden anhand des Beispiels - Kühlung beheizter Oberflächen - erläutert. Hinweise zu weiteren Anwendungen (Steuerung eines Sicherheitsventiles, pH-Wert-Regelung in Neutralisationsanlagen, Rauchgasentschwefelung) sind im Beitrag mit enthalten.

Ergebnisse

Wesentliches Ergebnis der Untersuchungen ist, daß durch die Anwendung der Fuzzy-Logic flexible, reproduzierbare und validierbare Strukturen für die Steuerung und Regelung sicherheitsrelevanter Prozesse entwickelt werden können.



**Kurzfassung
für das
Posterprogramm
im Bereich Sicherheitstechnik**

COMPAS - das System zur Echtzeitentscheidungshilfe für das Störfall-Management

H. de Witt, Ch. Winkler, J. Schelper
Brenk Softwaresysteme
Heider-Hof-Weg 23
D-52080 Aachen
Tel.: (+49)2405/4651-11
Fax: (+49)2405/4651-50

Trotz höchster Umsicht bei Verarbeitung, Transport und Lagerung gefährlicher Stoffe können sich Störfälle und Unfälle ereignen. Ist ein Industriebetrieb auf solche Ausnahmesituationen vorbereitet, lassen sich teure Schäden für Mensch und Umwelt vielfach vermeiden. Das computergestützte Entscheidungshilfesystem COMPAS bietet ein leistungsfähiges und bedienerfreundliches Instrument für wirksame Gefahrenabwehr.

Im Ereignisfall entscheiden wenige Minuten über den Erfolg von Gegenmaßnahmen. Um wirksam reagieren zu können, benötigen die Verantwortlichen unmittelbar tragfähige Entscheidungsgrundlagen, die ohne Reibungsverlust in der Einsatzplanung umgesetzt werden können. COMPAS liefert die notwendigen Fakten sofort nach Eintreten des Störfalls und gewährleistet so kurze Reaktionszeiten für die Gefahrenabwehr. Auf der Grundlage standortspezifischer Stoff- und Anlagen-daten errechnet das System in Echtzeit, welche Stoffmengen freigesetzt werden, wohin sie sich ausbreiten und welche Konzentrationen im betroffenen Gebiet zu erwarten sind.

Alle neuen Informationen über das Ereignis verarbeitet COMPAS unmittelbar und liefert so ein zunehmend präzises Bild der aktuellen Lage: aktuelle Meßwerte vom Schadensort, die dem System per Funk oder manuell übergeben werden können, fließen, zusammen mit aktuellen Daten der angeschlossenen meteorologischen Meßstationen, kontinuierlich in die Konzentrationsberechnungen ein. Zwischen den Messungen im betroffenen Gebiet und der Ausgabe der Resultate in der Einsatzzentrale treten dabei kaum Zeitverzögerungen auf.

Gleichzeitig liefert COMPAS zuverlässige Prognosen und stellt damit sicher, daß die Einsatzleitung das Geschehen über die momentane Situation hinaus bewerten kann. Besonders zu schützende Objekte in der Umgebung - Schulen, Krankenhäuser, angrenzende Wohngebiete - zeigt das System direkt am Monitor an. Übersichtliche Tabellen, Grafiken oder Umgebungskarten mit allen handlungsrelevanten Informationen lassen sich unmittelbar ausdrucken und ohne Zeitverlust für den gemeinsamen Entscheidungsprozeß im Krisenstab nutzen.

Mit Hilfe standortspezifischer Stör- und Unfallszenarien bietet das System zudem ein wertvolles Instrument für die Gefahrenabwehrplanung und die Schulung der eigenen Sicherheitskräfte im Unternehmen.

Fachtreffen Industrielle Katalyse

From Catalysis to Materials: Lessons from the Immune System

Peter G. Schultz
Howard Hughes Medical Institute
Department of Chemistry
University of California

Living organisms are remarkable in their ability to generate complex structures with functions ranging from gene regulation and the immune response to photosynthesis and catalysis. The machinery of the cell when combined with the tools and principles of chemistry, can be used to create molecules and assemblies of molecules with properties not yet found in nature. In turn, the detailed characterization of these *molecules or systems of molecules can provide new insights into physical, chemical and biological phenomenon*. For example, chemistry is being used to guide the complex combinatorial processes of the immune system to produce catalytic antibodies that allow exquisite control over chemical reactions. Detailed analyses of these antibodies is providing important insights into the biological evolution of binding and catalytic function. Inspired by the natural molecular diversity of the immune system, large libraries of other biomolecules and complexes are being generated in the search for novel biochemical and cellular functions. Combinatorial libraries are also being applied to the discovery of small synthetic molecules that may act as probes of cellular processes or therapeutic agents. Most recently, we have used this combinatorial approach to search for new materials with novel physical and chemical properties. A number of such examples will be used to illustrate the opportunities that exist at this interface between chemistry and biology.

Peter Schultz received his B.S. and Ph.D. (1994) degrees from the California Institute of Technology and is currently a Professor in the Department of Chemistry at the University of California, Berkeley and the Howard Hughes Medical Institute. His research interests span the disciplines of chemistry, biology and materials sciences. He has received numerous awards including the Alan T. Waterman Award (NSF) (1988), membership in the National Academy of Sciences (1993) and Wolf Prize in Chemistry (1994).

Katalyse in der Feinchemie

J. Heveling
Lonza AG, Visp/CH

Das Marktvolumen für organische Feinchemikalien hängt stark von der Definition und vom betrachteten Marktsegment ab. Für die Pharma- und Agroindustrie wird der Bedarf auf ca. 8 Milliarden US\$ im Jahr geschätzt, bei einer Wachstumsrate von 7-10%/a. Man nimmt an, daß davon bereits 60% nicht mehr von der *life science*-Industrie selbst hergestellt, sondern im Lohn an spezialisierte Firmen vergeben werden. Lonza ist führend auf dem Gebiet der Herstellung von Exklusivprodukten für diesen Markt.

Die Feinchemie im obigen Sinn ist eine Domäne der organischen Chemie. Der Erfolg bei der nicht-katalysierten Synthese komplexer Moleküle ist aber häufig nur mit einer entsprechenden Fracht anorganischer Salze und anderer wertloser Nebenprodukte zu erkaufen. Die zusätzlichen Kosten für deren umweltverträgliche und gesetzeskonforme Entsorgung können die technische Durchführbarkeit eines Projektes entscheidend beeinflussen.

Katalyse kann hier einen bedeutenden Beitrag leisten: Im Verbund mit der traditionellen organischen Chemie strebt sie nach verkürzten Synthesewegen, geringerem Rohstoffverbrauch, geringerem Energieeinsatz, höheren Raum/Zeit-Ausbeuten und nach stark reduzierten Abfallströmen. Nicht zu vernachlässigen ist häufig ein Bonus bei der sicheren und kontrollierten Prozeßführung.

Der Begriff "*Feinchemie*" ist in erster Linie ein kommerzieller Begriff, da Feinchemikalien über ihre Wertschöpfung definiert sind. "*Katalyse in der Feinchemie*" ist daher weniger als eine wissenschaftliche Disziplin zu sehen; im wesentlichen handelt es sich um die Anwendung bekannter Prinzipien auf ein komplexes Umfeld, und die Besonderheiten ergeben sich aus der hohen Funktionalität der Zielmoleküle. Im Gegensatz zur wissenschaftlichen Literatur, die sich mit diesem Thema befaßt, lassen sich in der angewandten Praxis die Probleme oft nicht mehr auf einfache Modelle reduzieren, sondern stellen sich als Ganzes. Bei der Herstellung von Feinchemikalien müssen die Katalysatoren der Komplexität der Moleküle gewachsen sein, um die geforderten Selektivitäten zu erzielen. Das Schlagwort von den maßgeschneiderten Katalysatoren wird hier zur notwendigen Voraussetzung.

Katalyse in der Feinchemie muß notgedrungen ein sehr breites Spektrum an Reaktionen abdecken, auch wenn selektive Hydrier- und Oxidationsreaktionen besonders häufig vorkommen. Letztendlich bestimmt das Zielmolekül welche Art der Katalyse und welcher Katalysatortyp gefragt ist. Vor allem während der Syntheseplanung ist daher mehr der Generalist und weniger der Spezialist gefragt.

An Hand von Beispielen sollen die Probleme und Trends bei der heterogen-katalytischen Bearbeitung von organischen Syntheseschritten aufgezeigt werden. Ein Schwerpunkt ist die selektive Reduktion von Carbonylgruppen (Meerwein-Ponndorf-Reduktion) und die selektive Dehydrierung von Alkoholen (Oppenauer-Oxidation).

Selektive Herstellung von Alkoholen durch Hydrierung von bifunktionellen Verbindungen

Peter Claus

Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Rudower Chaussee 5, 12484 Berlin

Die Selektivhydrierung von organischen Substraten mit mehreren funktionellen Gruppen ist ein bedeutender Schritt in der industriellen Herstellung von Feinchemikalien und auch in der Grundlagenforschung durch intensive Forschungsarbeiten für neue oder verbesserte Katalysatoren bzw. Reaktionen gekennzeichnet. Im Beitrag werden Fortschritte in der Entwicklung von heterogenen Hydrierkatalysatoren vorgestellt, die für die selektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu allylischen Alkoholen und von ringförmigen Aldehyden und Ketonen eingesetzt wurden. Für die Herstellung der Katalysatoren wurde neben herkömmlichen Methoden (Fällung, Tränkung) auch die Sol-Gel-Technik unter Einsatz von geeigneten Metallalkoxiden angewendet. In diesem Fall konnten durch eine systematische Variation der Synthesebedingungen mikro-, meso- und makroporöse Katalysatoren erhalten werden. Durch ein Zweitmetall modifizierte Katalysatoren wurden durch kontrollierte Oberflächenreaktion zwischen metallorganischen Substraten und trägerfixierten Übergangsmetallen bzw. Oxiden hergestellt.

Die selektive Gewinnung von allylischen Alkoholen gelingt dann, wenn eine der folgenden Voraussetzungen hinsichtlich des Katalysatordesigns [1] erfüllt ist:

- *nanodisperse bimetallische Aktivzentren (Oberflächenpolarität)* [2]
- *Kristallitgröße bei monometallischen Träger-Katalysatoren* [3]
- *Aktivzentren an der Metall-Träger-Grenzfläche (SMSI-Katalysatoren)* [4]
- *Ag-Katalysatoren* [3,5]

Neben der Diskussion der katalytischen Eigenschaften auf der Grundlage der Katalysatorcharakterisierung (u.a. Chemi-/Physisorption, TEM, XRD und ESCA) sowie kinetisch-mechanistischer Befunde wird gezeigt, daß die mit der Selektivitätssteuerung einhergehende Erhöhung der spezifischen Aktivität der C=O-Gruppe darüber hinaus durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen, insbesondere durch den Reaktionsdruck erreicht werden kann. Die Arbeiten liefern einen Beitrag zur Entwicklung technischer Katalysatorsysteme für verschiedene Selektivhydrierprozesse.

- [1] P. Claus, in: Topics in Catalysis (Eds. G. A. Somorjai, J. M. Thomas), Special Issue "Fine Chemicals Catalysis", in press.
- [2] P. Claus, D. Hönicke, in: Catalysis of Organic Reactions, Chemical Industries Series, Vol. 62, (Eds. M. G. Scaros, M. L. Prunier), Marcel Dekker, New York, 1995, 431-434.
- [3] P. Claus, H. Hofmeister, in Vorbereitung.
- [4] P. Claus, S. Schimpf, R. Schödel, P. Kraak, W. Mörke, D. Hönicke, Appl. Catal., General: 165 (1997) 429-441.
- [5] P. Claus, P. Kraak, R. Schödel, in: Stud. Surf. Sci. Catalysis: Het. Cat. Fine Chem. IV (Eds. H.-U. Blaser, A. Baiker, R. Prins.) Elsevier, Amsterdam, 1997, 281-288.

Selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen

T. Gescheidle, J. Patzlaff, J. Gaube

Institut für Chemische Technologie der TU Darmstadt
Petersenstraße 20, 64287 Darmstadt

Zielsetzung

Nach einer langen Entwicklungsphase haben sich folgende Katalysatoren als recht selektiv erwiesen. Es sind dies Ruthenium-Trägerkatalysatoren, z. B. $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$, die in einer wäßrigen Lösung von z. B. NaOH und ZnSO_4 (Bildung von Zinkat-Anionen) suspendiert sind.

Ohne Zusatz dieser Stoffe verläuft die Hydrierung unselektiv zu Cyclohexan.

Eine ähnlich hohe Selektivität wird mit einem von Niwa entwickelten, nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellten Ru/Silica -Katalysator erzielt. Dabei sind Salzzusätze zur wäßrigen Lösung nicht erforderlich. Mit diesem Katalysator wird auch bei der Gasphasen-Hydrierung eine begrenzte Cyclohexen-Selektivität erreicht.

Das Ziel der hier vorgestellten Arbeiten ist die detaillierte Untersuchung der Kinetik der Flüssigphasen-Hydrierung mit $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ und der Gasphasen-Hydrierung mit dem Niwa-Katalysator. Besondere Aufmerksamkeit wird der Katalysatordesaktivierung gewidmet.

Methoden und Resultate

Für die kinetischen Messungen wurde die kontinuierliche Betriebsweise der Flüssigphasen-Hydrierung durch einen mit den Edukten begasten Rührkessel realisiert. In diesem befindet sich die Katalysatorsuspension, wobei der durch den Produktstrom bedingte Wasserverlust über den Eduktstrom ausgeglichen wird.

Die Versuche zur Gasphasen-Hydrierung wurden mit einem gradientenfreien Differential-Kreislaufreaktor ausgeführt.

Ergebnis

Die Abhängigkeit der Benzol-Hydrierung als auch der Folge-Hydrierung des Cyclohexen lassen sich für beide Verfahrensweisen durch eine LHHW-Kinetik darstellen. Aus diesen kinetischen Analysen lassen sich Schlußfolgerungen für die Mechanismen von Hydrierung und Desaktivierung ziehen.

Es werden Möglichkeiten der Realisierung eines kontinuierlichen Verfahrens mit nur einer flüssigen, der wäßrigen Phase erörtert.

Untersuchungen im TAP-Reaktor zur Aufklärung des Mechanismus bei der Phenol-Direktsynthese aus Benzol und Lachgas

A. Reitzmann, E. Klemm und G. Emig

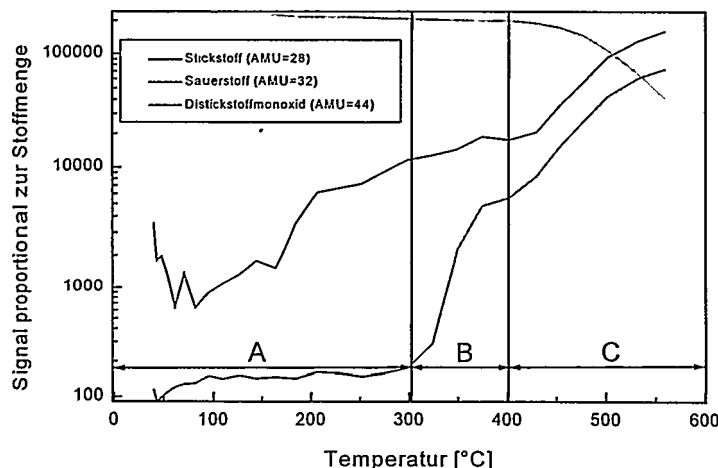
Lehrstuhl für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 3, 91058 Erlangen

S. Buchholz und H. Zanthoff

Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

Zielsetzung: Die Phenol-Synthese aus Benzol und Lachgas kann heterogen-katalysiert in der Gasphase erfolgen. Im Gegensatz zum etablierten Hock-Verfahren ist diese Route einstufig und es fallen keine Koppelprodukte an. Als Katalysatoren werden Zeolithe vom ZSM-5-Typ eingesetzt, die anstelle oder neben dem Aluminium auch Eisen, Gallium oder andere Nebengruppen-Elemente enthalten können. Es wird davon ausgegangen, daß sich aus dem Lachgas eine adsorbierte Sauerstoff-Spezies bildet, die in der Lage ist, das Benzol selektiv zu oxidieren. TAP (Temporal Analysis of Products)-Experimente sind geeignet, diesen Mechanismus nachzuweisen sowie Struktur-Wirkungs-Beziehungen zu erkennen. Hierzu werden verschiedene ZSM-5-Zeolithe mit definierten Eigenschaften eingesetzt: z.B. H-Fe-ZSM-5 (mit Fe auf Extragitterplätzen), H-Al-ZSM5 (mit Al auf Extragitterplätzen) und H-Al-ZSM-5 (ohne Extragitter-Al).

Ergebnisse: Nachstehende Abbildung zeigt eine temperatur-programmierte kontinuierliche Messung im Lachgas-Strom an einem H-Fe-ZSM-5. Detektiert werden am Reaktorausgang neben dem Lachgas noch Stickstoff und Sauerstoff. Im Bereich C (Temperaturen über 400°C) erfolgt die stationäre, stöchiometrische Zersetzung des Lachgases in Stickstoff und Sauerstoff. Dagegen ist bei Temperaturen unterhalb 300 °C ein deutlicher Überschuß an Stickstoff bzw. ein Defizit an Sauerstoff zu erkennen, d.h. aus dem Lachgas bildet sich chemisorbierter Sauerstoff und Stickstoff wird freigesetzt. Ab 300 °C desorbiert der chemisorbierte Sauerstoff in Form von molekularem Sauerstoff. Die entsprechenden Messungen von Umsatz und Selektivität für die Phenol-Direktsynthese zeigen, daß eine Korrelation zwischen dem Umsatz und der Menge an chemisorbiertem Sauerstoffs einerseits und zwischen der Selektivität und der Stabilität des chemisorbierten Sauerstoffs andererseits vorhanden ist. Es hat sich ferner gezeigt, daß als aktive Komponente Extraframework-Spezies notwendig sind, wobei es sich dabei um Al, Fe oder andere Elemente handeln kann.



Hydroformylierung von 1-Dodecen in einer Mikroemulsion

Marco Haumann, Reinhard Schomäcker

Institut für Technische Chemie der TU Berlin, Straße des 17. Juni 124, 10623 Berlin

Die Umsetzung von Olefinen mit Synthesegas (CO und H_2) zu Aldehyden an Übergangsmetallkatalysatoren zählt zu den wichtigsten Beispielen homogener Katalyse in der chemischen Industrie. Hydroformylierungsprodukte sind wichtige Zwischenstufen zur Herstellung von Weichmachern und Detergentien.

Auf Rhodium basierende Katalysatorkomplexe ermöglichen, verglichen mit den Cobalt-Katalysatoren der ersten Generation, deutlich mildere Reaktionsbedingungen und eine höhere Selektivität zugunsten der gewünschten n-Aldehyde.

Mit der Entwicklung wasserlöslicher Liganden konnte Anfang der 80er Jahre im Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren die Rückgewinnung dieses teuren Metalls deutlich verbessert werden, ein genereller Nachteil homogen katalysierter Reaktionen. Der einzige Nachteil dieser Reaktionstechnik in einem Zweiphasensystem besteht darin, daß es auf langkettige Olefine wegen deren geringer Wasserlöslichkeit nicht angewandt werden kann.

Ein neuer Lösungsansatz für die Hydroformylierung langkettiger Olefine ist die Zugabe eines Tensides als Lösungsvermittler, wodurch es zur Bildung einer stabilen Mikroemulsion kommt. Die wässrige Phase, welche den Katalysator enthält, liegt in Tröpfchenform dispergiert in der Ölphase, dem Olefin, vor. An der Grenzfläche treffen Katalysator, Olefin und gelöstes Synthesegas zusammen und reagieren zum Aldehyd. Die Reaktionstemperatur läßt sich dabei durch Verwendung unterschiedlicher Tenside variieren.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist seit den Arbeiten von Heck und Breslow zu Beginn der 60er Jahre verstanden. Für C_3 - C_7 - Olefine existieren kinetische Modelle. Bislang wenig untersucht ist die Reaktion längerkettiger Olefine (C_9 - C_{12}), hier existieren kaum reaktionstechnisch verwertbare Daten.

In dieser Arbeit wurde ein System aus Dodecen, wässriger Rhodium-Katalysatorlösung und nichtionischem Tensid hinsichtlich des Phasenverhaltens optimiert. Die Untersuchung der Reaktion als Funktion von Temperatur, Gesamtdruck, Partialdruck, Katalysatorkonzentration und Ligand-Metall-Verhältnis zeigt, daß bereits bei milden Bedingungen von 80°C und 12 bar Gesamtdruck die Reaktion mit hoher Geschwindigkeit abläuft. Das n/iso-Verhältnis ist mit 80/20 (für Dodecen) niedriger als im Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren mit 95/5 (für Propen). Für die Rückgewinnung des Katalysators aus der Mikroemulsion wird eine Ultrafiltration vorgeschlagen.

Telomerisation von Kohlendioxid und Butadien: Verfahrensentwicklung via Miniplanttechnik

A. Behr, M. Heite, S. Kaminsky, M. Sommer

Universität Dortmund
Lehrstuhl für Technische Chemie A
(Chemische Prozeßentwicklung)
Emil-Figge-Straße 66, 44227 Dortmund

Schätzungen zufolge durchlaufen etwa 80% aller Industriechemikalien während ihrer Herstellung mindestens einen katalytischen Reaktionsschritt. In der letzten Zeit werden zunehmend Synthesen in homogenkatalysierten Systemen zur Herstellung von Feinchemikalien entwickelt. Dabei gestaltet sich die Abtrennung des oft aus Übergangsmetall und Ligand bestehenden Katalysatorsystems von den Produkten als schwierig. Ein vollständiges prozeßintegriertes Katalysatorrecycling ist jedoch aus ökonomischer und ökologischer Sicht unerlässlich.

Ziel der vorgestellten Arbeit ist es, anhand der Telomerisation von Kohlendioxid und Butadien Möglichkeiten zur Abtrennung eines Katalysatorsystems aus organischen Gemischen zu finden. Mit den gefundenen Trennoperationen werden Verfahrensvarianten mit prozeßintegriertem Katalysatorrecycling erarbeitet und in einer Miniplant auf ihre technische Realisierbarkeit hin überprüft. Parallel dazu werden kinetische Untersuchungen am Reaktionssystem durchgeführt, um mit dem daraus resultierenden kinetischen Modell eine stationäre Simulation des Gesamtverfahrens aufzubauen.

Eine vielversprechende Methode, Abtrennung von Katalysatorsystemen aus organischen Lösungen zu realisieren, ist die Anwendung der Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik (Abb. 1).

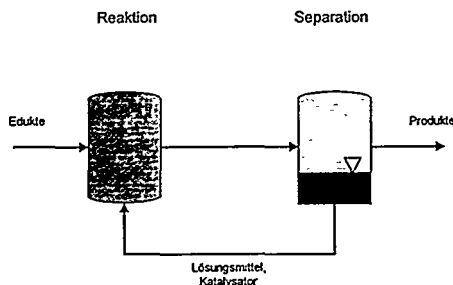


Abb. 1: Katalysatorabtrennung durch Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik

Hierbei macht man sich die gute Löslichkeit des Katalysatorsystems im Lösungsmittel und die Unlöslichkeit in der gebildeten Produktphase zunutze. Aus diesem Grundprinzip lassen sich eine Vielzahl von Varianten zur Abtrennung des Katalysatorsystems in Zweiphasensystemen entwickeln, wozu natürlich auch die Extraktion gehört.

Im Rahmen der Arbeit wurde so eine Verfahrensvariante für die Telomerisation von Kohlendioxid und Butadien zu Lactonen (Abb. 2) entwickelt.

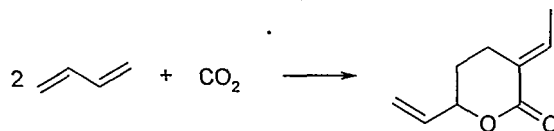


Abb. 2: Telomerisation von Kohlendioxid und Butadien zu 2-Ethyliden-6-hepten-5-olid (δ -Lacton)

Die Reaktion erfolgt in homogener Phase und wird durch einen phosphinstabilisierten Palladiumkatalysator katalysiert. Es konnten Lösungsmittel gefunden werden, welche eine extraktive Trennung von Lacton und Palladiumkatalysatorsystem ermöglichen. Dabei wurde ein vollständiges prozeßintegriertes Katalysatorrecycling realisiert und Lacton in hohen Reinheiten hergestellt. Abb. 3 zeigt die Verfahrensvariante, welche z. Zt. in einer kontinuierlichen Miniplant weiter optimiert wird.

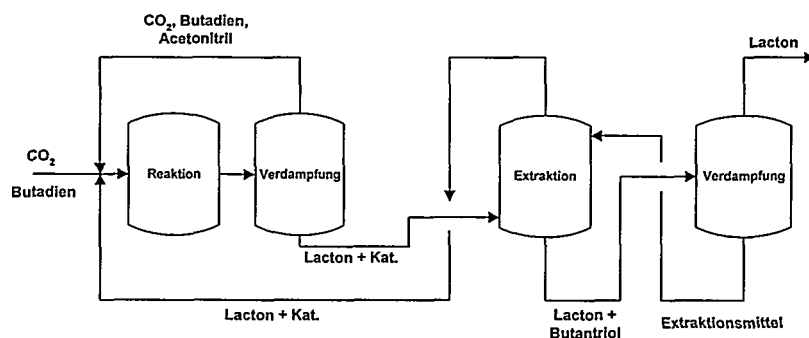


Abb. 3: Verfahrensvariante zur Telomerisation von Kohlendioxid und Butadien

Carbonylierung von 5-(Hydroxymethyl)-furfural mit wasserlöslichen Katalysatoren

Stefan Bischoff und Michael Kant

Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin

Der Einsatz wasserlöslicher Katalysatoren für die Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien gewinnt zunehmend an Interesse. Zur Darstellung wasserlöslicher Übergangsmetallkatalysatoren, die sich z.B. für Hydrierungen oder C-C-Verknüpfungsreaktionen eignen, werden Liganden mit hydrophilen funktionellen Gruppen benötigt. Wir derivatisierten Triphenylphosphan und andere Phosphane mit Phosphonsäuregruppen, um zu neuartigen wasserlöslichen P-Liganden der allgemeinen Formel $R'_{3-n}P(R-PO_3H_2)_n$ (R , R' =Alkyl- oder Arylgruppe, $n=1,2$), zu gelangen.

Die Alkalisalze der Phosphonsäure-Phosphane weisen hohe Wasserlöslichkeiten von bis zu 1 kg/l auf. Wie bei den im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren zur Hydroformylierung von Propylen eingesetzten Rh-TPPTS-Katalysatoren ($TPPTS=P(m\text{-Sulphophenyl-Na})_3$) erfolgt bei verschiedenen Rh-Phosphonat-Phosphan-Komplexen in wäßriger Lösung ein rascher Austausch von koordinierten und freien Liganden. Rh-Komplexe einiger Phosphonat-Phosphane eignen sich gut für die Hydroformylierung von Propylen im wäßrigen Zweiphasensystem.

Die Carbonylierung von 5-(Hydroxymethyl)-furfural (HMF) zu (5-Formylfuran-2-yl)-essigsäure (FFE) ist für die Herstellung organischer Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen interessant. Die Eignung von wasserlöslichen Palladium-TPPTS-Katalysatoren wurde bereits von Sheldon et al. [1] demonstriert. Neben dem Zielprodukt kann bei zu hoher Basizität des Liganden durch Reduktion des Substrates HMF mit Kohlenmonoxid Methylfurfural (MF) entstehen. Einige der von uns hergestellten Pd-Phosphonat-Phosphan-Katalysatoren sind auch im sauren Milieu, welches für die Carbonylierung von HMF erforderlich ist, wasserlöslich. Bei der Carbonylierung von HMF mit diesen Katalysatoren entstanden sowohl FFE als auch MF. Dies deutet auf eine für die Carbonylierung zu hohe Basizität der uns bisher zur Verfügung stehenden Phosphonsäure-Phosphane hin.

[1] G. Papadogianakis, L. Maat, R. Sheldon, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1994) 2659

Chancen und Probleme für die asymmetrische Katalyse im Pflanzenschutz

Hans-Ulrich Blaser, Katalyse und Synthesdienste, R-1055.6, Novartis Services AG, CH-4002 BASEL, Schweiz

INTRODUCTION

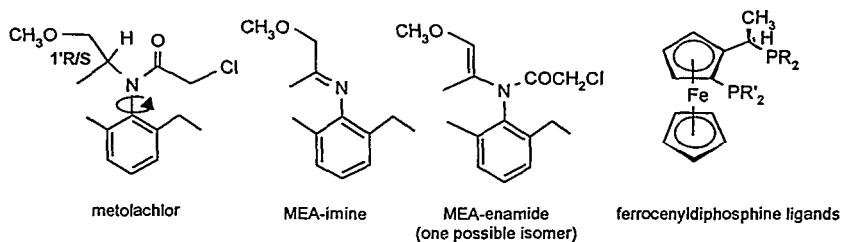
The biological properties of chiral agrochemicals is often strongly related to the absolute configuration.¹ As a consequence, the technical synthesis of pure or enriched enantiomers is of growing importance in the modern agrochemical industry. All principal methods for the introduction of chirality are applied: Separation of stereoisomers, the use of chiral building blocks, enzymatic and microbial transformations and asymmetric synthesis. A promising technology for very efficient asymmetric syntheses is the application of chiral catalysts but in the end, the best over-all synthesis will be chosen for commercial production.²

A high enantioselectivity is not the only prerequisite for a technically feasible catalytic process. Other factors such as catalyst productivity, catalyst activity, catalyst stability, availability and quality of the starting material, etc., can be even more important from a production point of view.³ Catalyst productivity, expressed as turnover number (ton) determines the catalyst costs. The catalyst activity, given as average turnover frequency for >95 % conversion (tof) determines the production capacity of existing equipment. As a rule of thumb, ton's for large scale products should be in the order of 20-50'000 and tof should be >5'000 h⁻¹. In the case of smaller volumes and/or more expensive products, the numbers can be somewhat lower.

In this contribution, the development of industrially feasible stereoselective syntheses for three chiral compounds used in crop protection are discussed: (S)-metolachlor, (R)-metolaxyl and clozylacon. The main focus will be on problems related to the application of chiral catalysts and on the strategies used to find economical as well as ecological solutions.

(S)-METOLACHLOR

Metolachlor is the active ingredient of Dual[®], one of the most important grass herbicides for use in maize (production of >10'000t/y). It is a N-chloroacetylated, N-alkoxyalkylated ortho disubstituted aniline. The commercial product exists as a mixture of four stereoisomers, but about 95% of the herbicidal activity is due to the two (1'S)-diastereomers. As a consequence, the same biological effect could be obtained with about 35% less environmental load.⁴ The development of a production process is described, based on novel Ir-ferrocenyldiphosphine catalysts for the enantioselective hydrogenation of N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(1'-methoxymethyl)-ethylidene-amine (MEA-imine).



Approaches: Two approaches for the enantioselective synthesis of (S)-metolachlor were investigated in some detail:

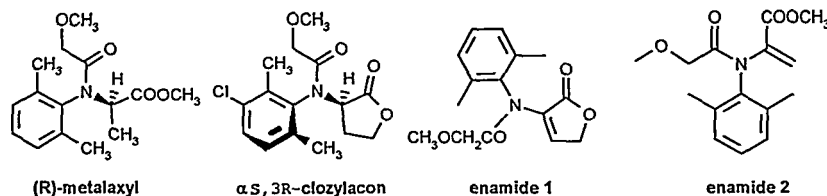
- i. The hydrogenation of an enamide precursor of *metolachlor* in analogy to the L-dopa process of Monsanto. However, all attempts to hydrogenate the three MEA enamide isomers failed.
- ii. The enantioselective hydrogenation of the MEA imine intermediate also turned out to be very difficult. Several individual breakthroughs were required to finally achieve a technically feasible process.⁵ The following catalyst parameters proved to be important: the metal, the type of the diphosphine, addition of halide ions and the presence of an acid; in addition, pressure and temperature also strongly influenced the catalyst activity.

Final results: At 80 bar hydrogen and 50 °C, using a catalyst generated *in-situ* from $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ and the ferrocenyldiphosphine ligand (R)-(S)-PPF-P(3,5-xylyl)₂ (R=3,5-xylyl, R'=Ph) with a substrate to catalyst ratio (s/c) of 1'000'000, complete conversion is reached within 2-3 h. The initial turnover frequency (tof) exceeds 1'800'000 h⁻¹ and optical yields (e.e.) are about 80%.

α S,3R-CLOZYLAON AND (R)-METALAXYL

Clozylacon is a fungicide especially well suited for soil application against oomycetes.¹ Four stereoisomers exist because of the stereogenic center and the atropisomerism due to hindered rotation around the carbon nitrogen bond. The desired fungicidal activity arises mainly from the isomer with the absolute configuration α S,3R.

Unlike other fungicides, rac-metalaxyl showed no phytotoxic effects against crop plants when applied for controlling phytophthora infestans and pythium ultimum, and therefore a separation of the single enantiomers is not absolutely necessary.¹ However, because the (R)-enantiomer is responsible for all of the fungicidal activity, the application of enriched (R)-*metalaxyl* would be advantageous from an ecological point of view.



Approaches and Results⁶

Clozylacon was synthesized successfully via asymmetric hydrogenation of enamide 1 followed by chlorination to yield a mixture of the two atropisomers α S,3R and α R,3R *clozylacon*, that were separated by crystallization. Best overall results for the catalytic hydrogenation were obtained with a Ru-binap catalyst (66% ee and 4'000 turnovers at 100 bar, 50°C). Enantiomerically pure hydrogenation product could be obtained in 63% chemical yield by a single crystallization of the crude reaction mixture.

Key step for the enantioselective synthesis of (R)-*metalaxyl* was the enantioselective hydrogenation of enamide 2. Of 34 chiral Rh diphosphine catalysts tested, 12 produced ee's >90%, but most showed low activity. Optimization and scale up experiments were done with the catalyst $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4/(\text{R,R})\text{-Me-duphos}$. At 10 bar H₂ and 60 °C with a substrate/catalyst ratio of 50'000, 95.6% ee and a turnover frequency of 5'200 h⁻¹ were obtained, well above the specified minimum limits. The alternative route via enantioselective hydrogenation of the corresponding imine turned out to be not feasible.

The results described in this communication were achieved in the laboratories of Felix Spindler, Benoît Pugin, Hanspeter Buser, Hans-Peter Jalett, Ulrich Pittelkow and Hans-Ulrich Blaser.

References

- 1 G. M. Ramos Tombo and D. Bellus, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1219. H.P. Fischer, H.P. Buser, P. Chemla, P. Huxley, W. Lutz, S. Mirza, G.M. Ramos Tombo, G. Van Lommen and V. Sipido, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 103 (1994) 565.
- 2 For background information see R.A. Sheldon, *Chirotechnology* (Marcel Dekker, Inc., New York, 1993).
- 3 H.U. Blaser, B. Pugin and F. Spindler in: *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes*, eds. B. Cornils, W.A. Herrmann, VCH Weinheim, 1996, p. 992.
- 4 H. Moser, G. Ryhs, Hp. Sauter, *Z. Naturforsch.* 37b (1982) 451.
- 5 For a case history and more details see Spindler, F.; Pugin, B.; Jalett, H. P.; Buser, H. P.; Pittelkow, U.; Blaser, H. U. *Chem. Ind. (Dekker)*, 68 (1996) 153.
- 6 H.P. Buser, B. Pugin, F. Spindler and M. Sutter, *Tetrahedron*, 47 (1991), 5709, and references therein.

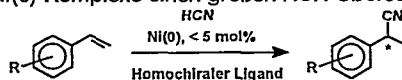
Asymmetrische Hydrocyanierung von Vinylarenen katalysiert mit Nickelkomplexen homochiraler Phosphorchelatliganden

Wolfgang Goertz,^a Paul C. J. Kamer,^b Piet W. N. M. van Leeuwen^b and Dieter Vogt^{a*}

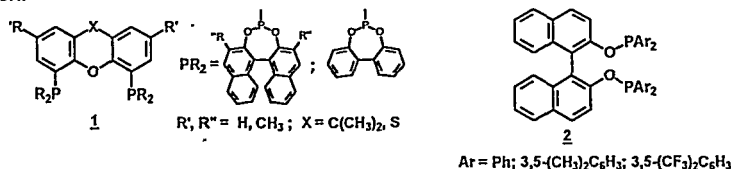
^a Institut für Technische Chemie und Petrolchemie, RWTH, Templergraben 55, D-52056 Aachen

^b J. H. van 't Hoff Research Institute, Department of Inorganic Chemistry, University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166, NL-1018 WV Amsterdam

Die nickeltkatalysierte Hydrocyanierung von Olefinen wird in technischem Maßstab zur Synthese von Adiponitril angewendet. Aber auch zur Synthese von Feinchemikalien findet sie zunehmendes Interesse^[1]. Die Bildung von inaktivem Nickelcyanid in Gegenwart von HCN stellt nach wie vor das Hauptproblem dar. Kürzlich berichteten wir über die erfolgreiche Anwendung neuer Diphosphine in der Hydrocyanierung von Styrol^[2] und nicht aktivierter linearer Olefine^[3]. Diese sog. Xantphos-Liganden (**1**) besitzen einen großen Bißwinkel und ein starres Rückgrat. Wir konnten zeigen, daß diese Liganden durch Bildung stabiler Ni(0)-Komplexe einen großen HCN-Überschuß tolerieren.



Durch Einführung chiraler Gruppen wollten wir nun dieses Konzept für die asymmetrische Hydrocyanierung von Vinylarenen^[4] wie Styrol, Methoxyvinyl-naphthalin und Isobutylstyrol nutzen. Wir werden über die Synthese und Anwendung chiraler Diphosphonite (**1**) und Diphosphinite (**2**) unter Verwendung eines Ligand zu Metall Verhältnisses von nur 1,05 berichten.



Sowohl freie HCN, wie auch diverse Cyanhydrine wurden als HCN-Quelle eingesetzt wobei sich interessanterweise Unterschiede sowohl in Aktivität als auch in der Enantioselektivität ergeben. Es wurden Enantiomerenüberschüsse bis zu 63 % ee verbunden mit sehr hohen Selektivitäten zu den verzweigten Nitrilen (> 95 %) erreicht. Anhand von ³¹P-NMR Untersuchungen und Röntgenstrukturen der Ni(0)-Ligandkomplexe wird die Effizienz der unterschiedlichen Liganden diskutiert. Ausgehend von Ni(cod)₂ bilden sich abhängig von der Ligandstruktur unterschiedlich stabile Bischelate Ni(P∩P)₂ oder die Ni(cod)(P∩P)-Komplexe.

Literatur

- [1] K. Huthmacher, S. Krill in *Applied Homogeneous Catalysis with Organomet. Compounds*, B. Cornils, W. A. Hermann (Eds.), VCH 1996, 465 ff.
- [2] M. Kranenburg, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, D. Vogt, W. Keim; *Chem. Commun.* 1995, 2177.
- [3] W. Goertz, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, D. Vogt; *Chem. Commun.* 1997, 1521.
- [4] A. L. Casalnuovo, T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9869.

Stereoselektive C-C-Verknüpfung zu 3S,4R-Monosaccharidderivaten mit einer stabilen Fructose-1,6-bisphosphat-Aldolase

Maria Dinkelbach, Michael Hodenius, Alois Steigel¹, Wolfram Altenhofen² und Maria-Regina Kula

Institut für Enzymtechnologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Forschungszentrum Jülich, D-52426 Jülich

¹*Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf*

²*Derzeitige Adresse: BASF AG, D-67056 Ludwigshafen*

Aldolase-katalysierte C-C-Verknüpfungen ermöglichen den stereoselektiven Aufbau von polyfunktionellen Ketose-1-phosphatderivaten. Fructose-1,6-bisphosphat (FBP)-Aldolasen verknüpfen die natürlichen Substrate Dihydroxyacetonphosphat (DHAP) und Glycerinaldehyd-3-phosphat in einer Aldoladdition, wobei an der Verknüpfungsstelle eine 3S,4R-Konfiguration entsteht. Lange Zeit war ausschließlich das Klasse 1-Enzym aus Kaninchenmuskel kommerziell erhältlich. Es bildet mit DHAP eine Schiff-Base, bevor die variable Methylenkomponente stereoselektiv (Wong et al., 1995 und darin zitierte Literatur) addiert wird. So konnten mit diesem Enzym asymmetrische Zentren bei der Synthese von Nojirimycin-verwandten Glycosidase-Inhibitoren (Hughes und Rudge, 1994 und darin zitierte Literatur) und dem Phermon (+)-*exo*-Brevicommin (Schultz et al., 1990) aufgebaut werden. Der Nachteil des Kaninchenenzym ist seine geringe Stabilität unter Synthesebedingungen (Bossow et al., 1992).

Aus *Staphylococcus carnosus* wurde von Brockamp (1990 a und b) eine ungewöhnlich stabile FBP-Aldolase isoliert, die als Katalysator für industrielle Zwecke geeignet ist. Sie gehört ebenfalls zu den Klasse 1-Aldolasen. Mittlerweile ist auch dieses Enzym kommerziell erhältlich.

Über den Reaktionsmechanismus und die strukturellen Grundlagen der Stereoselektivität von Klasse 1-Aldolasen gibt es erste experimentelle Befunde, u.a. aus drei Röntgenstrukturen, Mutageneseexperimenten und Experimenten mit Substratderivaten (Blom und Sygusch, 1997, Gamblin et al., 1991; Gefflaut et al., 1995 und darin zitierte Literatur, Hester et al., 1991, Morris et al., 1996, Sygusch et al., 1987,).

Das Ziel unserer Arbeit war es, mit dem Enzym aus *Staphylococcus carnosus* FBP-Derivate aus Methylenkomponenten zu synthetisieren, die sich hauptsächlich durch das Fehlen funktioneller Gruppen vom natürlichen Substrat Glycerinaldehyd-3-phosphat unterscheiden. Dadurch ist es möglich, die Bedeutung der funktionellen Gruppen der Methylenkomponente für die Stereoselektivität der Aldolase-katalysierten Reaktion zu bewerten. Die Produkte sollen anschließend in kinetischen Studien eingesetzt werden. Begleitend werden Molecular Modelling Studien zum Reaktionsmechanismus und zur Stereoselektivität durchgeführt.

Für die Synthesen wurden Ethanal, Propanal, 2-Methylpropanal, 2,2-Dimethylpropanal und 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropanal als Methylenkomponenten eingesetzt. Die beiden tertiären Aldehyde 2,2-Dimethylpropanal und 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropanal wurden von der *S. carnosus*-Aldolase nicht umgesetzt. Da von der Klasse 2-Aldolase aus *E. coli* ein entsprechendes Verhalten berichtet wird (Fessner, 1992), wird vermutet, daß die Carbonylgruppe durch ein benachbartes tertiäres C-Atom so stark deaktiviert wird, daß eine Aldoladdition auch in Anwesenheit der Aldolase nicht mehr möglich ist.

Bei den Synthesen mit Ethanal, Propanal und 2-Methylpropanal (1,5 bis 3 mmol-Maßstab) wurden in 1 bis 4 h bei hohem Aldehyd-Überschuß DHAP-Umsätze zwischen 90 und 95 % gemessen. In allen drei Fällen wurde jedoch beobachtet, daß in höherem Anteil ein Dioxanderivat durch nicht enzymati-

sche Addition eines weiteren Moleküls Aldehyd an das erwartete Produkt gebildet worden war. Diese Substanzen sind metastabil und können durch Evakuieren in die gewünschten offenkettigen Ketose-1-phosphatderivate zurückgeführt werden. Die offenkettigen Produkte liegen alle zu mindestens 97 % in der 3S,4R-Konfiguration (Meßgenauigkeitsgrenze im NMR-Experiment) vor, wie zum Teil von Walter (1996) schon gezeigt wurde.

Die Homologiemodellierung führt zu dem Ergebnis, daß trotz einer Gesamthomologie auf Aminosäuresequenzebene von nur 23 % eine weitgehend gleiche Struktur des aktiven Zentrums von *S. carnosus*- und Kaninchenmuskelaldolase angenommen werden kann. Daraus ergeben sich im Zusammenhang mit der für beide Enzyme beobachteten Schiff-Basen-Bildung mit DHAP die beiden Annahmen, daß sowohl die Substratspektren beider Enzyme weitgehend übereinstimmen als auch ein für beide Enzyme identischer Reaktionsmechanismus existiert.

Die Ergebnisse aus kinetischen Studien und theoretischen Berechnungen zum Reaktionsmechanismus werden vorgestellt und für beide Enzyme miteinander verglichen.

Literatur:

- Blom, N., Sygusch, J., *Nat. Struct. Biol.* 4 (1), (1997), S. 36-39.
Bossow, B., Berke, W., Wandrey, C., *BioEngineering*, 1, (1992), S. 12-19.
Brockamp, H. P., Kula, M. R., *Tetrahedron Lett.*, 31 (49), (1990 b), S. 7123-7126.
Brockamp, H. P., Kula, M. R., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 34, (1990 a), S. 287 -291.
Fessner, W.-D., in: *Microbial reagents in organic synthesis*, S. Servi (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1992), 43-55.
Gamblin, S. J., Davies, G. J., Grimes, J. M., Jackson, R. M., Littlechild, J. A., Watson, H. C., *J. Mol. Biol.*, 219, (1991), S. 573-576.
Gefflaut, T., Blonski, C., Perié, J. and Willson, M., *Prog. Biophys. molec. Biol.*, 63, (1995), S. 301-340.
Hester, G., Brenner-Holzach, O., Rossi, F. A., Struck-Donatz, M., Winterhalter, K. H., Smit, J. D., Piontek, K., *FEBS*, 292 (1, 2), (1991), S. 237-242.
Hughes, A. B., Rudge, A. J., *Natural product reports*, (1994), S. 135-162, London.
Morris, A. J., Davenport, R. C., Tolan, D. R., *Prot. Eng.*, 9 (1), (1996), S. 61-67.
Schultz, M., Waldmann, H., Kunz, H., Vogt, W., *Liebigs Ann. Chem.*, (1990), S. 1010-1013.
Sygusch, J., Beaudry, D., Allaire, M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 84, (1987), S. 7864-7850.
Walter, C., Dissertation, Aachen, 1996.
Wong, C.-H., Halcomb, R. L., Ichikawa, Y., Kajimoto, T., *Angew. Chem.*, 107, (1995), S. 453-474.

DECHEMA Jahrestagung, Fachtreffen Industrielle Katalyse, Wiesbaden 27. Mai 1998

Katalyse und Destillation - Synergie in der Kombination

Dr. Uwe Tanger, Dr. Michael Sakuth, Huls Infracor GmbH, Marl

Die Verschiebung des Gleichgewichtsumsatzes einer chemischen Reaktion ist das Ziel vieler Verfahrensentwürfe. Häufig läßt sich dieses Ziel durch die destillative Entfernung eines leichter oder schwerer siedenden Reaktionsproduktes während der Reaktion erreichen. Die technische Realisierung dieses Verfahrensprinzipes reicht von herkömmlichen Rührreaktoren mit aufgesetzten Kolonnen, über Reaktiv-Rektifikationskolonnen bis hin zur Integration heterogener Katalysatoren in Trennpackungen.

Die Vorteile, die für solche Verfahren sprechen, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Wegfall der Kreislaufführung von nicht umgesetzten Reaktanden.
- Geringerer Energiebedarf und damit geringere Betriebskosten.
- Geringere Investitionskosten durch die Kombination zweier Apparate in einem.
- Optimale Nutzung der Reaktionsenthalpie durch die Einbeziehung in den Wärmehaushalt der Rektifikationskolonne.
- Überwindung von Azeotropunkten.
- Nahezu isotherme Reaktionsführung durch das überlagerte Siedegleichgewicht.
- Gute Stoffaustauschbedingungen durch die gewöhnlicherweise hohen Flüssigkeits- und Dampfbelastungen

Es gilt jedoch einige Randbedingungen zu beachten, die diese Vorteile häufig aufzehren:

- Die Prozeßbedingungen für die Reaktion und Stofftrennung müssen in Übereinstimmung gebracht werden.
- Korrosive Katalysatorsysteme erfordern einen hohen Aufwand für die Ausrüstung der Kolonnen.
- Heterogene Katalysatoren müssen unter den Prozeßbedingungen lange Standzeiten besitzen.

An typischen Beispielen wird dieses Reaktionsprinzip näher erläutert. Dabei wird die Vorgehensweise dargestellt, aus grundlegenden Daten der Reaktionskinetik und der Phasengleichgewichte in einem frühen Stadium des Prozeßentwurfes mit Hilfe von Simulationsrechnungen die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrensprinzipes abzuschätzen.

Katalytische Destillation in modernen strukturiert-katalytischen Packungen

L. U. Kreul (Vortragender), A. Górak* und P. I. Barton**

Lehrstuhl für Therm. Verfahrenstechnik, Universität Dortmund, 44221 Dortmund

*Lehrstuhl für Therm. Verfahrenstechnik, Universität GH Essen, 45141 Essen

**Dept. Chem. Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139

Zusammenfassung:

Hybride oder integrierte Grundoperationen, bei denen Reaktionen und Stofftransport in einer Unit Operation zusammengefaßt werden, sind von wachsendem Interesse in der industriellen Anwendung und der wissenschaftlichen Untersuchung. Ein bedeutendes Anwendungsbeispiel ist die Katalytische Destillation, bei der thermische Stofftrennung und heterogene Katalyse chemischer Reaktionen gezielt kombiniert werden.

Durch die Vereinigung beider Mechanismen lassen sich thermodynamische und chemische Limitierungen überwinden, sowie Investitionskosten, Energiebedarf und Reststoffmengen reduzieren. Der Einsatz hoch-effizienter Ionenaustauscher in Form von Harzen, Tonen oder Polymeren an Stelle anorganischer Säuren vermeidet Korrosion, Produktverunreinigungen und Umweltbelastungen. Die Katalytische Destillation ist in ihren Anwendungsbereichen daher sowohl eine wirtschaftlich überzeugende Produktionsvariante, als auch ein expliziter Beitrag zum prozeßintegrierten Umweltschutz.

Entscheidend für den Erfolg der integrierten Grundoperation ist neben den Eigenschaften des Katalysators vor allem dessen Support: Das Bestreben, die Vorteile heterogener Katalysatoren und strukturierter Packungen zu verbinden, und sowohl hohe Trennleistungen und geringen Druckverlust, als auch große Katalysatordichten und -oberflächen zu realisieren, führte zur Entwicklung eines neuartigen Typus von Katalytischer Packung.

Dieser moderne *strukturiert-katalytische Support* wurde in einer umfassenden Kombination aus Technikums- und Laborexperimenten untersucht und alle wichtigen Modellparameter zur Simulation der in ihrem Inneren ablaufenden Prozesse bestimmt. Auf der Grundlage mathematischer Modelle unterschiedlicher Komplexität, einfache Gleichgewichtsmodelle und umfassende Stoffaustauschmodelle, wurde mit Hilfe der Modellierungsumgebung ABACUSS (MIT, Cambridge) ein Werkzeug geschaffen, das die stationäre und dynamische Untersuchung der Katalytischen Destillation ermöglicht. Es werden Details der Packungsentwicklung, der Meßtechnik, des experimentellen Vorgehens und der Simulation vorgestellt, um ein umfassendes Verständnis des Prozesses zu ermöglichen.

Vom Dreiwegekatalysator zum Mager-NO_x-Katalysator - eine ständige Herausforderung an die Chemie

Dr. Ing. E. S. Lox, Degussa AG, Geschäftsbereich Autoabgaskatalysatoren, Hanau-Wolfgang

Die Fortschreibung der Emissionsgesetzgebung für PKW in der Europäischen Union, den USA und Japan stellt eine hohe Herausforderung an die Motoren- und Abgaskatalysatortechnik dar.

Da in der jetzigen Stufe bei PKW die Rohemissionen der herkömmlichen Otto- und Dieselmotoren prozentual weniger stark abgesenkt werden können als es die Abgasemissionsgrenzwerte fordern, muß die Leistungsfähigkeit der Abgasnachbehandlungssysteme zwangsläufig noch weiter gesteigert werden. Bei einer Konversionsleistung der Schadstoffe CO, Kohlenwasserstoff und Stickoxid, die schon jetzt für die zur Zeit gültigen Abgasemissionsgrenzwerte im Bereich von mindestens 90 % liegt, ist es ersichtlich, daß eine einzelne Maßnahme, wie zum Beispiel eine Weiterentwicklung der Katalysatorchemie allein, nicht in allen Anwendungsfällen zum Erfolg führen kann. Vielmehr ist eine Systemweiterentwicklung angesagt, wobei über die Chemie des Katalysators hinaus auch die Physik des Abgasnachbehandlungssystems und der Elektronik der Motorsteuerung gefordert sind.

Diese Thematik wird anhand von aktuellen Praxisbeispielen aus dem Bereich der katalytischen Abgasnachbehandlung von stoechiometrischen Ottomotoren und direkteinspritzenden Dieselmotoren mit dem Ziel der Erfüllung der Emissionsgrenzwerte für 2000/2005 bei PKW in der Europäischen Union erläutert.

Zusätzlich hat die Forderung nach einer weiteren Reduzierung der CO₂-Emission die Entwicklung von Kraftstoffverbrauchsoptimierten Antriebskonzepten beschleunigt.

Insbesondere hat die Entwicklung von überstoechiometrischen Ottomotoren, wie des direkteinspritzenden Benzinmotors, in der Prioritätenliste der europäischen PKW-Hersteller einen hohen Stellenwert erlangt. Für die Abgasnachbehandlung dieser neuartigen Motoren sind die konventionellen Dreiwege-Katalysatoren ungeeignet.

Aus diesem Grund werden hierfür neue Abgasnachbehandlungskonzepte, wie zum Beispiel der NO_x-Adsorber, entwickelt. Die Grundlagen dieser Katalysator-Technologie, erste Anwendungsbeispiele sowie seine Rahmenbedingungen bezüglich der Kraftstoffeigenschaften werden dargestellt.

Auch für LKW werden die zulässigen Abgasemissionen der Schadstoffe CO, Kohlenwasserstoff, Stickoxide und Partikel in den kommenden Jahren stufenweise weiter verringert.



DE01217918X



DE99G2142

Die geplanten Grenzwerte erreichen somit ein Niveau, bei dem es für die Motorenentwickler aus Kraftstoffverbrauchsgesichtspunkten sinnvoll ist, eine Abgasnachbehandlung als Alternative zu rein motorischen Maßnahmen in Erwägung zu ziehen. Ein Beispiel hierfür ist die Anwendung der SCR-Technologie (Selective Catalytic Reduction) zur Abgasnachbehandlung bei LKW. Diese Katalysator-Technologie wird seit vielen Jahren zur Reinigung von Abgasen von stationären Emissionsquellen eingesetzt, mußte jedoch weiterentwickelt werden, um auch bei nicht-stationärer Betriebsweise, wie bei der LKW-Anwendung, optimale Stickoxidreduzierung zu gewährleisten. Auch hierzu werden die Grundlagen erläutert und die praxisrelevanten Randbedingungen aufgezeigt.

Die Rolle der zeolithischen Matrix in Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO

T. Liese, M. Wark*, D. Rutenbeck, W. Grünert

Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

*Lehrstuhl für Angewandte und Physikalische Chemie der Universität Bremen

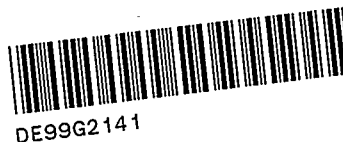
Zeolithische Redoxkatalysatoren finden in der aktuellen Forschung zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von NO große Beachtung. Für den Einsatz von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel (SCR-HC) gibt es bisher neben zahlreichen Zeolithkatalysatoren (Cu, Co, Ce, Pt in ZSM-5, MOR, FER, etc.) nur wenige erfolversprechende Systeme auf der Basis konventioneller Träger. Auch für den Einsatz von NH_3 als Reduktionsmittel (SCR- NH_3) sind neben den dominierenden V/Ti/O- und V-W/Ti/O-Systemen interessante zeolithische Katalysatoren (Cu-MOR, VO-ZSM-5) bekannt geworden. Bei Belastung mit realen Abgasen erweisen sich jedoch zeolithische Materialien i.a. als nicht ausreichend stabil; dieser Mangel an Stabilität ist bisher ein Haupthindernis für den Einsatz der SCR-HC in der Auto-Abgaskatalyse (Diesel-, Magermixmotoren). Für den angestrebten Übergang auf robustere zeolithfreie Systeme ist die Kenntnis der Funktionen der zeolithischen Matrix in Redox-Zeolithen zur SCR von NO von großer Bedeutung.

Im vorliegenden Beitrag wird, gestützt auf Studien über die Identität der aktiven Zentren unter Einsatz von XPS, XAES¹, EXAFS, ESR-, IR-, UV-VIS-Spektroskopie sowie Elektronenmikroskopie, die Funktion der zeolithischen Komponente am Beispiel verschiedener zeolithischer SCR-Katalysatoren diskutiert: Cu-ZSM-5, Ce-ZSM-5 (Reduktionsmittel Propen), $\text{CeO}_2/\text{H-ZSM-5}$ (Reduktionsmittel Methan) und VO-ZSM-5 (Reduktionsmittel Ammoniak). Grundlegend ist - mit Ausnahme des Systems $\text{CeO}_2/\text{H-ZSM-5}$ (SCR-Methan) - die Funktion der Dispergierung der Aktivkomponenten, an deren Dispersität von den verschiedenen Reaktionen (Reduktionsmitteln) unterschiedliche Anforderungen gestellt werden. Die Acidität des Zeoliths ist weder für die NO-Reduktion mit Propen an Cu-ZSM-5 (Ce-ZSM-5) noch für die NO-Reduktion mit NH_3 an VO-ZSM-5 von Belang, für die SCR-Methan an $\text{CeO}_2/\text{H-ZSM-5}$ ist sie dagegen unverzichtbar. Die Konsequenzen dieser Ergebnisse für die Klärung der Reaktionsmechanismen sowie für die weitere Entwicklung der Katalysatoren, ggf unter Substitution der zeolithischen Komponente, werden diskutiert.



DE012179199

¹ XAES - Röntgenangeregte Augerelektronen-Spektroskopie



Worauf beruht die hohe Selektivität von Ruthenium-Katalysatoren bei der Reduktion von NO_x?

M. Muhler[†], A. Hornung und G. Ertl

Fritz-Haber-Institut, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin

[†]Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie, 44780 Bochum



DE012179205

Ruthenium-Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Aktivität und eine herausragende Selektivität zu Stickstoff bei der Reduktion von Stickoxiden (NO_x) aus [1, 2]. Sie wurden deshalb nach der Verabschiedung des „Clean Air Acts“ im Jahre 1970 intensiv in Hinblick auf die Verminderung der Schadstoffemission aus Automobilen untersucht. Als erste reaktionstechnische Lösung wurde ein Zweibett-Katalysator entwickelt, in dessen ersten Bett NO_x unter noch treibstoffreichen und damit reduzierenden Bedingungen zu N₂ umgesetzt wurde, während nach einer darauf folgenden Luftinjektion im zweiten Bett CO und die Kohlenwasserstoffe zu CO₂ und H₂O oxidiert wurden [3].

Unsere mikrokinetischen Untersuchungen hatten zum Ziel, die Ursache für die hohe Selektivität der auf MgO und Al₂O₃ geträgerten Ruthenium-Katalysatoren (Ru/MgO, Ru/Al₂O₃) bezüglich der Reaktion $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ aufzuklären. Die hohe Selektivität zu N₂ erschien insofern erstaunlich, da Ruthenium-Katalysatoren auch zur Synthese von Ammoniak eingesetzt werden, wobei adsorbierter atomarer Stickstoff (N*) zu NH₃ hydriert wird [4].

Zusätzlich zu stationären Experimenten zur Bestimmung des Umsatzes und der Selektivität der katalytischen Reduktion von NO mit H₂ und NH₃ wurden folgende transiente Versuche durchgeführt: Die Dosierung von NO mittels einer Sprungfunktion (Frontalchromatographie), die temperatur-programmierte Adsorption, Desorption und Hydrierung der Adsorbate sowie die Pulsdosierung von NO in H₂.

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich so interpretieren, daß die Ru-Oberflächen unter stationären Bedingungen nahezu vollständig mit einer N+O-Koadsorbatschicht bedeckt sind, während die Bedeckung an H* äußerst gering ist. Durch die Anwesenheit von O* als Koadsorbat wird die Desorption von N* so stark beschleunigt, daß sie schneller als dessen Hydrierung abläuft. Sobald die Bedeckung an H* jedoch ansteigt, erfolgt die Bildung von NH₃. Die Hypothesen bezüglich der stationären Bedeckungen konnten durch das Lösen der Stoffbilanzen für Stickstoff und Sauerstoff erhärtet werden. Dazu wurden ausgehend von der stationär verlaufenden Reduktion Kombinationen aus transienten Experimenten durchgeführt.

- [1] M. Shelef, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 11 (1975) 1.
- [2] H. Bosch and F. Janssen, *Catal. Today* 2 (1988) 369.
- [3] F.G. Dwyer, *Catal. Rev.* 6 (1972) 261.
- [4] F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler and G. Ertl, *Appl. Catal. A: General* 151 (1997) 443.



DE99G2140



DE012179214

Thema: Neue Mager-NO_x-Katalysatoren

Autoren: S.Kemmler-Sack und J.Lentmaier

Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität

Auf der Morgenstelle 18

72076 Tübingen



DE99G2 139

Zielsetzung

Die selektive katalytische Reduktion von NO_x zu N₂ in den O₂-reichen Abgasen magerer Otto- und Dieselmotoren ist eine wichtige Aufgabe der industriellen Katalyse. Nachdem zahlreiche Lösungsansätze insbesondere auf dem Gebiet der Zeolithe und Edelmetall-beschichteten Materialien noch keinen Durchbruch brachten, soll auf der Basis von Kompositen zwischen einem Perowskit (YFeO₃) und einer festen Supersäure (ZrO₂:SO₄) ein neuer SCR-Katalysator entwickelt werden.

Methoden und Resultate

Verschiedene, sulfatisierte und nicht-sulfatisierte Perowskit (YFeO₃)- und ZrO₂-Materialien wurden durch Komplexierung und Fällungsreaktionen mit großer BET-Oberfläche synthetisiert und durch XRD und FT-IR charakterisiert. Die Aktivitätstests wurden in einem Mikroreaktor im Temperaturbereich von RT bis 600°C mit einem Testgas aus 2000ppm NO, 2-10% O₂, 1333ppm C₃-Mix (C₃H₈:C₃H₆ = 1:2) bzw. C₃H₆ und He als Balance bei einer Raumgeschwindigkeit von 20000/h durchgeführt mit einem GC (Fisons 8340) und CLD (Signal 4000 VM) als Detektor. Folgende Systeme wurden getestet: YFeO₃, YFeO₃/2.2wt[%]SO₄, Komposit YFeO₃-ZrO₂, YFeO₃-ZrO₂/2.2wt[%]SO₄, t-ZrO₂/5wt[%]SO₄ und verschiedene physikalische Mischungen zwischen YFeO₃ und t-ZrO₂/5wt[%]SO₄. Alle Materialien zeigen Konversionsraten von NO in N₂ von bis zu etwa 45% bei relativ hohen Temperaturen um 400°C und einem O₂-Gehalt von 2%. Höhere O₂-Gehalte führen zu einem Aktivitätsverlust. Ein völlig anderes Verhalten zeigen physikalische Mischungen von YFeO₃ und t-ZrO₂/5wt[%]SO₄. Hier tritt <300-350°C eine Tieftemperatur-Aktivität auf, die mit steigendem Sauerstoffgehalt (2→6→10%) wächst.

Ergebnis

Die Tieftemperaturaktivität der physikalischen Mischung YFeO₃/t-ZrO₂/5wt[%]SO₄ basiert auf einem bifunktionellen Zweistufenmechanismus. 1.Stufe: Oxidation von NO zu NO₂ am sauren Zentrum, 2.Stufe: Reduktion von NO₂ mit CH_x am Perowskit-Zentrum. Zum Beweis wurde das NO im Testgas durch NO₂ mit dem Resultat ersetzt, daß die N₂-Produktion unterhalb 300°C deutlich anstieg. Die Tieftemperaturaktivität ist an einen hohen Sulfatisierungsgrad geknüpft; die Oberfläche enthält terminale S=O-Gruppen.

Ist die Sauerstoffspeicherfähigkeit an Dreiwegekatalysatoren die Ursache für die N_2O -Bildung?

Dipl.-Ing. H.-P. Rabl, Univ.-Prof. Dr.-Ing. R. Meyer-Pittroff
Technische Universität München
Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie
Weihenstephaner Steig 22, D-85350 Freising



DE012179223

Die Bildung von N_2O an Dreiwegekatalysatoren wird entscheidend von der Abgaszusammensetzung und der Katalysatortemperatur beeinflusst. Bei unterstöchiometrischen Abgaszusammensetzungen erfolgt die N_2O -Bildung in einem Temperaturfenster, das vom Einsetzen der NO-Reduktion bis zur maximalen Oxidation der Reduktanden reicht; bei überstöchiometrischen erstreckt sich dieses Temperaturfenster vom Einsetzen der NO-Reduktion bis auf etwa 450 °C. Die Ursache der N_2O -Bildung kann aber nicht ausschließlich an den Edelmetallen liegen, wie auch Untersuchungen an reinen Edelmetallkontakten zeigen, bei denen kaum N_2O -Bildung erfolgt.

In einer mit verschiedenen Modellabgasen durchgeführten Untersuchung an Dreiwegekatalysatoren (fünf Pt/Rh-, fünf Pd/Rh- und sechs Pt/Pd/Rh-Proben) waren zwar Unterschiede zwischen den Proben hinsichtlich absoluter und selektiver N_2O -Bildung und im N_2O -Temperaturfenster erkennbar, jedoch ist kein signifikanter Zusammenhang zwischen der N_2O -Bildung und der Edelmetallbeschichtung, dem Edelmetallverhältnis und der Gesamtbeladung ableitbar. Der Vergleich einer jeweils gealterten und einer neuen Probe einer Beschichtungsvariante ergab: Nach einem steilen Anstieg der N_2O -Konzentration während des NO-Light-Offs sinkt die N_2O -Konzentration bei neuen als auch den gealterten nahezu identisch ab. Bei gealterten Proben ist der NO-Light-Off und die N_2O -Bildung zu höheren Temperaturen verschoben.

Bei neuen Katalysatoren zeigt sich im Bereich des Light-Offs, daß die Bildung von CO_2 und der Abbau von CO und O_2 nicht gleichzeitig erfolgen. Zuerst vollzieht sich der Rückgang der CO- und der O_2 -Konzentration, ohne daß dabei eine dem CO/ O_2 -Rückgang entsprechende CO_2 -Konzentration zu messen ist. Erst bei weiter steigender Temperatur erfolgt ein sprunghaftes Ansteigen der CO_2 -Konzentration bis auf ein Maximum, das über der dem vollständigen CO-Abbau entsprechenden CO_2 -Konzentration liegt. Erst danach stellt sich die CO_2 -Konzentration, die dem CO-Abbau entspricht, ein. Das Einsetzen der N_2O -Bildung und das absolute Maximum treten bereits bei geringerer Temperatur als die Bildung von CO_2 auf, also vor der CO_2 -Bildung.

Bei gealterten Katalysatoren ist dieser zeitliche Versatz von CO-/ O_2 -Rückgang und CO_2 -Bildung nicht so stark oder gar nicht ausgeprägt, dementsprechend ist auch nur ein geringeres oder gar kein CO_2 -Maximum vorhanden. Die N_2O -Bildung erfolgt parallel zur CO_2 -Bildung oder erst später und ist absolut niedriger als bei den neuen Proben.

Der bei neuen Proben im Temperaturbereich des CO-Light-Offs auftretende zeitliche Versatz von CO/ O_2 -Rückgang und CO_2 -Bildung ist durch eine Zwischenspeicherung von CO



DE99G2138

und O_2 an der Katalysatoroberfläche zu erklären. Während dieser Phase der Zwischenspeicherung von O_2 wird eine N_2O -Bildung beobachtet, die höher ist als bei gealterten Proben. Bei gealterten Proben ist die zeitliche Differenz zwischen CO/O_2 -Rückgang je nach Probe nicht oder nicht so stark zu erkennen, die O_2 -Speicherung ist geringer.

In weiteren Versuchen wird die N_2O -Bildung und die Sauerstoffspeicherfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, der Alterung und der Abgaszusammensetzung (SO_2) betrachtet.

Katalytische Abgasreinigung von Dieselmotoren

Dr.-Ing. Michael Claßen, Dipl.-Ing. Peter Gärtner
Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH
Leibnizstr. 23
38678 Clausthal-Zellerfeld



Die mit dem Abgas von Dieselmotoren emittierten Rußpartikel stehen in dringendem Verdacht, beim Menschen kanzerogen und mutagen zu wirken. Die gesetzgebenden Organe auf Europa- und Bundes-Ebene haben als Konsequenz dieser kritischen Betrachtungen Grenzwerte für die Schadstoffe Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NOx) und Partikelemissionen von Dieselmotoren festgelegt. Neben den primär angestrebten motorischen Maßnahmen sind zur Einhaltung der Grenzwerte zusätzliche Abgasnachbehandlungsverfahren, insbesondere für den aktuell betriebenen Dieselaggregatebestand, zwingend notwendig. Derzeit werden Partikelfiltersysteme zur Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren eingesetzt bzw. erprobt, die aufwendige und wenig praxistaugliche Regenerationstechniken benötigen.

Gegenstand des Forschungsprojektes ist die Entwicklung und Erprobung eines katalytischen Rußfiltersystems zur Minderung der gas- und partikelförmigen Abgaskomponenten von Dieselmotoren. Mit dem entwickelten Filtersystem werden auch die Emissionen von Abgaskomponenten wie z.B. Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) gemindert, deren Ausstoß derzeit nicht vom Gesetzgeber limitiert ist.

Die gängigen Probenahme-Techniken, Probenvorbereitungs-Verfahren und chemischen Analysemethoden für gas- und partikelförmige sowie partikelgebundene Abgaskomponenten werden vorgestellt. Im Vordergrund steht dabei

- die repräsentative Probenahme der Partikel,
- die chemische Zusammensetzung, Struktur und Morphologie der Partikel und
- die Art der adsorbierten Kohlenwasserstoffe.

Die experimentell und theoretisch erarbeiteten Ergebnisse der eigenen Rußfilter-Entwicklung werden vorgestellt, wobei die Filtersysteme hinsichtlich ihrer Abscheidecharakteristik und ihres Regenerationsverhaltens beschrieben werden. Bei der Schadstoffbilanz werden Beladung und Regeneration der Partikelfilter berücksichtigt. Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen und mechanistischen Untersuchungen zur Rußoxidation sowie Filterregeneration wird ein mathematisches Modell vorgestellt, das die schritthaltende, selbsttätige Regeneration des Rußfilters beschreibt.

Das entwickelte Rußfiltersystem mindert sowohl die gesetzlich limitierten als auch die nicht limitierten Abgaskomponenten von Dieselmotoren und regeneriert selbsttätig und schritthaltend bei den im Abgasstrang auftretenden Temperaturen.



DE012179241

**Saubere und wirtschaftliche Arbeitsweise der mobilen Dieselmotoren
mit Hilfe der SINOx-Katalysator-Technologie
- Erfahrungen aus dem Praxistest -**

Dr. Frank Witzel

SIEMENS AG, Produktbereich Katalysatoren, 96257 Redwitz

Dieselmotoren haben einen relativ hohen Wirkungsgrad und arbeiten daher sehr effizient; ein Grund, warum Schiffe, Nutzfahrzeuge und zunehmend auch Pkws mit Dieselmotoren ausgerüstet werden.

Andererseits enthalten die Abgase der Dieselmotoren eine verhältnismäßig hohe Konzentration an gesundheits- und umweltschädlichen Komponenten, von denen vor allem die Stickoxide mit über 90% den Hauptanteil darstellen.

Die Abgasgrenzwerte für Dieselmotoren werden immer schärfer. Dies führt dazu, daß die Motorenhersteller in naher Zukunft eine wirtschaftliche und saubere Arbeitsweise der Dieselmotoren realisieren müssen.

Vor diesem Hintergrund hat Siemens in Zusammenarbeit mit namhaften Nutzfahrzeug- und Schiffsmotorenherstellern ein katalytisches SINOx-Abgasreinigungssystem für mobile Dieselmotoren entwickelt. Mit Hilfe dieser Technologie ist man in der Lage, den Ausstoß an Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen um 70-90% zu minimieren. Das Verfahren der SINOx-Abgasreinigungsanlage basiert auf der bewährten SCR-Technik, die Siemens seit mehr als 10 Jahren erfolgreich zur Entstickung kohlebefeuerter Großkraftwerke einsetzt.

Das katalytische SINOx-Abgasreinigungssystem ermöglicht den Nutzfahrzeug- und Schiffsmotorenherstellern eine Optimierung der Diesel-Technologie: Trotz der strenger werdenden Abgasgrenzwerte läßt sich der Kraftstoffverbrauch reduzieren, da die hierbei anfallenden Stickoxide in der nachgeschalteten SINOx-Anlage unter Bildung von Stickstoff und Wasser abgebaut werden. Diese verbrauchsoptimierte Einstellung der Motoren hat neben dem ökonomischen auch ökologische Vorteile: Die Menge an Kohlendioxid und Partikeln wird minimiert.

Schiffe, Nutzfahrzeuge und Pkws wurden bereits mit SINOx-Abgasreinigungssystemen ausgerüstet und im Praxistest untersucht. Der Ausstoß an Stickoxiden ließ sich bei den Schiffen um rund 90% sowie bei den Nutzfahrzeugen und Pkws um rund 70% reduzieren. Darüber hinaus sorgt die katalytische SINOx-Abgasreinigungsanlage für einen 80-90%igen Abbau der Kohlenwasserstoffe.

Neuartige Materialien mit hoher Oberfläche und regelmäßigen Porensystemen und ihr Potential für katalytische Anwendungen

Ferdi Schüth

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt
Marie Curie Str. 11, 60439 Frankfurt

Seit der Entdeckung geordneter mesoporöser Kieselgele und Silicate Anfang der 90er Jahre unabhängig voneinander durch eine Gruppe bei Mobil Oil¹ und in Japan² hat sich der Porenradienbereich, in dem Poren mit scharfer Radienverteilung hergestellt werden können, enorm erweitert. In Zeolithen und zeolithähnlichen Materialien haben die größten bekannten Porenöffnungen einen Durchmesser von etwa 1.3 nm. Durch die Entdeckung der M41S-Materialien und verwandten Materialien ist diese Grenze bis zu etwa 30 nm ausgedehnt worden³, wodurch fast der Anschluß zu physikalisch strukturierbaren Dimensionen erreicht ist. Die Materialien zeichnen sich durch einstellbare Porengrößen zwischen etwa 2 und 30 nm mit scharfer Porenradienverteilung aus, wobei die Poren regelmäßig angeordnet sind. Wände mit einer Dicke von etwa 1 nm trennen die Poren voneinander. Die BET-Oberflächen liegen um 1000 m²/g.

Erste Erwartungen, mit dieser Materialklasse Festkörper in der Hand zu haben, die vergleichbare Aciditäten wie Zeolithe aufweisen, bestätigten sich nicht. Die Alumosilicate des M41S-Typs zeigen eine Acidität, die der von amorphen Alumosilicaten entspricht. Für zeolithtypische katalytische Reaktionen sind sie somit nicht ohne weiteres geeignet. Zwar hat es Versuche gegeben, die Materialien als Träger für Heteropolysäuren zu nutzen, kommerzielle Anwendungen sind jedoch noch nicht bekannt. In einigen Labors wird versucht, die amorphe Wandstruktur lokal in zeolithische Strukturelemente umzuwandeln, um acide Zentren hoher Stärke zu erzeugen. Dies ist jedoch bisher noch nicht ohne Zusammenbruch der Struktur gelungen. Chancen könnten hier allerdings die von Stucky und Mitarbeitern synthetisierten Materialien mit großen Wanddicken (um 5 nm)³ bieten.

M41S-Materialien mit ihrem wohldefinierten Porensystem und den hohen spezifischen Oberflächen sind ideale Trägermaterialien. Sie wurden bereits für eine Vielzahl unterschiedlicher Aktivkomponenten getestet. Grundsätzlich lassen sich hohe Dispersionen und häufig verbesserte katalytische Eigenschaften erreichen, wobei auch metallorganische Spezies über Grafting-Techniken aufgebracht werden können. Allerdings ist festzustellen, daß M41S-Materialien sich aufgrund des hohen Preises nur dann durchsetzen werden, wenn sie sehr deutliche Vorteile gegenüber konventionellen silicatischen Trägern aufweisen. Zudem scheinen die Materialien eine relativ geringe hydrothermale Stabilität aufzuweisen, was bei allen Anwendungen, in denen feuchte Gase umgesetzt werden, ein großes Problem darstellt.

¹ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710

² T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988

³ D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, Januar 1998

Durch Einbau von Heteroelementen in die Wände der M41S-Materialien sind Redoxkatalysatoren hergestellt worden. In Anlehnung an das erfolgreiche Redoxmolekularsieb TS-1 ist zunächst Titan eingebaut worden, mittlerweile wird aber der Ersatz des Siliciums durch eine Vielzahl weiterer Heteroelemente beherrscht. Die Aktivitäten derartiger Materialien in Oxidationsreaktionen sind ähnlich denen analoger zeolithischer Systeme, allerdings können wegen der weiteren Poren größere Substrate umgesetzt werden.

Einen Schritt weiter kann man mit dem Aufbau geordneter mesoporöser Oxide gehen, wenn nicht nur ein Teil des Siliciums durch Heteroelemente ersetzt wird, sondern das gesamte Gerüst aus anderen Elementen aufgebaut wird. Hierbei gab es zunächst Schwierigkeiten bei der Entfernung der Template⁴. Bald darauf gelang es jedoch, oxidische Gerüsten aus den frühen Übergangsmetallen mit einem zugänglichen Porensystem zu synthetisieren⁵, die spezifische Oberflächen bis zu 500 m²/g aufweisen. Prinzipiell scheinen auf diese Weise sowohl saure Katalysatoren (sulfatierte oder phosphatierte Übergangsmetalloxide) als auch redoxaktive Materialien zugänglich. Katalytische Prozesse auf der Basis solcher mesoporöser Übergangsmetalloxide sind bisher jedoch noch nicht entwickelt worden.

Abschließend kann festgestellt werden, daß es in den wenigen Jahren seit der ersten Beschreibung geordneter mesoporöser Oxide eine enorme Erweiterung der Materialbasis gegeben hat. Derzeit werden viele dieser Materialien in katalytischen Anwendungen evaluiert, eine Reihe dieser Untersuchungen eröffnen interessante Perspektiven. Es gibt Hinweise darauf, daß erste Prozesse mit geordneten mesoporösen Oxiden zumindest in der Pilotanlagen-Phase erprobt werden. Ob sich solche Katalysatoren durchsetzen können, wird letztlich davon abhängen, ob die Vorteile gegenüber konventionellen Katalysatoren den erhöhten Preis kompensieren können.

⁴ Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, *Nature*, 368 (1994) 317

⁵ D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 2202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 2014; U. Ciesla, S. Schacht, G.D. Stucky, K.K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem.*, 108 (1996) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 541



DE012179250

Reduktion von NO_x mittels Übergangsmetall haltiger MCM-41 Katalysatoren

A. Jentsch*, W. Schießer und H. Vinek

Technische Universität Wien, Institut für Physikalische Chemie, Getreidemarkt 9/156, A-1060 Wien

Die Verringerung der NO_x -Emissionen von stationären und mobilen Quellen ist ein unverzichtbarer Beitrag zur Verringerung der Umweltbelastung, die von technischen Verbrennungsprozessen ausgehen. Diese Reaktion stellt jedoch eine große Herausforderung für die Entwicklung eines Katalysators dar, da einerseits relativ geringe Konzentrationen von NO_x (~0.1%) in Gegenwart von O_2 quantitativ umgesetzt werden müssen, und andererseits, im Verbrennungsprozeß Substanzen entstehen, die sich in vielen Fällen störend auf die Aktivität und besonders auf die Langzeit-Stabilität des Katalysators auswirken können. Zur Zeit existieren zwei katalytische Verfahren, die in der Lage sind NO_x unter Zugabe eines Reduktionsmittels zu N_2 umzusetzen. Im technischen Maßstab wird zur Zeit die katalytische Reduktion von NO_x mit dem SCR Verfahren (Selective Catalytic Reduction) durchgeführt. Dabei läuft die Reduktion von NO_x unter Zugabe von NH_3 über $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Katalysatoren ab. In einem weiteren Verfahren werden anstelle des Ammoniaks Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel verwendet (SCR-HC Reaktion). Dabei werden Übergangsmetall haltige Zeolithe, üblicherweise Cu/ZSM5 oder Co/ZSM5, als Katalysatoren eingesetzt. Bei diesem Verfahren ist jedoch die Aktivität der Katalysatoren in Gegenwart von Wasserdampf stark reduziert, so daß die Entwicklung von neuartigen Katalysatoren für eine technische Anwendung notwendig ist.

Im Rahmen der vorgestellten Arbeiten wurden mesoporöse Molekularsiebe mit MCM-41 Struktur auf Silizium- und Aluminiumoxid Basis verwendet. Als metallische Komponenten wurden Pt, Rh, Co und Cu verwendet. Die Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität für SCR-HC Reaktion untersucht, wobei für die Aktivitätsmessungen Konzentrationen von 4,8 vol% O_2 , 1010 ppm NO_x und 1000 ppm Propen verwendet wurden. Die Raumgeschwindigkeiten betrugen für die silikatischen Proben 11.000 h^{-1} und für das mesoporöse Aluminiumoxid 34.000 h^{-1} .

Pt/MCM-41 und Rh/MCM-41 zeigen eine hohe Aktivität, wobei Rhodium bei gleicher molarer Metallbeladung eine etwas geringere Aktivität, jedoch eine höhere Selektivität zu Stickstoff aufwies (67% zu N_2 bei einem Gesamtumsatz von 41% bei 290°C gegenüber 34% Selektivität bei einer Gesamtumsetzung von 62% bei 210°C). Weiters ist das Maximum der Aktivität bei Rh/MCM-41 im Vergleich zu Pt/MCM-41 zu wesentlich höheren Temperaturen verschoben. Pt/ Al_2O_3 zeigt im Vergleich zu Pt/MCM-41 eine geringere Aktivität. Cu und Co weisen auf mesoporösem Al_2O_3 eine höhere Aktivität als auf silikatischem MCM-41 auf. Im Vergleich zu Platin tritt das Maximum der Aktivität jedoch erst bei relativ hohen Temperaturen auf. Cu/ Al_2O_3 setzt NO_x mit einer Selektivität von 96% bei einem Gesamtumsatz von 45% (390°C) um, während Co/ Al_2O_3 bei einer Selektivität von 95% einem Gesamtumsatz von 27% (425°C) zeigte.

Die Arbeit zeigt, daß mesoporöse Molekularsiebe mit MCM-41 Struktur ein hohes Potential für den Einsatz als Katalysatoren in der Reduktion von NO_x haben. Im Rahmen der Präsentation sollen die strukturellen Eigenschaften des Materials mit den katalytischen Daten verknüpft, sowie weitere Verwendungsmöglichkeiten des Materials in der katalytischen Verringerung von Schadstoffemissionen erläutert werden.

Tribochemisch aktivierte Katalysatoren zur PSA-Synthese

J.Spengler^a, U.A.Schubert^a, F.Anderle^a, R.K. Grasselli^{a,b}, H.-J.Eberle^c, J.Zühlke^c und H. Knözinger^a

^a Institut für Phys. Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität, D-80333 München

^b Department of Chem. Engineering, University of Delaware, Newark, DE19716-3116

^c Consortium für Elektrochem. Industrie GmbH, München, D-81379 München

Einleitung

Materialien auf Basis V_2O_5/TiO_2 werden zur selektiven Gasphasenoxidation von o-Xylol zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA), einem der wichtigsten Chemiegrundstoffe, eingesetzt [1]. In neueren Katalysatorsystemen wird ein V/Sb-Mischoxid als Aktivkomponente auf Anatasträgern verwendet. Die Herstellung der Trägerkatalysatoren erfolgt im allgemeinen aus wässriger Suspension von TiO_2 , V_2O_5 (oder einer Vanadiumverbindung die beim Tempern V_2O_5 ergibt) und Sb_2O_3 , vielfach unter Zusatz geeigneter Promotoren und anschließender Kalzinierung. Es ist bekannt, daß tribochemische Belastung zur Änderung der Morphologie und Aktivierung eines Katalysators führen kann [2,3]. In der vorliegenden Arbeit sollte nun der Einfluß mechanischer Belastung auf die Aktivität und Selektivität von $Sb_2O_3/V_2O_5/TiO_2$ -Systemen untersucht werden.

Experimentelles

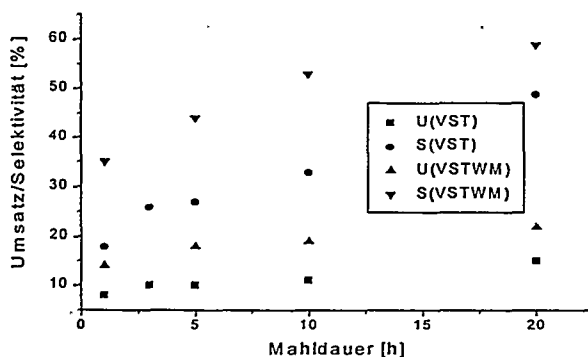
Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren wurden TiO_2 , V_2O_5 und Sb_2O_3 in einer Kugelmühle mit und ohne Zugabe von Wasser verschieden lang gemahlen und anschließend kalziniert.

Die Charakterisierung der Systeme erfolgte mit Hilfe von BET, DTA, DR-UV-VIS, LRS, NMR, ESR, XPS und EXAFS.

Zur Testung der Katalysatoren wurden jeweils 150 mg Katalysator mit 1,1 g Quarz verdünnt und mit Hilfe von Quarzwolle in der Mitte eines Rohrreaktors fixiert. Als Reaktionsgas diente Luft, die mit 0,7 Mol % o-Xylol beladen wurde und bei einer Reaktionstemperatur von 330°C durch den Reaktor strömte. Die Analyse des Reaktionsgasgemisches erfolgte mit einem Gaschromatographen (HP 5890). Die organischen Komponenten wurden mit einer Kapillarsäule (HP-5) separiert und mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors nachgewiesen.

Ergebnisse

In der folgenden Grafik sind Umsatz (U) und Selektivität (S) bzgl. PSA der trockenen (VST) und nass (VSTWM) hergestellten Systeme in Abhängigkeit der Mahldauer der Katalysatorvorstufe dargestellt. Alle untersuchten Katalysatoren hatten eine Oberfläche von ca. 50 m²/g.



Aktivität und Selektivität der Katalysatoren nehmen mit zunehmender Mahldauer der unkalzinerten Vorstufe zu. Die Aktivität der durch Nassmahlung hergestellten Systeme ist größer.

Um Selektivitäten vergleichen zu können, müssen beide Systeme in etwa den gleichen Umsatz haben. Dazu wurden die nass gemahlenen Systeme bei einer Reaktionstemperatur von 320°C untersucht. Bei gleichem Umsatz sind die Selektivitäten der unterschiedlich präparierten Systeme (trocken/nass) bei hoher Mahldauer vergleichbar. Bei niedriger Mahldauer sind die nass präparierten Systeme selektiver. Vergleicht man einen tribochemisch aktivierten Katalysator mit einem konventionell durch Imprägnierung hergestellten System gleicher Zusammensetzung, so stellt man fest, daß die hoch gemahlenen Systeme selektiver sind.

Schlußfolgerung

Durch Mahlung und anschließende thermische Spreitung lassen sich aktive und selektive Katalysatoren zur PSA-Synthese herstellen.

Durch Variation der Mahlbedingungen (Mahldauer, Wassergehalt) lassen sich Aktivität und Selektivität steuern und bei deren Optimierung erhält man einen Katalysator, der einem industriell eingesetzten System vergleichbar ist.

Literatur

- [1] M.S. Wainwright, T.W. Hoffman, Can.J.Chem.Eng., 55(1977),557
- [2] H.S. Horowitz, C.M. Blackstone, A.W. Sleight, G. Teufer, Appl. Catal., 38(1988),193
- [3] V.A. Zazhigolov, J. Haber, J. Stoch, L.V. Bogutskaya, I.V. Bacherikova, 11th Int. Congress on Catalysis, 101(1996),1039

New Insights into the Synthesis of Selective Partial Oxidation Catalysts: Caesium Salts of Molybdovanadophosphoric Acid

S. Berndt, G. Mestl, K. Hofmann, G. Weinberg, B. Silier, F. Krause and R. Schlögl

Fritz Haber Institute of the Max Planck Society, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

Introduction:

The partly neutralised caesium salts of the molybdovanadophosphoric acid $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ are used as catalysts in many selective partial oxidation reactions, e.g. the oxidation of methacrolein to its corresponding acid¹. Despite their high catalytic potential, the molecular processes which occur during their synthesis are not fully understood yet. New insights into these processes could be obtained by the examination of the isolation procedure, and of the water soluble and insoluble components of the salts.

Preparation Procedure and Methods:

The salts were prepared by adding stoichiometric amounts of Cs_2CO_3 dissolved in water to an aqueous solution of molybdovanadophosphoric acid, which yielded a dispersion of insoluble microcrystals. The solid product of a nominal composition Cs_xA , $\text{A} = \text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, was obtained by evaporation of the water and drying the solid in air at 383 K for 15 h. The isolation procedure was examined using DSC. The compositions of the water soluble and insoluble components, prior and subsequent to the evaporation of the water and drying at 383 K, were determined by AAS, EDX, and RFA.

Results:

In the case of all prepared caesium salts ($x = 1, 2, 3, 4$), the stoichiometry of the microcrystals in the aqueous solution is between Cs_3A and Cs_4A . As a consequence, the water soluble components mainly consist of acid in the case of Cs_xA , $x: 1-3$, and of caesium containing compounds in the case of Cs_4A . Only very small amounts of water soluble components are obtained after isolation. In the case of Cs_xA , $x: 1-3$, the percentage of caesium ions in the water insoluble component is smaller than before isolation. In the case of Cs_4A , no alterations are observed. Almost no caesium ions were found in the water soluble component of Cs_3A . These results lead to the conclusion that in the case of Cs_xA , $x: 1-3$, a homogenisation occurs during the isolation procedure. During this process, free acid is consumed yielding the product salt with a more homogeneous distribution of caesium ions. DSC experiments further indicate a homogenisation during the isolation. Cs_2A can only be prepared when there are intimate contacts between the acid and the caesium salt. It is not possible to prepare Cs_2A starting from a physical mixture of acid and salt.

However, these results cannot easily be transferred to the composition of the salts in their solid state. But we are able to conclude that the caesium salts are also not completely homogeneous in their solid state.

¹ Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Heteropoly Acid as Multifunctional Catalyst*, in: *Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, VCH Verlagsgesellschaft, 99 - 161



DE99G2134



DE01217926X

Neuartige $\text{ÜM-Oxid} / \text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren
zur Totaloxidation von halogenierten Kohlenwasserstoffen

M. Schwefer

inocermic GmbH, Marie Curie-Str. 17, 07629 Hermsdorf

Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) gehören zu den bedeutenden Produkten der chemischen Industrie. Neben ihrer Toxizität für den Menschen sind die CKW vor allem wegen ihrer ökotoxischen Wirkung in Verruf geraten. CKW gelten wie die FCKW als ein Verursacher des stratosphärischen Ozonabbaus. Es gilt daher die Verwendung von CKW einzuschränken bzw. ihre Freisetzung zu vermeiden.

Ein Beitrag hierzu ist die „Entgiftung“ CKW-beladener Abgasströme durch katalytische Verbrennung. Eingesetzt werden hierzu neben Edelmetallkatalysatoren verschiedenste ÜM-Oxid katalysatoren. Edelmetallkatalysatoren sind ausgezeichnet durch eine hohe Aktivität und Selektivität, unterliegen jedoch irreversiblen Sinterungseffekten und einer Desaktivierung durch reversible Belegung der Metalloberflächen mit Cl-Atomen. Im Gegensatz dazu neigen die kostengünstigeren ÜM-Oxide zur irreversiblen Desaktivierung durch chemische Reaktion mit den Oxidationsprodukten der CKW-Verbrennung, d.h. mit HCl bzw. Cl_2 und zum Austrag der aktiven Komponenten in Form flüchtiger Chloride. Darüber hinaus zeigen ÜM-Oxide z.B. Mn_2O_3 oder Co_3O_4 eine sehr schlechte Selektivität bezüglich der Produktbildung. Es resultieren neben den gewünschten Oxidationsprodukten CO_2 und HCl/ Cl_2 höherchlorierte Kohlenwasserstoffe, die die Ausgangsverbindungen oftmals in ihrer Toxizität übertreffen.

Berichtet wird über den Einsatz von $\text{ÜM-Oxid} / \text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, die durch synergistischen Effekt beider Komponenten eine wesentliche Steigerung der Selektivität als auch der Aktivität der Oxidation von CKW ermöglichen. Der Katalysatoraustrag ist drastisch reduziert.

So gelingt es z.B. durch Mischen von Co_3O_4 mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, die Temperatur (T_{90}) zur Oxidation von CH_3Cl unter die entsprechenden Umsatztemperaturen der reinen Komponenten abzusenken. Durch Einbringen eines beispielsweise 15%igen Anteils von Co_3O_4 sinkt T_{90} im Vergleich zu reinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ um mehr als 100 K und liegt damit ca. 25 K unter der entsprechenden Umsatztemperatur des reinen Co_3O_4 . Resultieren beim Abbau von CH_3Cl (5000 ppm in Luft) über reinem Co_3O_4 in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur als Nebenprodukte bis zu 900 ppm CH_2Cl_2 , 100 ppm CHCl_3 und 200 ppm CCl_4 , findet sich nach Einbringen des Co_3O_4 in die Al_2O_3 Matrix nur mehr CH_2Cl_2 als Nebenprodukt in einer maximalen intermediären Konzentration von 2 ppm.

Verkapselung von Edelmetallkatalysatoren in Polyvinylalkohol-Hydrogele

Ulf Prüße, Andreas Dierich, Viola Morawsky, Antonio Vaccaro, Klaus-Dieter Vorlop

TU Braunschweig, Institut für Technische Chemie
Hans-Sommer-Straße 10, 38106 Braunschweig

Florian Fergg, Ferich Keil

TU Hamburg-Harburg, Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik
Eißendorfer Straße 38, 21071 Hamburg

Einleitung

Durch die Verkapselung sollen wohldefinierte mikroskopische Katalysatoren in eine makroskopische, technisch handhabbare Form überführt werden. Dabei werden Hydrogele aus Polyvinylalkohol (PVAL), hergestellt nach der Freeze-Thaw-Methode, als Verkapselungsmatrix verwendet [1]. PVAL-Hydrogele weisen sehr gute Diffusionseigenschaften ($D_{\text{eff}} \approx 85\%$ von D_0 in Lösung) und eine sehr hohe mechanische Stabilität auf. Die verkapselten Katalysatoren werden anhand der katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion als Modellreaktion untersucht.

Verkapselungsmethode

Kugelförmige PVAL-Hydrogelerlen werden mit dem Strahlschneiderverfahren hergestellt (Abb. 1, [2]), daß es ermöglicht, Perlen im Bereich von 0,2 - 3 mm in engen Partikelgrößenverteilungen und hohen Produktionsraten herzustellen.

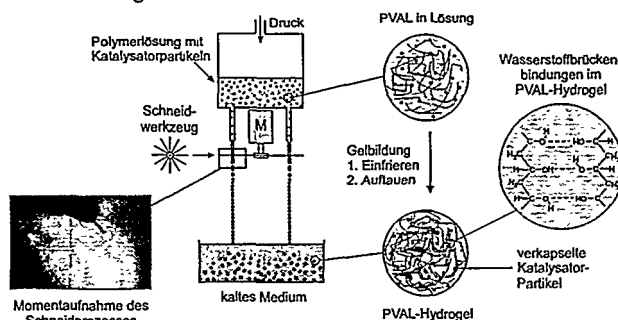


Abb. 1: Schematische Darstellung der Herstellung PVAL-verkapselter Katalysatoren

Modellierung

Die mathematische Beschreibung der Struktur der betrachteten Gele, die durch spinodale Dekomposition gebildet werden, erfolgt über die Cahn-Hillard-Gleichung. Die Lösung dieser Gleichung wird als Ausgangspunkt für die Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten in der Gelstruktur nach der Monte-Carlo-Simulation verwendet. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird zur Beschreibung der Konzentrationsprofile in den PVAL-Hydrogelen das Gel in einzelne Punkte diskretisiert und jedem Punkt eine Material- und Ladungsbilanz zugeordnet. Die numerische Lösung des entstehenden Gleichungssystems durch Annäherung mittels finiter Differenzen ergibt die Konzentrationsprofile der Reaktanden [3].

Literatur

- [1] Prüße, U., Hörold, S., Vorlop, K.-D.; Chem.-Ing.-Tech., 69(1+2), (1997), 100
- [2] Prüße, U., Bruske, F., Breford, J., Vorlop, K.-D.; Chem.-Ing.-Tech., im Druck
- [3] Fergg, F., Keil, F.; BMBF-Statusseminar Katalyse 1997, im Druck

Heterogen katalysierte Acylierung von Aromaten

H. Heinichen, W.F. Hölderich

Lehrstuhl für Technische Chemie und Heterogene Katalyse, Worringerweg 1, 52074 Aachen

Zielsetzung

Die Acylierung von Aromaten ist von großer Bedeutung für die Produktion von Feinchemikalien und Pharmazeutika (z.B. Ibuprofen). Starke Anstrengungen zielen auf die Entwicklung heterogener Katalysatoren, um die bekannten Umwelt- und Korrosionsprobleme bei der traditionellen Friedel-Crafts-Acylierung zu vermeiden. Vom HBEA-Zeolithen ist bekannt, daß er Acylierungen sehr effektiv und selektiv katalysiert. Je nach Acylierungsmittel und Substrat sind die erzielbaren Ausbeuten vergleichbar mit denen der Friedel-Crafts-Acylierung [1]. Nichtsdestotrotz sind die Katalyseergebnisse unzureichend bei wenig aktiven Acylierungsmitteln oder bei für eine elektrophile Substitution schwach aktivierten Aromaten.

Ziel der vorgestellten Untersuchung ist es, die Ausbeute bei der Acylierung von schwach aktivierten Aromaten durch eine geeignete Modifizierung des HBEA-Zeolithen zu steigern.

Methoden und Resultate

In vergleichenden Untersuchungen wurden Anisol und m-Xylol als Modellsubstrate für die Acylierung mit Essigsäureanhydrid ausgewählt. Anisol ist ein Vertreter aus dem Kreis der stark aktivierten Aromaten, mit dem sich gute Ausbeuten auch im industriellen Maßstab erzielen lassen. Im Gegensatz dazu sind die Ausbeuten bei m-Xylol aufgrund der schwachen Aktivierung nur gering.

Der HBEA-Zeolith wurde durch vier verschiedene Behandlungen modifiziert: a) Behandlung mit 0,01m, 0,1m und 1m HCl-Lösung; b) 'scharfes' Calcinieren mit hoher Aufheizrate; c) Mahlen in einer Kugelmühle und d) hydrothermale Behandlung. Die so modifizierten Zeolithe wurden auf ihre geänderten Eigenschaften untersucht und als Katalysatoren in beiden Testreaktionen eingesetzt.

Ergebnis

Die z. T. verbesserten Katalyseergebnisse werden zusammen mit den Katalysatormodifizierungen im Vergleich zum unbehandelten Katalysator diskutiert. Es zeigt sich, daß eine scharfe Calcinierung mit einer Aufheizrate von 12 K/min bei der Anisolacylierung eine deutliche Verbesserung der Ausbeute ergibt. Dagegen wirkt sich diese Behandlung negativ bei der m-Xylolacylierung aus. Nur durch Steamen und durch eine 0,1 m HCl Behandlung konnte hier eine nennenswerte Steigerung der Ausbeute erzielt werden.

Substrat	Ausbeuten nach Modifizierung						
	ohne	HCl-Behandlung			Calcinieren	Calcinieren	Mahlen
		0,01 m	0,1 m	1 m	12 K/min	+ HCl Beh.	
Anisol	65%	76%	75%	78%	83%	75%	68%
m-Xylol	10%	10%	13%	10%	8%	9%	16%

Reaktionsbedingungen: 17,5h; $n_{\text{Aromat}}/n_{\text{Essigsäureanhydrid}} = 5$; $m_{\text{Essigsäureanhydrid}}/m_{\text{Zeolith}} = 7,5$; $T_{\text{Anisol}} = 343 \text{ K}$;
 $T_{\text{m-Xylol}} = 403 \text{ K}$; Selektivitäten bez. auf den Aromaten > 90%.

Literatur

- [1] H.W. Kouwenhoven, E.A. Gunnewegh and H. van Bekkum, Aromatic Acylations and Related Reactions Catalysed by Zeolitic Materials, DGMK-Tagungsbericht 9601 (1996).

Untersuchungen zur einstufigen Synthese von 1,4-Butandiol durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in der Flüssigphase

A. Küksal, U. Herrmann, E. Klemm, G. Emig

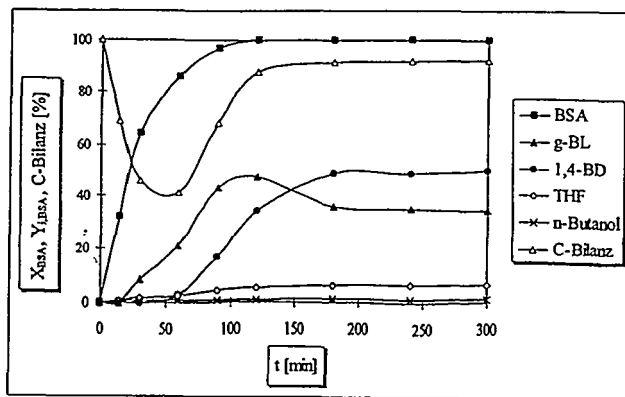
Lehrstuhl für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 3, 91058 Erlangen

Zielsetzung: Die einstufige Synthese von 1,4-Butandiol durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid stellt eine vielversprechende Alternative zum etablierten Reppe-Verfahren dar, da letzteres zweistufig erfolgt und das Stoffsystem zudem als problematisch eingestuft werden kann. Die einstufige Hydrierung von Maleinsäureanhydrid zu 1,4-Butandiol kann an einem geeigneten Katalysator in flüssiger Phase mit einer Ausbeute von etwa 65% erfolgen. Zum Einsatz kommen dabei Cu/Zn – Katalysatoren, wobei Cu die für alle Reaktionsstufen aktive Komponente darstellt und Zn indirekt als Adsorbens an der chemischen Reaktion teilnimmt. Zn adsorbiert nämlich selektiv das Zwischenprodukt Bernsteinsäureanhydrid, welches sonst die Cu-Oberfläche blockieren und die Weiterreaktion verhindern würde.

Ziel ist es nun, das Katalysatorsystem zu optimieren, wobei nicht mehr kommerzielle Kontakte, sondern eigen-synthetisierte Kontakte eingesetzt werden. Optimierungsparameter sind das Cu/Zn-Verhältnis, die jeweiligen Oxidationsstufen, die Dispersitäten und die Wahl des Trägermaterials.

Methoden: Die Katalysatorherstellung von Cu/Zn-haltigen Kontakten soll nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren im eigenen Katalysatorlabor durchgeführt werden. Durch Variation der Herstellungsparameter werden die Katalysatoreigenschaften gezielt verändert. Die Katalysatoren werden durch geeignete physikalisch-chemische Messungen charakterisiert. Hierbei werden eingesetzt die Röntgen-Fluoreszenzanalyse (RFA) zur Ermittlung der Metallgehalte, die temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation (TPR/TPO) zur Bestimmung der Oxidationsstufen und die Chemisorption zur Bestimmung der Dispersitäten. Das im diskontinuierlichen Rührkessel gemessene katalytische Verhalten wird korreliert mit den Katalysatoreigenschaften.

Ergebnisse: Die diskontinuierliche Hydrierung von Bernsteinsäureanhydrid (BSA ist erstes Zwischenprodukt bei MSA-Hydrierung, dessen Weiterhydrierung problematisch ist) zeigt ein Defizit in der C-Bilanz, welches auf die Adsorption des BSA am Zn zurückzuführen ist. Dies ist in nachfolgender Abbildung zu sehen (BSA: Bernsteinsäureanhydrid, g-BL: gamma-Butyrolacton, 1,4-BD: 1,4-Butandiol).



Dipl.-Ing. H.K. Mündlein and Prof. Dr. Ir. K.R. Westerterp
Twente University, Chemical Reaction Engineering Laboratories
P.O.Box 217 NL-7500 AE Enschede/ The Netherlands Email:
k.muendlein@ct.utwente.nl

Sustainable Catalytic Oxidation of Adsorptive VOC in an Autothermal Reverse Flow Reactor

The development of new catalytic processes making efficient use of energy and raw materials with minimal impact on the environment is an extremely challenging task. The principal aim of our work is to improve the engineering basis for the advancement of heterogeneous catalytic processes and the abatement of pollutants detrimental to the environment. Reducing emissions of volatile organic compounds (VOC) in exhaust air by catalytic combustion presents an example of the performance of a multifunctional reactor. Our application of a Reverse Flow Reactor (RFR) combines catalytic reaction and heat transfer in an autothermal packed bed reactor as a multifunctional reactor with periodic flow reversal.

To apply a RFR in catalytic combustion mode for air purification under sustainable self-controlling we focus on two major requirements:

1. Due to flow reversal a small slip of the feedstock at the reversal point will bypass the catalytic bed. Most attention has been paid to the compensation or avoidance of the adsorption-desorption bypass effect and minimise the conversion slip with respect to acceptable limit values.
2. The RFR handles fast fluctuations in feed concentration and feed composition as well as ageing in catalyst activity without loss of full conversion. We have developed a fast experimental method - a so-called kinetic sensor - to analyse on-line the kinetic behaviour of the feedstock and to evaluate the controlling parameters before entering the RFR.

In a large pilot plant the influence of the chemical character of alkanes, alkenes, aromatics, acetone and methanol and their mixtures was tested. The adsorptive and kinetic behaviour of the compounds were determined in a bench scale packed bed reactor under dynamic conditions, the mentioned kinetic sensor. We found that the use of "self-investigated" kinetic parameters leads to a sufficient agreement between simulation and experimental data. As reaction kinetics are very complex for common mixtures the kinetic sensor was installed in bypass mode to obtain rapidly kinetic parameters on-line for control of the RFR. The reaction rate equation of the compounds determined with a kinetic model including the intraparticle and interphase transport limitations. The mentioned adsorption-desorption bypass effect mostly occurred at temperatures below 500 K and therefore it could also be minimised by enlargement of the non adsorptive inert parts in the terminal zones of the RFR. By doing so the mean temperature in the central porous catalyst layer increased as the chemical heat release was concentrated more to the smaller active part in the centre for both flow directions.

Other operation parameters - flow rate, cycle period, feed concentration, and start-up conditions - were varied in the typical ranges. For sustainable operation of the RFR additional heat could be supplied temporarily or continuously by an internal electrical heater as well as by fuel gas. Full conversion of strong adsorptive oxygenated hydrocarbons was gained by modification of the catalyst support material as well as by changes of the lengths of the catalytic and inert layers, as predicted by simulations. Variation of the cycle time also effected the amount of conversion slip as well as the type of the axial temperature profile at pseudo steady state conditions (PSS). Symmetric profiles for short cycle periods change to asymmetric profiles with increasing cycle time and finally to the blow-out of the RFR for very long cycle times.

Katalytische Umsetzung organischer Schad- und Reststoffe

K. Bonkhoff, J. Dornseiffer, E. Hünnekes, G. Subklew
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich
Institut für Angewandte Physikalische Chemie

Einleitung

In Deutschland fallen jährlich mehr als 300.000 t Sonderabfälle in Form von Lösemitteln, Farben und Lacken sowie sonstigen organischen Schadstoffgemischen an. Für die Beseitigung dieser zumeist toxischen Abfälle kommen zur Zeit neben einer Ablagerung auf Sondermülldeponien hauptsächlich thermische Entsorgungsverfahren wie Pyrolyse mit anschließender Abgasnachverbrennung sowie die direkte Hochtemperaturverbrennung zum Einsatz.

Am Institut für Angewandte Physikalische Chemie des Forschungszentrums Jülich GmbH wird derzeit ein alternatives Entsorgungsverfahren erprobt, bei dem ein Teil dieses toxischen organischen Schadstoffaufkommens durch eine katalytische Reaktion mit Wasser nach dem Steam-Reforming-Prozeß bei Temperaturen zwischen 700 und 900 °C vollständig in ein wasserstoffreiches Wertgas (Synthesegas) überführt wird.

Bei der Vergasung von stickstoff- und halogenhaltigen Schadstoffen reagieren die Heteroelemente zu den entsprechenden Hydriden (Ammoniak, Chlorwasserstoff), so daß eine Entfernung aus dem Produktgas durch einfache Waschverfahren möglich ist.

Weitere grundsätzliche Vorteile eines solchen Entsorgungsverfahrens sind:

- Vollständige Beseitigung organischer Schadstoffe in einem Verfahrensschritt;
- Große Bandbreite der einsetzbaren Schadstoffe durch eine mögliche Verfahrenskombination mit der Pyrolyse;
- Ausschluß der Neubildung ökotoxischer Heteroelementverbindungen durch die Verwendung eines reduzierenden Spaltverfahrens;
- Anwendungsmöglichkeit auch auf Schadstoffe, die sich einer Hochtemperaturverbrennung entziehen, wie z.B. militärische Kampfmittel und Sprengstoffe;
- Etwa 80 % geringeres Gasvolumen gegenüber der Hochtemperaturverbrennung.

Methoden und Resultate

Grundlegende Voraussetzungen für die Verwendung eines solchen Verfahrens sind sowohl Katalysatoren, die auch bei hohen Heteroelementgehalten im eingesetzten Schadstoff noch eine ausreichende Umsatzaktivität besitzen, als auch eine dem Anwendungsfall angepaßte Prozeßführung und Verfahrenstechnik.

Das Verfahren wurde daher so gestaltet, daß durch die direkte Reaktor-Edukteinkopplung über eine Zweikomponentendüse neben gasförmigen und flüssigen auch nicht-verdampfbare Schadstoffe umgesetzt werden können. Zur kontinuierlichen Überwachung des Vergasungsprozesses wurde zudem eine online-Produktanalytik mit Hilfe eines Massenspektrometers entwickelt.

Bei der Prüfung der Verwendbarkeit von Katalysatoren wurde zunächst der Einfluß von Heteroelementen auf die Aktivität und auf das Reaktionsergebnis bei hohen Belastungsgraden durch die Umsetzung von Lösungen mit stickstoff-, chlor- und schwefelhaltigen Modelkohlenwasserstoffen untersucht. Bei den bisher erprobten Kontakten zeigte sich, daß auch bei hohen Stickstoff- bzw. Chlorgehalten im Einsatz (N bis 3,5 Gew.-%, Cl bis 5,5 Gew.-%) kein bzw. ein nur geringer Einfluß auf die Aktivität erfolgt. Hohe Schwefelgehalte hingegen deaktivieren die Kontakte, so daß mit der Erprobung speziell chalcogenresistenter Calciumaluminat-Katalysatoren begonnen wurde.

Einfluß der Struktur auf die katalytische Aktivität eines Mo-V-W-Oxid Katalysators

R.Gottschall, G.Mestl, R.Schlögl

Fritz-Haber Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6 14195 Berlin

Zielsetzung: Aus Untersuchungen an einem Industriekatalysator, der mit hoher Selektivität Acrolein in Acrylsäure umwandelt, ergaben sich Belege, daß es sich bei seiner aktiven Phase um die Verbindung $(\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.2}\text{W}_{0.1})_5\text{O}_{14}$ (Mo_5O_{14} - Struktur) handelt¹. Um dem Fernziel, nämlich der Aufklärung der Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Struktur, näherzukommen, sollte hier zunächst der Einfluß unterschiedlicher Reaktionsparameter sowie die Auswirkung von thermischer Vorbehandlung auf die Katalyse untersucht werden.

Methoden: Als vereinfachte Modellreaktion wurde die Oxidation von MeOH zu CH_2O gewählt. Die Katalysatoraktivität wurde mit Hilfe der IMR-MS aus dem Abstrom eines Reaktorrohrs gemessen. Der Gesamtstrom betrug 210 ml/min bei 5 ml/min O_2 und 10 ml/min MeOH Eduktflüssen. Die Charakterisierung der Katalysatorproben erfolgte durch XRD, DTA/TG und EDX.

Ergebnisse: Für den unbehandelten, nanokristallinen Katalysator wurden mit 300 mg unverdünnter Probe bei 300°C der höchste Umsatz von 75% bei 72% CH_2O -Selektivität erreicht. Bei höheren Temperaturen sinkt der Umsatz wieder durch Desaktivierung aufgrund C-Abscheidung (EDX). Die Selektivität (und die Ausbeute) an CH_2O steigt jedoch weiter bis auf einen Wert von 90% an. Bei kleinen Katalysatormengen (z.B. 50 mg) führt die Reduktion des Sauerstoffgehaltes in der Eduktmischung¹ zu verbesserter Selektivität bei nur wenig verringertem Umsatz. Bei größeren Katalysatorproben kommt es dagegen zu deutlicheren Umsatzeinbußen bei geringer ausgeprägter Selektivitätsverbesserung.

Katalysatorproben, die zunächst 2 h bei 550°C in Ar getempert wurden, zeigen anschließend die 2,5 fache katalytische Aktivität bezogen auf die CH_2O Ausbeute bei 400°C. Andererseits reduziert das Behandeln des Katalysators mit sauerstoffreicher Eduktmischung die CH_2O Ausbeute. Diese Ergebnisse sowie die oben beschriebenen Resultate am unbehandelten Katalysator legen nahe, daß die katalytische Aktivität stark durch Sauerstoffdefekte beeinflußt wird.

¹ H. Werner, O.Timpe, D.Herein, Y.Uchida, N.Pfänder, U.Wild, R.Schlögl, H.Hibst; Catal.Lett.44(1997),153



DE012179279

Katalytische Nitratreduktion

Ulf Prübe, Jörg Daum, Marc Hähnlein, Martin Kröger, Viola Morawsky,
Antonio Vaccaro, Matthias Schröder und Klaus-Dieter Vorlop

TU Braunschweig, Institut für Technische Chemie, Hans-Sommer-Straße 10,
38106 Braunschweig

Einleitung

Das Verfahren der katalytischen Nitratreduktion ist eine sehr aussichtsreiche Alternative zu physikalisch-chemischen und biologischen Verfahren zur Nitratentfernung. Bei der katalytischen Nitratentfernung wird das Nitrat an Bimetallkatalysatoren über verschiedene Zwischenprodukte sehr selektiv zu Stickstoff reduziert, wobei in geringen Mengen Ammonium als unerwünschtes Nebenprodukt entsteht (Abb1).

Ergebnisse

Neben den bereits ausführlich untersuchten PdCu-Bimetallkatalysatoren [1] konnten noch weitere Bimetallkatalysatoren gefunden werden, die Nitrat selektiv zu Stickstoff reduzieren können. Durch Optimierung (z.B. Variation der Präparationsbedingungen) konnten die Ammoniumbildung dieser Katalysatoren deutlich gesenkt werden (Abb.2, [2]). Der am besten geeignete Katalysator ist bislang ein PdSn-Katalysator, der neben einer hohen Nitratabbauaktivität und geringen Ammoniumbildung außerdem eine hohe Langzeitstabilität aufweist. Weiterhin hat dieser Katalysator verglichen mit PdCu-Katalysatoren eine um den Faktor 20 höhere Stickstoffbildungsaktivität, die durch die schnellere Reduktion der Zwischenprodukte, insbesondere N_2O , hervorgerufen wird.

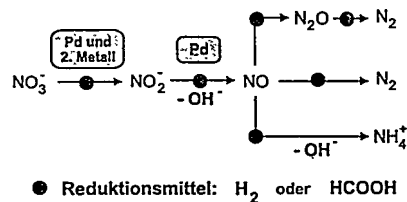


Abb.1: Reaktionsschema der katalytischen Nitratreduktion, nur für die Nitratreduktion ist ein Bimetallkatalysator erforderlich

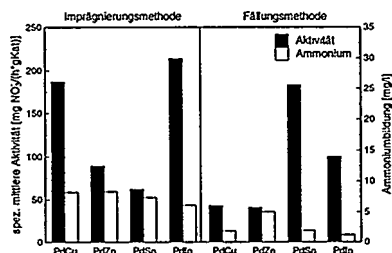


Abb.2: Einfluß der Präparationsbedingungen auf die Eigenschaften verschiedener Bimetallkatalysatoren

Ameisensäure als Reduktionsmittel [3]:

Die Vorteile der Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel liegen vor allem in der Pufferung durch das gleichzeitig gebildete CO_2 , wodurch in größeren Katalysatorpartikeln die sich negativ auswirkenden pH-Gradienten vermieden werden können. Zusätzlich wird die Reaktionsführung (geringer sicherheitstechnischer Aufwand, gute Löslichkeit und Dosierbarkeit der Ameisensäure) und die Nitratreduktion aus hochkonzentrierten Lösungen (z.B. Spezialabwässer) erleichtert.

Literatur

- [1] Hörold, S., Vorlop, K.-D., Tacke, T., Sell, M.; Catal. Today, 17, (1993), 21
- [2] Prübe, U., Kröger, M., Vorlop, K.-D.; Chem.-Ing.-Tech., 69(1+2), (1997), 87
- [3] Prübe, U., Hörold, S., Vorlop, K.-D.; Chem.-Ing.-Tech., 69(1+2), (1997), 93



DE99G2 133

Bimetall-Trägerkatalysatoren für die Nitratreduktion zur Trinkwasseraufbereitung

H. Berndt, I. Mömmich, B. Lücke ¹⁾, M. Hähnlein, K.-D. Vorlop ²⁾

¹⁾ Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Rudower Chaussee 5,
12484 Berlin

²⁾ TU Braunschweig, Institut für Technische Chemie, Hans-Sommer-Straße 10,
38106 Braunschweig

Landwirtschaftliche Überdüngung und Eintrag nitroser Gase aus Verbrennungsprozessen in den Boden in Form des sauren Regens haben dazu geführt, daß das Grundwasser in vielen Regionen stark mit Nitrat belastet ist. Bisher in der Trinkwasseraufbereitung angewendete physikalisch-chemische und biologische Verfahren zur Senkung des Nitratgehaltes stellen keine optimale Lösungen dar, weil sie entweder den Nitratabbau nur in eine nachfolgende Entsorgung verlagern oder mit dem Anfall zu entsorgener Biomassen verbunden sind. Eine interessante Alternative zu diesen etablierten Verfahren könnte die heterogen-katalytische Hydrierung des Nitrats zu N_2 und H_2O werden. Entsprechend der Nitritreduktion an Pd/Al_2O_3 könnte ein solches Verfahren wesentlich höhere Durchsätze ermöglichen als biologische Verfahren. Der reduktive Nitratabbau erfordert eine Promotierung des Palladiums mit einem Zweitmetall, d.h. bimetallische Katalysatorsysteme. Für eine Optimierung von Aktivität und Selektivität (Minimierung der Bildung von NH_4^+ -Ionen) sind detaillierte Kenntnisse zum Zusammenhang von Struktur und Wirkungsweise solcher Katalysatoren notwendig. Hierzu wurden Pd-Katalysatoren in unterschiedlicher Weise mit Cu bzw. Sn promotiert, die Modifizierung der Pd-Oberfläche/-partikel insbesondere mit chemisorptiven und spektroskopischen Methoden charakterisiert und die katalytische Wirksamkeit der bimetallischen Katalysatoren getestet.

Precursoren für $PdCu/Al_2O_3$ -Katalysatoren wurden durch Co-Imprägnieren des Trägers mit Lösungen der Chloride beider Metalle bzw. durch nachträgliches Imprägnieren eines Pd/Al_2O_3 -Katalysators mit $CuCl_2$ -Lösungen präpariert.

Precursoren von $PdSn/Al_2O_3$ -Katalysatoren wurden durch Modifizierung eines Pd/Al_2O_3 -Katalysators durch nachträgliches Imprägnieren von $SnCl_2$ -Lösung oder mittels kontrollierter Oberflächenreaktion mit Tetraäthylzinn hergestellt.

Die Modifizierung der Pd-Oberfläche bzw. die Bildung bimetallischer Partikel konnte qualitativ anhand der Änderungen der FTIR-Spektren für die CO-Chemisorption am Pd bzw. der Isomerieverschiebung von in situ-¹¹⁹Sn-Mößbauerspektren sowie der H_2 -Absorption/ β -Pd-Hydrid-Bildung beobachtet werden.

Quantitativ konnte die Effektivität des Promotorzusatzes für die Modifizierung der Pd-Oberfläche mittels CO-Chemisorptionsmessungen erfaßt werden, wobei ein „site blocking“ von einem Pd-Oberflächenatom pro Cu-Atom zugrundegelegt wurde.

Bei den hier untersuchten Proben zeigte das System $PdSn/Al_2O_3$ eine wesentlich höhere Aktivität und Selektivität als $PdCu/Al_2O_3$, insbesondere im Falle der CSR-Präparation.

Aus den Mößbauer-spektrometrischen Untersuchungen geht hervor, daß $PdSn$ -Ensembles gebildet werden, in denen ein Elektronenübergang vom Sn zum Pd nachgewiesen werden kann. Aber auch $Sn(II)$ -Spezies können offenbar ebenso wie $Sn(0)$ oder $Cu(0)$ als elektrophile Zentren die Chemisorption/Aktivierung des Nitrats an den Pd-Partikeln ermöglichen.

Diese Arbeit wird gefördert durch das BMBF (Projekt: 030026A8) und die Solvay Deutschland GmbH.

Kinetische Charakterisierung von Katalysatoren zur Nitratreduktion

Jörg Daum und Klaus-Dieter Vorlop
Institut für Technische Chemie, TU Braunschweig,
Hans-Sommer-Str. 10, 38102 Braunschweig

Einleitung

Zur katalytischen Nitratreduktion mit Wasserstoff werden Bimetall-Katalysatoren eingesetzt [1]. Das vollständige kinetische Modell der Nitratreduktion muß gelöste und gasförmige Zwischenprodukte bzw. Produkte berücksichtigen. Deshalb wurde ein Reaktor konstruiert und gebaut, der einen guten Stoffübergang zwischen Gasphase und Suspension gewährleistet und die Beprobung beider Phasen erlaubt.

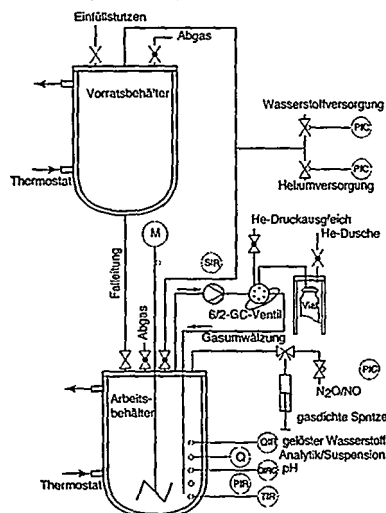


Abb.1: Schematische Darstellung des Teststandes mit Meß- und Regeltechnik

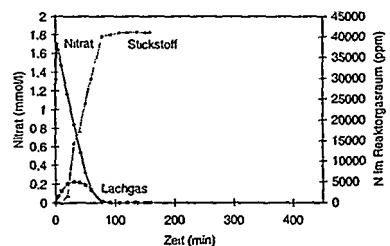
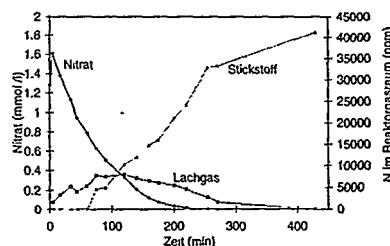


Abb.2: Verlauf der Nitratreduktion mit PdCu/Al₂O₃ 1 g/l (oben) und PdSn/Al₂O₃ 0,5 g/l (unten)

Ergebnisse

Der Vergleich des Reaktionsverlaufes von PdCu/Al₂O₃ mit PdSn/Al₂O₃ in Abb.2 zeigt die wesentlichen Unterschiede dieser Katalysatoren. Man sieht einen deutlichen Unterschied im Verlauf der N₂O-Bildung. Bei dem PdSn-Katalysator ist das N₂O zum Zeitpunkt des vollständigen Nitrat-Abbaus nicht mehr nachweisbar, beim PdCu dagegen dauert es ein mehrfaches dieser Zeit, bis das N₂O ebenfalls reduziert ist. In der Literatur findet man bisher nur Werte für den Nitratabbau und keine Werte für die Stickstoffproduktion [2,3]. Eine erste N-Bilanzierung zeigt, daß es mit diesem Teststand möglich ist

- die Stickstoffbildungsgeschwindigkeit und -selektivität direkt zu messen
- auch den Nitrat-N in seinen Endprodukten NH₄⁺ und N₂ mit einem Fehler von 5% wiederzufinden.

Literatur

- [1] Hörold, S.; Vorlop, K.-D.; Tacke, T.; Sell, M.; Catal. Today, 17 (1993) 21-30
- [2] Strukul, G.; Pinna, F. et al.; Catal. Today, 27 (1996) 209-214
- [3] Pintar, A.; Batista, J.; Levec, J.; Kajiuchi, T.; Appl. Catal. 11 (1996) 81-98



Charakterisierung von Katalysatoren zur Nitratreduktion durch Adsorption in Flüssigphase

Jörg Daum, Matthias Schröder und Klaus-Dieter Vorlop

Institut für Technische Chemie, TU Braunschweig,
Hans-Sommer-Str. 10, 38102 Braunschweig

Einleitung

Häufig verwendete Charakterisierungsverfahren von Katalysatoren wie TPD, XPS usw. liefern zwar nützliche Informationen, sind aber apparativ aufwendig. Die Umgebungsbedingungen (z.B. Temperatur, Gaszusammensetzung) sind darüber hinaus von den Bedingungen eines Einsatzes in Flüssigkeiten weit entfernt und können u.U. den Katalysator wesentlich verändern. Die Messung von Adsorptionsisothermen mit den Edukten in *wäßriger Phase* unter einsatznahen Bedingungen ist eine sinnvolle Ergänzung der Standardmethoden.

Ergebnisse

Es lassen sich Unterschiede in der Nitritadsorption zwischen verschiedenen Katalysatoren z.B. mit variierten PdCu-Verhältnissen zeigen (Abb.1). Nitrat-Isothermen lassen sich nur mit nachreduzierten Katalysatoren unter Sauerstoffausschluß aufnehmen (Abb.2). Die Adsorptionseigenschaften kann man mit kinetischen Eigenschaften korrelieren.

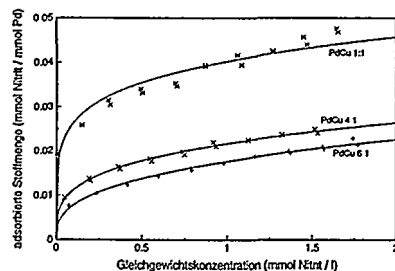


Abb.1: Nitrit-Adsorptionsisothermen von verschiedenen PdCu-Katalysatoren (10 °C)

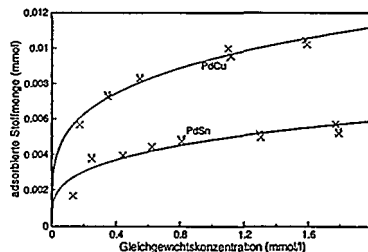


Abb.2: Nitrat-Adsorptionsisotherme an PdCu(5%/1,25%) und PdSn (5%/1,25%),

Schlußfolgerung

Durch die Adsorptionsversuche lassen sich deutliche Unterschiede zwischen Katalysatoren detektieren. Als nächster Schritt soll die Korrelation mit TPD-Messungen zeigen, ob mit der Nitrit-Adsorption eine empfindliche alternative Methode zur Bestimmung z.B. der Dispersion zur Verfügung steht.

Literatur

- [1] Prübe, U; Hörold, S; Vorlop, K.-D.; Chem. Ing. Tech. 69 (1997) 100-103
- [2] Kümmel, R.; Adsorption aus wäßrigen Lösungen, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990



DE99G2131

Enzymatische Synthese enantiomerenreiner Substanzen in mikrostrukturierten Zweiphasensystemen

M. Boy, H. Voß

SFB Biokatalyse, Institut für Biotechnologie, TU Graz, Petersgasse 12, A-8010 Graz

Für die Synthese enantiomerenreiner Substanzen sind Biokatalysatoren aufgrund ihrer hohen Regio- und Enantioselektivität besonders effektiv. Diese besonderen Vorteile versucht man auch bei der Synthese enantiomerenreiner Substanzen in organischen Lösungsmitteln zu nutzen. Ein Problem bei der Verwendung organischer Lösungsmittel liegt in der vielfach unzureichenden Stabilität der Biokatalysatoren in diesen Medien. Die verschiedenen Lösungsansätze reichen von der Immobilisierung auf diversen Trägermaterialien über den Einschluß in Gelen bis zur Anwendung zweiphasiger wäßrig/organischer Systeme.

Ein neuer vielversprechender Ansatz besteht in der Immobilisierung in einem zweiphasigen System bestehend aus organischem Lösungsmittel und lyotroper Mesophase („Flüssigkristall“). Am Beispiel der (*S*)-Hydroxynitrilase-katalysierten Synthese von enantiomerenreinem (*S*)-Mandelsäurenitril wurde ein derartiges System untersucht. Durch die physikochemische Aufklärung der Kristallstruktur konnten Aussagen über die Beziehung zwischen Struktur und prozeßkinetischen Parametern wie Reaktions- und Stofftransportkonstanten gewonnen werden. Die außerordentlich hohe Aktivität und Stabilität des verwendeten Biokatalysators in der lyotropen Mesophase läßt sich durch deren hochgeordneten Aufbau mit hydrophoben und hydrophilen Bereichen erklären. Durch parallele reaktionstechnische Untersuchungen konnten die Prozeßparameter identifiziert werden, die die biokatalytische Stoffwandlung im Gesamtsystem maßgeblich beeinflussen. In verschiedenen, genau definierten Reaktionssystemen zunehmender Komplexität wurde der Einfluß dieser Parameter quantifiziert und schließlich in einem mathematischen Modell modelliert. Mit Hilfe des Modelles konnten weitere Verfahrensvarianten berechnet und optimiert werden, bei denen die besonderen Vorteile eines zweiphasigen Systems organisches Lösungsmittel/Flüssigkristall wie hohe Löslichkeit hydrophober Substanzen, extractive Betriebsweise und außerordentlich hohe Stabilität des Biokatalysators zum Tragen kommen. Diese Verfahrensvarianten wurden im Labormaßstab verifiziert und konventionellen Betriebsweisen zur (*S*)-Mandelsäurenitrilsynthese gegenübergestellt. Dabei erwies sich die Verwendung von flüssigkristallinen Zweiphasensystemen als realistische Alternative zu herkömmlichen Produktionsmethoden.

Reaktionstechnische Charakterisierung der dynamischen Racemattrennung in lyotropen Mesophasen

C. Bauer, M. Boy, U. Felfer, K. Faber, H. Voß

SFB Biokatalyse, Institut für Biotechnologie, TU Graz, Petersgasse 12, A-8010 Graz

Die Immobilisierung von Biokatalysatoren in lyotropen Mesophasen („Flüssigkristalle“) liefert vielfach eine höhere Aktivität und Stabilität als sie in einer reinen organischen Phase beobachtet werden kann. Ein derartiges System besteht aus einer festen lyotropen Mesophase mit darin immobilisiertem Enzym und einem organischen Überstand, über den hydrophobe Substrate und Produkte zu- und abgeführt werden können. Durch die zusätzliche Phase sind bei der Charakterisierung des Systemes neben den Reaktionsvorgängen noch zusätzlich Stofftransportvorgänge zu berücksichtigen.

Als Beispielreaktion wird die dynamische, Mandelatracemase- und Lipase-katalysierte Racemattrennung vorgestellt. Aus einer racemischen Mandelsäurelösung wird selektiv ein Enantiomer durch die Lipase entzogen und mit Vinylacetat zu Mandelsäureacetat umgesetzt. Die enthaltene Mandelatracemase stellt ständig ein Gleichgewicht zwischen beiden Mandelsäureenantiomeren her. Durch diese gleichzeitig ablaufenden Reaktionen kann die gesamte Mandelsäure zu Mandelsäureacetat umgesetzt werden. Durch eine rein lipasekatalysierten Reaktion würde nur ein Enantiomer umgesetzt, wogegen bei der hier vorgestellten Koppelung von zwei Reaktionen jedoch ein 100 %iger Mandelsäureumsatz und 100%ige Produktreinheit theoretisch möglich sind. Eine nachfolgende Reinigungsstufe entfällt und die Ausbeute verdoppelt sich. Bisherige Versuche zur dynamischen Racemattrennung in organischem Lösungsmittel waren mit diesem Enzymsystem nicht erfolgreich, da die eingesetzte Mandelatracemase keine Aktivität zeigte, obwohl sie nicht denaturiert wurde. In flüssigkristallinen Systemen kann jedoch eine ausgeprägte Aktivität beobachtet werden, die auf eine große Analogie zwischen Zellmembran und flüssigkristalliner Immobilisierungsmatrix zurückgeführt werden kann. Durch die Immobilisierung in einer „natürlichen“ Umgebung erhöht sich auch die Stabilität, wodurch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur möglich ist und damit eine Steigerung von Reaktions- und Stofftransportraten erreicht werden kann.

Die parallel ablaufenden Stofftransport- und biochemischen Stoffumwandlungsschritte wurden experimentell untersucht und ein mathematisches Prozeßmodell entwickelt, das eine Simulation dieser Vorgänge im technischen Maßstab zuläßt.

Dynamische Shift-Techniken zur in-situ-Charakterisierung von Biokatalysatoren

G. Müller, M. Boy, H. Voß

SFB Biokatalyse, Institut für Biotechnologie, TU Graz, Petersgasse 12, A-8020 Graz

Die Immobilisierung von Enzymen an feste Trägermaterialien stellt eine besonders effektive Variante der Enzymmodifizierung dar. Beim Einsatz von Biokatalysatoren in der industriellen Praxis ist das Langzeitverhalten unter den vorgesehenen Prozeßbedingungen von besonderer Bedeutung. Es sind verschiedene Formen der Änderung von Aktivität, Selektivität und Stabilität von Katalysatoren bekannt. Stand der Technik zur Bestimmung der operationellen Stabilität ist es, Biokatalysatoren in langwierigen (repeated-) batch-Experimenten zu untersuchen. Diese Stabilität wird maßgeblich von der Temperatur, dem pH-Wert und der Zusammensetzung des Mediums bestimmt.

Die zu entwickelnden Methoden ermöglichen es, diese Abhängigkeiten in kontinuierlichen Experimenten mit instationärer Prozeßführung innerhalb kürzester Zeit zu bestimmen. Die dabei gewonnenen Meßdaten werden auf Basis mathematischer Modelle hinsichtlich der Modellparameter ausgewertet. Mit den gewonnenen Parametern und dem ausgewählten Modell ist die Charakteristik des Biokatalysators dann einfach quantifizierbar.

Erste Untersuchungen zeigen die Anwendbarkeit dynamischer Shift-Techniken zur in-situ - Charakterisierung von Biokatalysatoren am Beispiel der Temperaturstabilität¹. Die vorgestellte Arbeit beschäftigt sich mit der Übertragung dieser Prinzipien auf den Einfluß des pH-Wertes, der eine wichtige Einflußgröße auf Reaktion und Katalysatorstabilität darstellt. In einem kontinuierlichen Versuch werden durch gezielte, einem zeitlichen Programm folgende Änderungen des pH-Wertes Ladungsänderungen des Enzyms- bzw. des Enzym-Träger-Komplexes induziert. Diese Ladungsänderungen beeinflussen die Aktivität und Stabilität. Als Systemantwort wird die Aktivität des Biokatalysators durchgehend verfolgt und auf der Grundlage von kinetischen Modellen des pH-Einflusses ausgewertet. Dieses Vorgehen wird am Beispiel einer immobilisierten Lipase demonstriert.

1. Boy, M., Dominik, A., Voß, H.: Eine Methode zur schnellen Bestimmung der Prozeßstabilität von Biokatalysatoren. Chemie-Ingenieur-Technik 10/97.

Zur thermischen Stabilität von MCM-41- und MCM-48-Materialien

Heico Koch^a, Uwe Böhmer^a, Andreas Klemt^b und Wladimir Reschetilowski^{b*}

^aKarl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., Theodor-Heuss-Allee 25,
D-60486 Frankfurt am Main

^bInstitut für Technische Chemie, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden

Zielsetzung

Im FCC-Verfahren (Fluid Catalytic Cracking), einem der verbreitetsten petrochemischen Verfahren für die vertiefte Erdölverarbeitung, finden Katalysatorkomponenten wie Zeolith Y (0,74 nm) und ZSM-5 (0,54 nm x 0,56 nm) Anwendung. Die neuen mesoporösen MCM-41- und MCM-48-Materialien mit Poreneingangsöffnungen von 2 bis über 10 nm erweitern die bisherige Palette von definierten Porengrößen in zeolithischen Festkörpersäuren und eröffnen daher interessante Perspektiven für eine tiefere Spaltung der schweren Ölfraktionen und -rückständen.

Die bisher erhaltenen Ergebnisse zeigten, daß MCM-41-Materialien als Reinkomponenten den Prozessbedingungen beim Spalten hochsiedender Kohlenwasserstoffe nicht standhalten, aber in Kompositsystemen eine verbesserte Stabilität aufweisen. Ziel dieser Arbeit ist es, systematische Untersuchungen im Hinblick auf prozessbedingte Forderungen hinsichtlich der thermischen und hydrothermalen Stabilität >800 °C von mesoporösen MCM-41- und MCM-48-Aktivkomponenten sowie ihren praktischen Einsatz durchzuführen.

Methoden und Resultate

Die thermische Stabilität wurde mittels der Differenz-Thermoanalyse (DTA) für verschiedene MCM-41- und MCM-48-Materialien untersucht. Als Stabilitätskriterium wurde die Temperatur verwendet, bei welcher eine irreversible Strukturschädigung beginnt, gefolgt von einem kompletten Strukturzusammenbruch. Außerdem wurden Untersuchungen zur thermischen Langzeitstabilität katalytisch relevanter Materialien in der H-Form durch Glühen im Ofen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die daran anschließenden Charakterisierungen durch Sorptionsmessungen zur Oberflächenbestimmung und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen liefern weitere Aussagen über Materialveränderungen und deren Stabilität.

Ergebnis

Die verwendeten MCM-41- und MCM-48-Materialien erweisen sich bei DTA-Messungen alle als thermisch stabil bis über 950 °C. Vertiefte Untersuchungen zur thermischen Dauerstabilität zeigen jedoch, daß alle Materialien nach einer Konditionierung bei 950 °C für 3 h eine sehr starke Oberflächenverminderung aufweisen, die mit einer irreversiblen Strukturschädigung einhergeht. Dieses Verhalten ist auch in REM-Aufnahmen in Form von Sinterungen zu erkennen. Behandlungen bei mildereren Temperaturen (850/800 °C) führen zu geringen Oberflächenverlusten der MCM-41- und MCM-48-Materialien, was sich auch darin manifestiert, daß in REM-Aufnahmen keine Hinweise mehr auf Sinterungsprozesse sichtbar sind. Nach einer Calcination bei 800 °C im Verlaufe von 3 h verfügen die Materialien über eine hohe thermische Dauerstabilität, wodurch ihr Einsatz im FCC-Katalysator unter diesem Aspekt durchaus möglich erscheint. Durch cyclisches katalytisches Testen mit angeschlossener Regenerationsphase wird eine konstante katalytische Aktivität gefunden, was die beobachtete thermische Stabilität bestätigt.

Heterogen katalysierte Baeyer-Villiger-Oxidation von Cyclopentanon mit wäßrigem Wasserstoffperoxid

J. Fischer und W. F. Hölderich

Lehrstuhl für Technische Chemie und Heterogene Katalyse, Worringerweg 1, 52074 Aachen

Zielsetzung

Die oxidative Umwandlung von Ketonen in Ester bzw. bei cyclischen Ketonen zu Lactonen wurde erstmals 1899 von A. Baeyer und V. Villiger beschrieben^[1].

Traditionelle Oxidationsmittel sind Persäuren, speziell Peressigsäure und m-Chlorperbenzoesäure^[2,3]. Zu ihrer Herstellung muß jedoch, um ausreichende Reaktivität zu erzielen, 90%iges Wasserstoffperoxid eingesetzt werden, welches in Transport und Handhabung gefährlich und daher nicht mehr kommerziell erhältlich ist.

Da bekannt ist, daß verdünntes Wasserstoffperoxid durch Aktivierung mit stark polarisierenden Substanzen als Reagens verwendet werden kann, stellten wir uns die Aufgabe, Heterogenkatalysatoren wie kommerzielle Ionentauscher unter Verwendung von wäßrigem 30%igen Wasserstoffperoxid in der Baeyer-Villiger-Oxidation einzusetzen.

Methoden und Resultate

Als Testreaktion wurde die Oxidation von Cyclopentanon zu δ -Valerolacton gewählt. Als Katalysator diente Amberlyst[®] (Firma Rohm and Haas) auf Basis von Polystyrol-Divinylbenzol mit Sulfonsäuregruppen.

Weiterhin wurden verschiedene saure Zeolithe sowie Nafion in einer Silicamatrix als Katalysatoren eingesetzt.

Die Reaktion wurde unter Variation verschiedener Parameter genauer untersucht und über HPLC analysiert.

Ergebnis

Die eingesetzten Katalysatoren werden verglichen und der als bester Katalysator aus dem Vergleich hervorgehende Amberlyst 15[®] genauer untersucht. Es zeigt sich, daß ein Optimum der Temperatur bei 60-70°C liegt. Überraschend ist die beobachtete Steigerung der Selektivität zu δ -Valerolacton bei Erhöhung der H₂O₂-Überschusses. Dies kann auf eine der Reaktion vorausgehende Bildung von Persulfonsäuregruppen zurückzuführen sein, wie sie auch von Pande et al.^[4] postuliert wird und die erst bei ausreichender Wasserstoffperoxidmenge eintritt.

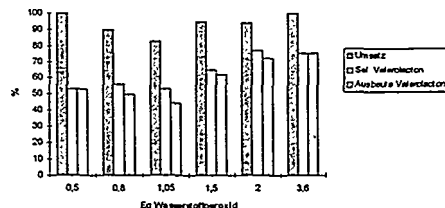


Abb. 1 Einfluß des eingesetzten Überschusses an H₂O₂ auf Umsatz und Selektivität der Reaktion, 87mmol CPNON/g Amberlyst 15, 70°C, Werte nach 6 Stunden

Literatur:

- [1] A. Baeyer, V. Villiger, *Ber.* 1899, 32, 3619.
- [2] G. R. Krow, *Org. Reactions*, 1993, 43, 251.
- [3] W. von E. Doering, L. Speers, *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 5515.
- [4] C. S. Pande, N. Jain, *Synth. Commun.* 1989, 19(7-8), 1271-9.

New Precious Metal Catalysts for the Production of Transportation Fuels with Low Sulphur Tolerance and Aromatics

Marius Vaarkamp, Willem Dijkstra, Bennie H. Reesink, and Peter H. Berben

Engelhard De Meern B.V., P.O. Box 19, 3454 ZG De Meern, The Netherlands
Phone: +(31) 30 666 9380, FAX: +(31) 30 666 9369

Introduction

The requirements that public bodies impose on the composition of transportation fuels (petrol and diesel) have become more stringent in the past decades and are expected to become even tighter in the forthcoming years. Until recently, oil refineries have been able to meet the more stringent requirements by adapting the operating conditions of existing HDS units. For the now scheduled reductions in aromatics and sulphur content significant new HDS and aromatics hydrogenation (HDA) capacity needs to be installed.

Possible routes to arrive at the desired low aromatics and sulphur content are: 1) use of conventional CoMo, NiMo and/or NiW catalysts at high temperature and high pressure, 2) ultra deep desulphurization, followed by hydrogenation with a Ni catalyst at low temperature and pressure, 3) a two stage process that reduces the sulphur content of the feed to less than ca 500 ppm in the first stage and in which the second stage uses a sulphur tolerant noble metal catalyst operating at low temperature and pressure. There is extensive commercial experience with the use of CoMo, NiMo and NiW based hydrodesulphurization and hydrogenation catalysts. Hydrogenation of low sulphur aromatic streams with Ni catalysts is a routine operation in the (petro)chemical industry. In contrast, commercial experience with sulphur tolerant noble metal catalysts is limited [3, 4].

A large body of open and patent literature reports that noble metals on acidic supports are not completely poisoned by sulphur, i.e. they retain a significant amount of their initial hydrogenation activity in the presence of sulphur [1-7]. Investigated supports include chlorided alumina [1], zeolite Y [2], zeolite beta [6], borosilicate [3] and MCM type materials [7]. Most of the work was carried out using platinum catalysts, but the beneficial effect of alloying platinum and palladium as reported by Kovach and Gilson et al. [1] is well known, and was repeatedly demonstrated [2].

This contribution reports characterisation and performance data of sulphur tolerant hydrogenation catalyst comprising noble metals on amorphous supports. It will be shown that the generally accepted view that noble metals on acidic molecular sieves are sulphur tolerant in hydrogenation reactions is also applicable to acidic silica-alumina.

Experimental

A series of powder catalysts was prepared by incipient wetness impregnation of amorphous supports (Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, and MgO) with an aqueous solution of chloroplatinic acid and disodium palladium chloride. All catalysts were reduced at 400°C for 1 h prior to further experiments. Catalysts with silica-alumina extrudates and silica-alumina sol-gel spheres as supports were prepared according to the same method as the powder catalysts.

The hydrogenation and hydrodesulphurization activity of the powder catalysts was measured in a microreactor at 30 bar and LHSV 35 h^{-1} between 180 and 275°C with a model feedstock consisting of 10 wt% tetralin and 90 wt% n-decane to which dibenzothiophene (DBT) was added in an amount that equals a sulphur content of 30 ppm by weight. Both feedstock and products were analysed with a GC equipped with a FID and chemiluminescence detector.

Aromatics hydrogenation activity of the formed catalysts was measured with a commercial feedstock containing 80% aromatics and 20% olefins with a boiling point above 130°C , sulphur content was 30 ppm. This feed was diluted in a 1 to 9 ratio with paraffins to limit the adiabatic temperature increase in the reactor. Aromatics conversion was measured with UV/VIS spectroscopy. Hydrogen pressure was 30 bar and LHSV was 5 h^{-1} .

Results and Discussion

The Al_2O_3 , SiO_2 , and MgO supported catalysts exhibited less than 10 % tetralin conversion up to 275°C . In contrast the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported catalyst converted more than 90% of the tetralin at 275°C . The catalysts with a low tetralin hydrogenation activity also had a low activity for hydrodesulphurization of DBT, suggesting that hydrogenation of the aromatic ring(s) in DBT is a step in the desulphurization of DBT.

The dispersion of the SiO_2 , Al_2O_3 , and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts was the same (Table 1), i.e. it is safe to assume that the geometry of the metal particles is the same. It is therefore inferred that the higher activity of the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst is not due to a geometry effect.

In temperature programmed desorption of ammonia experiments all catalysts showed a desorption maximum between 100 and 150°C . Al_2O_3 and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed additional desorption above 200°C . Furthermore, Al_2O_3 and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed a higher total amount of desorbed NH_3 per gram, i.e. Al_2O_3 and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ possess more acidic sites than MgO or

Table 1 Properties and activity at 250°C of PdPt catalysts (3 to 1 weight ratio).

Support	loading (wt%)	CO (Nm/g)	CO/M	X_{DBT} (%)	X_{tetralin} (%)	$\text{TOF}_{\text{tetralin}}$ (s^{-1})
Al_2O_3	1.2	0.88	0.39	65.9	4.7	9
SiO_2	1.2	0.84	0.36	30.5	1.6	10
MgO	1.2	0.28	0.13	33.5	1.3	7
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.6	1.72	0.26	100.0	62.4	108
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.2	0.96	0.43	100.0	80.3	268
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.6	0.52	0.46	100.0	41.0	223

SiO₂. The high temperature NH₃ desorption of Al₂O₃ occurred around 240°C, while this occurred around 350°C for SiO₂-Al₂O₃. Moreover the total number of acidic sites on SiO₂-Al₂O₃ is higher than on SiO₂. This suggests that there is a relation between support acidity and sulphur tolerance in hydrogenation reactions.

Another interesting series of experiments was done by varying the metal loading on the SiO₂-Al₂O₃ support between 0.6 and 3.6 wt%, which resulted in a change in metal surface area by a factor 3.3. It is important to realise that this means that for the catalyst with the highest metal loading the metal surface area was highest, but the dispersion was lowest. Examination of the TurnOver Frequency (TOF) of tetralin molecules in Table 1 reveals that an increase in CO/M ratio from 0.26 to 0.43 (65%) brought about an increase in TOF from 108 to 268 s⁻¹ (150%), a further increase in CO/M ratio to 0.46 lowered the TOF to 223 s⁻¹ (16%). This contrasts with the general belief that hydrogenation is a structure insensitive reaction [8]. Hence, the observed change in TOF with dispersion described above indicates that either the general view of structure insensitivity is not true for hydrogenation in the presence of sulphur, or that the extent to which the support influences the noble metal particles, which depends on the metal dispersion, has a direct effect on their sulphur tolerance.

Both the PdPt/silica-alumina extrudates and the PdPt/silica-alumina spheres showed good activity in the hydrosulphurization of the industrial feedstock. At 150°C a conversion of more than 95% was reached with both catalysts. In the aromatics hydrogenation the spheres were about 50°C more active than the extrudates. Part of this difference was attributed to the need for a binder to prepare the extrudates. Over 95% of the aromatics were hydrogenated at 210°C when the PdPt/silica-alumina spheres were used.

Conclusion

It was shown that noble metal on acidic silica-alumina catalysts have a high sulphur tolerance, provided that the metals are highly dispersed. The results are in agreement with the well known sulphur tolerance of noble metals on acidic molecular sieves.

For large scale application the use of pure silica-alumina spheres instead of silica-alumina extrudates brings about a higher activity.

Literature

1. S. M. Kovack and G.D. Wilson, US Patent 3943053 to Ashland Oil (1976).
2. H. Yasuda and Y. Yoshimura, Catal. Lett. 6 (1997) 4643.
3. B.H. Cooper, A. Stanislaus, and P.N. Hannerup, Hydrocarbon Processing, (1993) 83.
4. P.T. Vasudevan and J.L.G. Fierro, Catal. Rev. Sci. Eng. 38 (1996) 161.
5. F.T. Clark, S.G. Kuker, and P.D. Hopkins, US Patent 5271828 to Amoco (1993).
6. S.G. Kuker, F.T. Clark, and P.D. Hopkins, World Patent 19429 to Amoco (1994).
7. M.R. Apelian et al., World Patent 9301884 to Mobil (1993).
8. M. Che and C.O. Bennett, Adv. Catal. 36 (1989) 118.

Esterification of Dicyclopentadiene with Carboxylic Acids Catalyzed by Nafion/Silica Composites

A. Heidekum, W.F. Hölderich, RWTH Aachen

The esterification of cyclic olefins with carboxylic acids, such as simply available dicyclopentadiene or naturally occurring terpenes, provides compounds of industrial value [1]. For instance, the esterification of dicyclopentadiene with acetic acid leads to a starting material for the flavor & fragrance industry, as well as the resulting alcohols in consecutive hydrolysis [2]. By using unsaturated carboxylic acid as nucleophiles, the resulting esters are useful compounds in the manufacture of binders for polymer concrete [3].

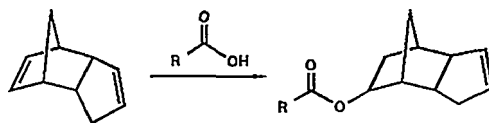


figure 1: esterification of dicyclopentadiene with carboxylic acids

The homogeneously catalyzed esterification is well known [4]. Several traditional catalysts as BF_3 render the desired compounds in remarkable amounts [5]. However, toxicity and difficult separation procedures of the catalysts are well known disadvantages of the homogeneously catalyzed reaction in industrial applications. Up to now several heterogeneous catalysts have been found, which show a good performance in this reaction [6]. Still, in order to realize high yields less favorable conditions are necessary, such as very high carboxylic acid olefin ratio or very high catalyst loading [7]. Unfortunately, raising the reaction temperature to enhance the reaction rate causes a decrease in selectivity.

Now, we have studied Nafion/silica composite catalysts in this reaction because former experiments showed us that this material is much more active than the original pure acidic ion-exchange resin Nafion NR 50 [8-10]. This is due to a higher surface area of the composite, which leads to a much improved accessibility of the acid sites on the catalyst [11].

We compared a 13 wt% Nafion containing composite catalyst with Amberlyst 15, a well known ion-exchange resin, which achieves remarkable results in several acid catalyzed reactions [12].

However, in this reaction the Nafion/silica composite catalyst is much superior to the Amberlyst resin. Diagram 1 shows the esterification of different saturated carboxylic acids with dicyclopentadiene. In all depicted experiments the carboxylic acid/dicyclopentadiene molar ratio is about 4 and the amount of catalyst is 10% by weight of dicyclopentadiene. The difference in

activity between the Nafion/silica composite to the Amberlyst is distinctly revealed by longer chain-length of the carboxylic acid.

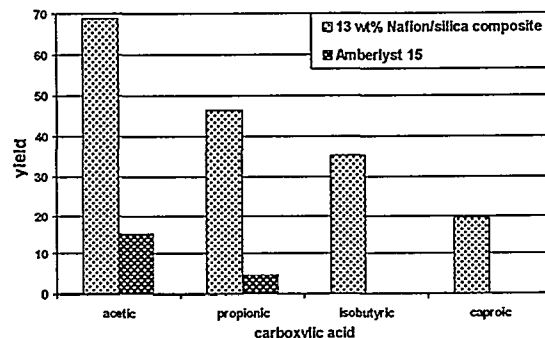


diagram 1: esterification of dicyclopentadiene with different carboxylic acids over 13 wt% Nafion/silica composite and Amberlyst 15

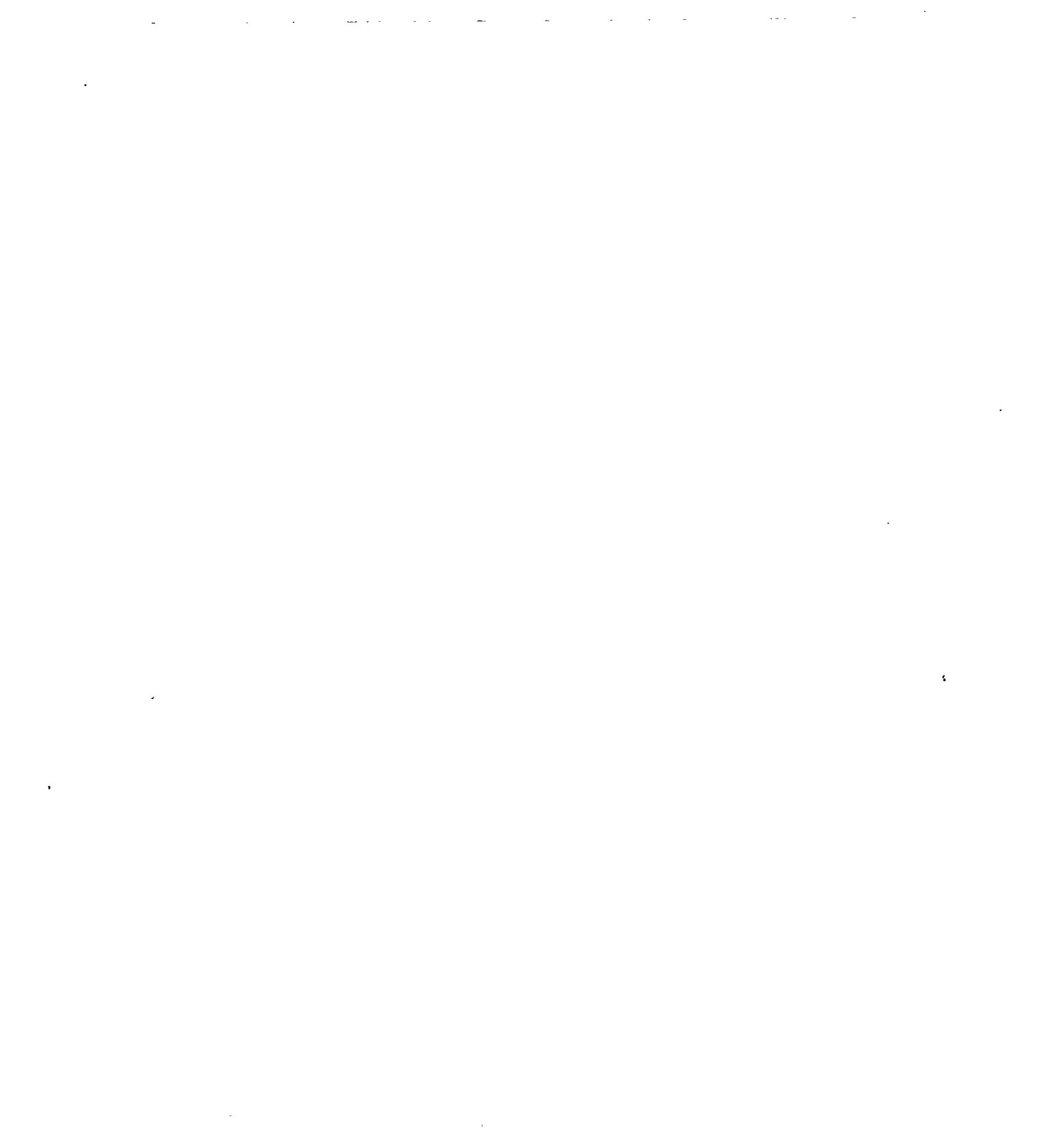
The same pattern is observed by using unsaturated acid as nucleophiles. With acrylic acid under the same reaction conditions as mentioned above about 86% of the esterified product is obtained over the composite catalyst, whereas by using Amberlyst 15 only 25% of the desired product is achieved. At lower reaction temperatures the difference in activity is getting even higher. Taking into account that the ion-exchange capacity of the Amberlyst 15 is more than 40 times higher than that of the Nafion/silica composite resin, the difference in activity in this reaction is tremendous.

Furthermore, we will report about experiments under different reaction conditions, in order to show that a high excess of the carboxylic acid is not indispensable for both excellent conversion and selectivity. A comparison of the catalytic performance of zeolitic materials will be given, too.

References

- [1] A. Riondel, EP 759423, 26 Feb. 1997 (Elf Atochem).
- [2] F. Gude and H. Bellut, DE 3723891, 18 Jul. 1987, (Huels AG).
- [3] Sandoz-Patent-GmbH, DE 3822203, 01 Jul. 1988.
- [4] H.A. Bruson and T.W. Riener, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, (1945), 723.
- [5] L. Schuster, T. Dockner and E. Ambach, DE 4136660, 13 May 1993 (BASF AG).
- [6] W. H. Kleine, DE 3619797, 17 Dec. 1987, (Huels AG).
- [7] J.-M. Ndong Mebah, J.-L. Mielosynski and D. Paquer, *New J. Chem.*, **17**, (1993), 835.
- [8] Q. Sun, M.A. Harmer and W.E. Farneth, *J. Catal.*, **164**, (1996), 62.
- [9] A. Heidekum, M. A. Harmer and W. F. Hölderich, *Catal. Lett.*, **47**, (1997), 243.
- [10] A. Heidekum, M. A. Harmer and W. F. Hölderich, *J. Catal.*, in Press.
- [11] M. A. Harmer, W. E. Farneth and Q. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, (1996), 7708.
- [12] A. Chakrabarti and M. M. Sharma, *React. Polym.*, **20**, (1993), 1.

Fachtreffen Membrantechnik



Membranverfahren: Prozesse ohne wirtschaftliche Relevanz oder zukunftsweisende Technologie?

H. Strathmann, University of Twente, Faculty of Chemical Technology, NL-7500 AE Enschede

Einleitung

Als vor ca. 40 Jahren die ersten synthetischen Membranen für Anwendungen in der Wasseraufbereitung und für Stofftrennaufgaben in der chemischen Industrie verfügbar wurden, waren die Erwartungen bezüglich ihrer technischen und wirtschaftlichen Relevanz sehr hoch [1]. Tatsächlich waren diese Erwartungen auch nicht unbegründet, konnten Membranen in ihren Eigenschaften doch verschiedenen Stofftrennproblemen optimal angepaßt werden. Außerdem waren Membranprozesse häufig energetisch effizienter als konventionelle konkurrierende Verfahren. Es wurde eine Vielzahl interessanter möglicher Anwendungen identifiziert und ein schnell wachsender Markt vorausgesagt, der bei der Jahrhundertwende viele Milliarden \$ US p.a. betragen sollte. Bisher ist die kommerzielle Nutzung von Membranen und Membranprozessen allerdings erheblich hinter den hochgesteckten Erwartungen zurückgeblieben. In einigen Anwendungen, wie z.B. in der Hämodialyse oder auch in der Meer- und Brackwasserentsalzung spielen Membranen heute eine ganz erhebliche Rolle [2]. Sie sind teilweise Schlüsselkomponenten, die nur sehr schwer durch konventionelle Verfahren zu ersetzen sind, wie z.B. bei künstlichen Organen oder auch bei der Reinstwasserherstellung. Auf anderen Gebieten, wie z.B. in der Biotechnologie, der Lebensmittel- und Getränkeindustrie haben sich die hohen Erwartungen bezüglich der kommerziellen Nutzung von Membranen und Membranprozessen bei weitem nicht erfüllt, und die anfängliche Euphorie ist einer realistischeren Einschätzung gewichen [3].

In dem vorliegende Referat wird eine kurze Analyse der technischen und wirtschaftlichen Bedeutung der Membranverfahren gegeben. Es werden einige technische und wirtschaftliche Aspekte aufgezeigt, die ganz erheblich zum Erfolg bzw. Mißerfolg der Membranen bzw. Membranprozesse beigetragen haben. Ausgewählte, auf dem Membransektor erfolgreiche Firmen werden bezüglich ihrer Struktur und Marktstrategie untersucht. Schließlich werden einige neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Membranen und ihrer Nutzung aufgezeigt.

Derzeitiger Stand der Membrantechnik

Membranen und Membranprozesse werden heute hauptsächlich in 4 Gebieten eingesetzt:

- Trennung von molekularen Gemischen, z.B. in der Umkehrosmose, der Ultra- und Mikrofiltration oder Dialyse- und Elektrodialyse, Gastrennung und Pervaporation.
- Kontrollierte Abgabe von Wirkstoffen, z.B. in der Chemotherapie bei Langzeitbehandlungen von Patienten, oder bei der Ausbringung von Pestiziden oder Feromonen.
- Membranreaktoren und künstliche Organe, z.B. bei chemischen Reaktionen und zur Immunoisolation von Säugerzellen zur in Vivo Produktion von körpereigenen Stoffen.
- Systeme zur Energiespeicherung und Umwandlung wie Batterien und Brennstoffzellen.

Bei den hier dargestellten Nutzungen von Membranen wird eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen und Materialien eingesetzt wie z.B.:

- Homogene, dichte Polymer- oder Metallfilme (mit Anwendungen in der Gastrennung)
- Poröse symmetrische oder asymmetrische Polymer- oder Keramikstrukturen (mit Anwendungen in der Ultra- und Mikrofiltration)
- Poröse Filme mit selektiver Schicht an der Oberfläche (mit Anwendungen in der Umkehrosmose und Gastrennung)
- Trägergestützte oder emulgierte Flüssigkeitsmembranen (mit Anwendung im trägergebundenen Stofftransport)
- Ionenaustauscher Membranen (Anwendungen in der Elektrodialyse und in Energiespeichern)

Die Effizienz von Membranen in vorgegebenen Anwendungen wird nicht allein durch Membraneigenschaften bestimmt, sondern ist auch sehr wesentlich von dem System abhängig, in dem die Membran integriert ist, d.h. von dem Membranmodul. Die heute gebräuchlichen

Modultypen unterscheiden sich ganz wesentlich in ihrem Aufbau, in ihren hydrodynamischen Eigenschaften und vor allem in ihren Kosten. Die heute gebräuchlichsten Modultypen sind:

- Plissierte Filterkerze (mit Anwendungen in der Mikrofiltration)
- Rohrmodule (mit Anwendungen in der Ultra- und Mikrofiltration sowie Umkehrosmose)
- Plattenfiltermodul (mit Anwendungen in praktisch allen Membranprozessen)
- Spiralwickelmodul (mit Anwendungen in der Umkehrosmose, der Ultrafiltration, der Gastrennung und Pervaporation)
- Kapillarrohrmodul (mit Anwendungen in der Ultra- und Mikrofiltration sowie Dialyse)
- Hohlfasernmodul (mit Anwendungen in der Umkehrosmose und der Gastrennung)

Die wichtigsten Eigenschaften, denen alle Module genügen müssen, sind eine gute Kontrolle der Konzentrationspolarisation, hohe Packungsdichte, geringe hydrodynamische Druckverluste und geringe Herstellungskosten.

Der Membranmarkt und seine Struktur

Der Membranmarkt ist extrem heterogen und besteht aus einer Vielzahl von verschiedenen Produkten und Prozessen und peripherer Komponenten. Manche Marktsegmente sind sehr groß und kostensensitiv wie z.B. die Hämodialyse. Andere Marktsegmente speziell in der Biotechnologie oder Diagnostik sind relativ klein. Sie erfordern Spezialprodukte und die Membrankosten sind weniger relevant. In den folgenden Tabellen I und II ist der Jahresumsatz an Membranen bzw. Membranmodulen in den verschiedenen Prozessen und auch verschiedenen Anwendungen für 1995 und geschätzt für 2000 zusammengestellt.

Tab. 1 Jahresumsatz von Membranen und Modulen in verschiedenen Prozessen

Membranprozesse	Umsatz 1996 [mio US\$]	Umsatz 2000 [mio US\$]	Zuwachs [% p.a.]
Dialyse	1300	2100	10
Mikrofiltration	600	960	10
Ultrafiltration	350	560	10
Umkehrosmose	250	450	12
Gasaustausch	160	260	10
Gastrennung	120	240	15
Elektrodialyse	80	130	10
Pervaporation	>5	>10	?
andere Membranprozesse	75	100	10
	Σ 2,940	Σ 4,810	>10

Tab. 2 Jahresumsatz von Membranen und Modulen in verschiedenen Anwendungen

Anwendung	Umsatz 1996 [mio US \$]	Umsatz 2000 [mio US \$]	Zuwachs [% p.a.]	überwiegend genutzte Membranprozesse
Hämodialyse, Hämofiltration	1 400	2 250	10	Dialyse, Ultrafiltration
Blutoxygenatoren	160	260	10	Gasaustausch
Wasserentsalzung	250	430	12	Umkehrosmose
Industriewasseraufbereitung	250	400	10	Mikro-, Ultrafiltration
Biotechnologie, Pharmaindustrie	150	250	10	Mikro-, Ultrafiltration
Nahrungsmittel-, Getränkeindustrie	150	250	10	Mikro-, Ultrafiltration
Oberflächenwasserreinigung	100	160	10	Mikro-, Ultrafiltration
chemische Industrie	160	300	12	Gastrennung, Elektrolyse
Diagnostik, analytische Anwendungen	90	130	10	Mikro-, Ultrafiltration
andere Anwendungen	230	380	10	
	Σ 2,940	Σ 4,810	>10	

Die Membranindustrie, ihre Struktur und Marktstrategie

Um Membranen und Membranprozesse erfolgreich in einer bestimmten Anwendung nutzen zu können, bedarf es weitaus mehr als eine geeignete Membran. Bestimmte periphere Komponenten, wie z.B. Hochdruck- oder Vakuumpumpen und Steuer- und Regeleinheiten sind

oft ebenso wichtig wie die Membran selbst. Aber auch Anwendungs-know-how ist oft entscheidend für den Erfolg oder Mißerfolg eines Membranverfahrens.

Sehr wichtig für die Membranindustrie ist auch die Wertschöpfung bei der Nutzung eines Verfahrens und diese liegt häufig nicht bei der Membran, sondern in dem Gesamtsystem oder aber bei den Produkten, die mit dem Verfahren geschaffen werden wie die folgende Zusammenstellung ausgewählter Anwendungen zeigt.

Tab. 3 Wertschöpfung in verschiedenen Membrananwendungen

Anwendung	Wertschöpfung oder Produktkosten			
	Membran	Modul	System	Produkt
Hämodialyse	sehr niedrig	sehr niedrig	hoch	sehr hoch
Meer- und Brackwasserentsalzung	niedrig	mittelmäßig	mittelmäßig	hoch
Reinstwasserproduktion	niedrig	niedrig	hoch	hoch
Aufbereitung von Bioprodukten	mittelmäßig	hoch	mittelmäßig	sehr hoch
Therapeutische Systeme	mittelmäßig		sehr hoch	sehr hoch
Chlor-alkalielektrolyse	sehr hoch	mittelmäßig	mittelmäßig	niedrig
Anreicherung	mittelmäßig	mittelmäßig	mittelmäßig	niedrig
Erdgasaufbereitung	mittelmäßig	mittelmäßig	hoch	niedrig
Sensoren	sehr niedrig		sehr hoch	

Neuere Entwicklungen in der Membrantechnologie

Sowohl bei der Entwicklung neuer Membranen und Membranprozesse als auch bei der Anwendung von Membranen hat es in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gegeben. Viele der heute in der Umkehrosmose und Ultra- und Mikrofiltration genutzten Membranen sind in ihren Eigenschaften nicht nur wesentlich besser sondern auch preiswerter geworden. Aber auch ganz neue Entwicklungen, wie z.B. die sog. Affinitätsmembranen oder Strukturen mit festen oder flüssigen stoffspezifischen Trägersubstanzen für den selektiven Transport bestimmter Komponenten haben zu vielen neuen Nutzungsmöglichkeiten der Membrantechnik geführt. Diese Tendenz scheint sich auch in der Zukunft mit der Entwicklung von neuen Membranen, deren Transporteigenschaften durch bestimmte Liganden oder ein elektrisches Feld gesteuert werden, fortzusetzen.

Aber auch bei der Anwendung der etablierten Membranprozesse zeichnen sich neue Entwicklungen ab. Hier ist besonders die Integration eines Membranverfahrens in einen Gesamtprozess und die Kombination verschiedener Membranprozesse miteinander oder mit konventionellen Verfahren zu Hybridprozessen, die mehr und mehr an Bedeutung gewinnen und ganz neue Anwendungen erschließen von Bedeutung. Auch die sog. Membranreaktoren finden heute zunehmend Eingang in der chemischen und biochemischen Industrie und werden als künstliche Organe in der Medizintechnik eingesetzt.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit einem Jahresumsatz an Membranprodukten in 1996 von mehr als US \$ 3 Milliarden und einer mittleren jährlichen Zuwachsrate von 10 bis 12 % hat die Membranindustrie heute schon eine erhebliche wirtschaftliche und technische Bedeutung, die sich bei der Fülle bereits realisierter und potentieller zukünftiger Anwendungen sicher weiter erhöhen wird. Membranforschung ist daher inzwischen weit mehr als nur eine zwar interessante, aber rein akademische Tätigkeit.

Literatur

1. Lonsdale, H.K., J. Membrane Sci. 10, 81-181 (1982)
2. Ho, W.S., Sirkar, K.K. (Eds.), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York (1992)
3. Baker, R.W., Cussler, E.L., Eykamp, W., Koros, W.J., Riley, R.L., Strathmann, H., *Membrane Separation Systems* Noyes Data Corp. Park Ridge, NJ (1990)

Pervaporation

Membraneigenschaften, Charakterisierung, Simulation

Hartmut E. A. Brüscke
Sulzer Chemtech GmbH Membrantechnik
Neunkirchen-Heinitz

In den letzten 10 Jahren haben die Verfahren der Pervaporation und Dampfpermeation ihren Eingang in die industrielle Anwendung gefunden und sich für eine Reihe von Trennproblemen zu einem gewissen Stand der Technik entwickelt. Hierzu gehören allgemein die Entwässerung von organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen, insbesondere solcher Gemische, die Azeotrope bilden, die Spaltung solcher Azeotrope, die Abtrennung flüchtiger Organika aus Gasströmen und wäßrigen Gemischen, und schließlich in einzelnen Anwendungen auch die Trennung rein organischer azeotroper Mischungen. In Sonderfällen wird die zu entfernende Komponente laufend nachgebildet, etwa bei der Kopplung von Pervaporationsverfahren mit Reaktionen wie Veresterungen oder Umesterungen.

Entsprechend diesen Anwendungen stehen heute hydrophile Membranen zur Verfügung, die bevorzugt Wasser permeieren, sowie organophile Membranen, die flüchtige Organika durchlassen. Membranen zur Trennung organisch-organischer Gemische lassen sich weniger einfach in diese Gruppierungen einordnen. Von ihrem Aufbau und den ihnen wirksamen funktionellen Gruppen sind sie aber eher den hydrophilen Membranen zuzurechnen.

Von den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Membranen sind bis jetzt nur wenige bis zu einer industriellen Anwendung gelangt. Bei diesen handelt es sich durchweg um Komposit-Membranen. In ihnen ist eine möglichst dünne Schicht eines speziellen Polymers für die eigentliche Trennung verantwortlich. Für die möglichst rasche Abführung des Permeates und die notwendige mechanische Stabilität der Membran sorgen Schichten aus anderen Materialien, die ihrerseits zu dem Trennschritt gar nicht oder nur in untergeordnetem Maße beitragen. Durch diese Kombination und Trennung der verschiedenen Funktion widerstehen solche Membranen eher den doch recht aggressiven Bedingungen der Pervaporation bezüglich Temperatur und chemischem Angriff.

In neuerer Zeit wurden auch anorganische Membranen für Pervaporationsverfahren beschrieben. Bei ihnen handelt es sich um Schichten aus Zeolithen, die auf poröse metallische oder keramische Grundkörper aufgebracht werden. Die hohe chemische und thermische Beständigkeit dieser Zeolith-Membranen und die beobachteten guten Selektivitäten und Flüsse lassen einen gegenüber Polymermembranen erweiterten Anwendungsbereich erwarten, auch bezüglich neuer Trennungen.

Der Stofftransport durch Pervaporationsmembranen wird formal durch Lösungs-Diffusionsmodelle beschrieben. Die zur Beschreibung erforderlichen Werte der Löslichkeiten und die Diffusionskonstanten aus Gemischen sind allerdings nur mit erheblichem Aufwand experimentell zu bestimmen. Für praktische Anwendungen kann es daher günstiger sein, experimentell gemessenen Flüsse und Selektivitäten durch angepaßte Gleichungssysteme zu beschreiben, die nicht mehr auf ein Stofftransportmodell zurückzuführen sind.

Pervaporationsverfahren unterscheiden sich von anderen Membranprozessen dadurch, daß mit dem Transport von Materie auch ein solcher von Energie durch die Membran verbunden ist. Die Enthalpie für den Phasenübergang flüssig – dampfförmig beim Durchgang durch die Membran muß aufgebracht werden, gewöhnlich wird die benötigte Verdampfungswärme der fühlbaren Wärme des flüssigen Zulaufs entzogen. Die treibende Kraft für den Stofftransport ändert sich längs der Membran somit in Abhängigkeit von zwei Einflußgrößen auch dann, wenn Änderungen der permeatseitigen Bedingungen unberücksichtigt bleiben können.

Es wird ein Überblick über die wichtigsten Pervaporationsmembranen, ihre Eigenschaften und Anwendungen gegeben.

Elektromembranverfahren

F.-F. Kuppinger¹, W. Neubrand, S. Thate, G. Eigenberger

Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik

Böblinger Str. 72, 70199 Stuttgart

¹Hüls Infracor GmbH, 45764 Marl

Elektromembranverfahren beruhen auf dem selektiven Ionentransport durch Kat- und Anionentauschermembranen. Im bekanntesten Verfahren, der Elektrodialyse, sind diese Membranen alternierend in einem elektrischen Feld angeordnet. Die Konzentration eines Elektrolyten wird dadurch in einem Teilstrom verringert, während als zweiter Teilstrom ein Konzentrat anfällt (Abb. 1).

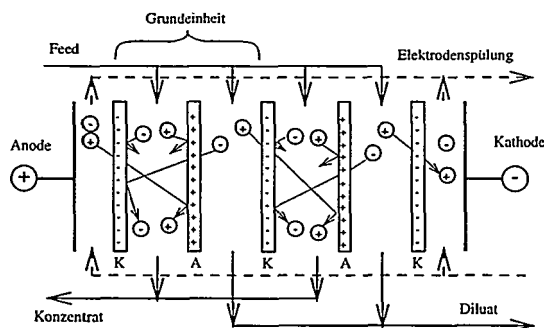


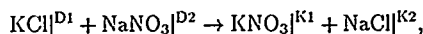
Abbildung 1: Verfahrensschema der Elektrodialyse.

Die bedeutendste Anwendung der Elektrodialyse ist die Entsalzung von Brackwasser zur Produktion von Trinkwasser [5]. In Japan wird diese Technologie auch zur Gewinnung von Salz aus Meerwasser genutzt. Hierbei werden sog. monoselektive Membranen eingesetzt, die selektiv einwertige Ionen passieren lassen.

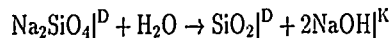
Die Elektrodialyse hat aber auch ein weites Anwendungsspektrum im Bereich der Chemischen und Pharmazeutischen Industrie, der Lebensmitteltechnologie und der Biotechnologie [1, 5] zur Entfernung ionogener Komponenten. Einsatzbereiche sind die Abtrennung von Wertprodukten, das Recycling von ionischen Katalysatoren oder die Entfernung von Nebenprodukten als Reinigungsschritt.

Die Elektrodialyse kann jedoch nicht nur zur Stofftrennung sondern auch als Reaktor eingesetzt werden. Beispiele hierzu sind:

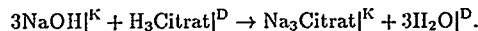
- Elektromethathesen z.B. die Produktion von KNO_3 und NaCl aus KCl und NaNO_3 in einem System mit 4 Kreisläufen nach



- Verschiebung von Gleichgewichten z.B. zur Gewinnung von SiO_2 aus Na_2SiO_4 :



- oder die gezielte Substitution einzelner Ionen, wie sie z.B. bei der Entsäuerung von Fruchtsäften und Wein



aber auch der Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern erfolgt.

Ein Vorteil der Elektrodialyse besteht darin, daß die abgetrennten Komponenten zugleich konzentriert werden können. Da die Selektivität von Ionentauschermembranen mit zunehmender Lösungskonzentration sinkt und mit den Ionen auch Lösungsmittel transportiert wird, ist die erreichbare Konzentration jedoch limitiert.

Eine weitere Einschränkung stellt die Grenzstromdichte dar. Für kleine Konzentrationen sinkt in der Polarisationschicht vor einer Membran die Lösungskonzentration auf sehr kleine Konzentrationen ab. Unter diesen Bedingungen kann eine Wasserspaltung stattfinden, die zur Verschiebung der pH-Werte führt. Dies ist besonders in Stoffsystemen zu vermeiden, in denen mehrwertige Kationen als schwerlösliche Hydroxide ausfallen können.

Durch ionenleitende Spacer bzw. ionentauschergefüllte Kammern kann man hier jedoch deutliche Verbesserungen erzielen, so daß auch ein Betrieb in sehr verdünnten Lösungen möglich ist. Nach diesem Prinzip arbeiten die sog. Elektro-Deionisierungsverfahren, die speziell zur Erzeugung von Reinstwasser im Laborbereich eingesetzt werden. Die erhöhte Selektivität von Ionentauschern für mehrwertige Ionen kann jedoch auch zur Entfernung von Schwermetallen oder zur Entkalkung von Leitungswasser genutzt werden [2].

Eine wesentliche Erweiterung der herkömmlichen Elektrodialyse stellt die Verwendung von bipolaren Membranen dar [3]. Durch diese Technologie ist eine gezielte Wasserspaltung und damit die Rückspaltung von Salzen in die korrespondierenden Säuren und Laugen durchführbar. Dadurch eröffnen sich vielfältige Möglichkeiten zur Realisierung geschlossener Stoffkreisläufe bzw. abfallfreier Synthesewege.

Der Einsatz der Elektrodialyse ist nicht auf wäßrige Lösungen beschränkt. Auch andere polare Lösungsmittel wie z.B. Methanol können verwendet werden. Z.B. ist analog zur Spaltung von Wasser mit bipolaren Membranen auch die Spaltung von Methanol möglich [4]. Das entstehende Methanolat ist ein wichtiges Reagens für eine ganze

Reihe von Synthesereaktionen. Probleme dieser neuen Anwendung liegen zum einen in der mangelnden chemischen Stabilität der verfügbaren bipolaren Membranen, zum anderen zeigen auch monopolare Membranen deutliche Unterschiede im Transportverhalten. So steigt z. B. der elektrische Widerstand von Kationentauschermembranen überproportional an, während die Permselectivität deutlich niedriger ist.

Ein hochaktuelles Einsatzgebiet von Elektromembranverfahren sind Polymer-Membran-Brennstoffzellen für den emissionsarmen Antrieb von Kraftfahrzeugen. In diesem Bereich wird in wenigen Jahren die Aufnahme der Serienproduktion angestrebt. Hier wie auch in dem davor genannten Beispiel liegt ein Schlüssel für den wirtschaftlichen Erfolg in der Bereitstellung von langzeitstabilen, preisgünstigen Membranen.

Im vorliegenden Referat soll nach einem Überblick über die verschiedenen Einsatzgebiete auf den Stand der mathematischen Modellierung von Elektromembranverfahren dargestellt werden. Gerade aufgrund der komplexen Wechselwirkungen zwischen dem Transport von Ionen, Lösungsmittel und elektrischer Ladung in einem Vielkammersystem ist die numerische Simulation ein wichtiges Hilfsmittel für das Verständnis, die Auslegung sowie das Scale-Up und die Verfahrensoptimierung. Die zugrundeliegenden mathematischen Modelle, sowie die Bestimmung von Modellparametern und die zugehörigen experimentellen Methoden werden anhand einiger einfacher Beispielsysteme erläutert. Auf dieser Grundlage kann auch das Verhalten von komplexeren Systemen gut beschrieben werden. Dies wird an Beispielen zur konventionellen Elektrodialyse, zur Elektrodialyse mit ionentauschergefüllten Kammern und zur Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle dargestellt.

Literatur

- [1] R. Audinos. *Ion-Exchange Membrane Processes for Clean Industrial Chemistry*. Chem. Eng. Tech., 20:247–258, 1997.
- [2] F.-F. Kuppinger. Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung von Elektrodialyseverfahren. Dissertation, Universität Stuttgart, 1997.
- [3] H.-J. Rapp. Die Elektrodialyse mit bipolaren Membranen - Theorie und Anwendung. Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.
- [4] S. Sridhar. *Electrodialysis in a non-aqueous Medium: Production of Sodium-Methoxide*. J. Membrane Sci., 113:73–79, 1996.
- [5] H. Strathmann. *Electrodialysis*. In K. Sirkar und W. S. Ho (Hrsg.), *Membrane Handbook*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.

"High temperature membrane reactors: current problems and some new opportunities" by W.P.M. van Swaaij, G. Saracco, G.F. Versteeg and H.W.J.P. Neomagus

Membrane reactors, offering the possibility of simultaneous reaction and separation have been recognised since long as attractive options for several reaction systems. The use in practice of these systems to improve productivity and/or selectivity on an industrial scale has been hampered by several hurdles including high costs and complexity.

This specially holds for in-organic membranes to be operated at higher temperatures where most of the heterogeneously catalysed gas phase reactions are taking place. Apart from the costs and complexity problems with the syntheses of defect free permselective layers in large areas, low permeability's the instability of membranes and catalysts, lack of control of distribution of active material, sealing of membranes into modules etc. severely obstructs the way to large scale application.

An assessment will be given of the progress that has been made in a few specific areas, such as the manufacturing of capillary size ceramic membranes providing large specific areas. If progress will have to be made towards a large scale application of high temperature membrane reactors successes will be made in areas where not all the mentioned obstacles occur and are critical. Mass production of in-organic membranes leading to low production cost will only occur if sufficiently large markets can be developed. In several applications high permselectivity is not required and if these applications can be realised it will boost the development of modules and concepts to be applied in more critical permselective areas.

A number of applications will be discussed of membranes in situations requiring little or non permselectivity:

- The porous catalytic wall reactor with separated reactant feeding
- Sandwiched packed bed catalytic barrier reactors
- Membranes to sustain a reactive gas liquid interface in gas-liquid reactors
- Membrane reactor combination with condensing of desired products in equilibrium reactions and or consecutive reactions
- Membranes in high temperature filtering slurry reactors
- High temperature filtering packed and fluid beds

Apart from these potential applications a few other more robust solutions for combined reaction and separation will be discussed.

Prozeßgastrocknung mit Hilfe der Gaspermeation

T. Loewe*, K. Ohlrogge*, D. Mewes*

* GKSS Forschungszentrum Geesthacht, Institut für Chemie, D-21502 Geesthacht

* Universität Hannover, Institut für Verfahrenstechnik, D-30167 Hannover

Die Trennung von Gasen mit Hilfe der Membrantechnik hat für verschiedene industrielle Prozesse bereits den Stand der Technik erreicht. Beispiele sind die Rückgewinnung von Wasserstoff aus der Ammoniaksynthese, die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff, die Abtrennung von Kohlendioxid in der Erdgasaufbereitung sowie die Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Abgas- und Prozeßgasströmen. Eine weitere Möglichkeit des Einsatzes von Membranen besteht in der Trocknung, d.h. Abtrennung von Wasserdampf, aus Gasgemischen in der chemischen und petrochemischen Industrie. Vorteile der Membranprozesse gegenüber etablierten Ab- und Adsorptions- oder Tieftemperaturverfahren bestehen in geringer Anlagengröße, dem kontinuierlichen Betrieb ohne Hilfsstoffe und deren aufwendige Regeneration bzw. Entsorgung. Ein weiterer Vorteil ist hohe Flexibilität in Bezug auf die Anlagenkapazität durch modulare Bauweise sowie die schnellen Reaktionszeiten bei veränderten Betriebsdaten.

Die Abtrennung von Wasserdampf mittels Membranen erfordert Maßnahmen zur Abfuhr des Wasserdampfes auf der Niederdruckseite der Membran, um die notwendige Partialdruckdifferenz als Triebkraft für den Stofftransport aufrecht zu erhalten. Mögliche Maßnahmen sind ein Spülgasstrom auf der Niederdruckseite der Membran, ein interner Spülgasstrom durch die „offene“ Membran mittels eines Teils der Produktkomponente oder das Aufbringen von Unterdruck mittels Vakuumpumpen. Das Verwenden von Unterdruck bietet den Vorteil optimaler Verfahrensführung bei minimalen Produktverlusten und einer Anpassung des Druckverhältnisses für den Betrieb der Membran an die Membranselektivität.

Die zur Trocknung eingesetzte Polymermembran in Kompositaufbau erreicht bei einem Feeddruck bis zu 30 bar und einem Permeatdruck von 10 bis 1000 mbar in Laborversuchen einen transmembranen Wasserdampffluß von $40 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ bar h})$. Die Stickstoffpermeabilität kann je nach Anforderung auf 0,01 bis $0,1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ bar h})$ eingestellt werden. Aus diesen Werten ergibt sich eine Selektivität für Wasserdampf gegenüber Gasen von 4000 bis 400.

Die optimalen Strömungs- und Ab- bzw. Anreicherungsverhältnisse auf der Druck- bzw. Niederdruckseite der Labortestzellen lassen sich mit konventionellen Membranmodulen wie Spiralwickel- oder Hohlfadenmodulen nur teilweise realisieren. Daher wird der Membrantrennprozess an einem GS-Plattenmodul ebenfalls an einer Pilotanlage untersucht. Die in einem technischen Prozeß erzielten Wasserdampfpermeabilitäten von 10 bis $20 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ bar h})$ weist auf eine starke Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches auf der Druckseite der Membran hin. Diese Abhängigkeit ist auf die Ausbildung einer Konzentrationsgrenzschicht an der Membranoberfläche zurückzuführen. Die niedrigen Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf in Gasen, die geringe Wasserdampfkonzentration und der hohe transmembrane Wasserdampffluß sind die Gründe für die Ausbildung der Grenzschicht.

Es werden Parameter zur Auslegung eines Verfahrens zur Trocknung von Industriegasen diskutiert.

Beitrag zur Dechema-Jahrestagung: 26.-28.5.1998 in Wiesbaden (Fachtreffen Membrantechnik)

Thema: Kombination von Nanofiltration und Adsorption an pulverförmigen Adsorbentien für die Abwasserreinigung

Autor: Prof. Dr.-Ing. Th. Melin, Dipl.-Ing. L. Eilers

Anschrift: Institut für Verfahrenstechnik, RWTH Aachen, Turmstr. 46, 52056 Aachen

Zielsetzung: In der Reinigung von sehr hoch belasteten Abwässern besteht die Schwierigkeit der Einhaltung der Einleitgrenzwerte und der gleichzeitigen Entnahme der Fracht. Bei Verwendung einer einstufigen Pulverkohleadsorption führt dies zu einer geringen Adsorbensbeladung und konsequenterweise zu einem hohen Adsorbensverbrauch, um die angestrebten niedrigen Ablaufwerte einzuhalten. Die Integration von Membranverfahren in die Abwasserreinigung kann das Problem der Einhaltung der Grenzwerte lösen. Allerdings kommt als Erschwernis eine potentielle Deckschichtbildung auf der Membran hinzu. Abhilfe hierfür soll eine Verfahrenskombination aus Nanofiltration und Adsorption an pulverförmigen Adsorbentien (z.B. Braunkohlenkoksstaub) schaffen.

In den Zulauf einer Nanofiltration werden pulverförmige Adsorbentien gegeben; die Membran wird also zweiphasig überströmt. Die durch den Rückhalt der Nanofiltration bedingte Konzentrationserhöhung der gelösten organischen Stoffe im Abwasser ermöglicht eine effiziente Nutzung der Adsorbentien durch eine weitgehende Ausnutzung der Adsorptionskapazität. Darüber hinaus sollen die fluidisierten Adsorbentien die Neigung zu Deckschichtbildung und Fouling der Membran reduzieren. Das Retentat wird nach Abtrennen des Adsorbens zwecks Konzentrationserhöhung und Vermeidung des Entsorgungsproblems in den Zulauf der Nanofiltration zurückgeführt.

Diese Verfahrenskombination zeichnet sich dadurch aus, daß die Einleitgrenzwerte nur von der Nanofiltration garantiert werden, während die Fracht bei erhöhter Konzentration im Fluid von dem Adsorbens aufgenommen wird. Zusätzlich haben die fluidisierten Adsorbentien die Aufgabe, durch eine Verbesserung der Hydrodynamik an der Membranoberfläche für eine Verbesserung des Stoffaustausches mit der Folge einer Reduzierung der Neigung zu Fouling und Scaling zu sorgen.

Im Rahmen des Vortrags sollen erste Ergebnisse zur Untersuchung des Trennverhaltens der Membran in Anwesenheit der fluidisierten Partikel präsentiert werden.

Entfernung von Methanol und Ethanol aus nichtwässrigen Systemen

E. Maus, Dr. H. E. A. Brüscke

Sulzer Chemtech GmbH Membrantechnik
D - 66540 Neunkirchen

Die Pervaporation hat sich bei der Entwässerung von Lösemitteln und Lösemittelgemischen als Stand der Technik etabliert. Am bekanntesten ist ihr Einsatz zur Spaltung azeotroper Gemische. Dabei ist es möglich, das Feed sowohl als Flüssigkeit als auch als Dampf auf die Membran zu geben. Besonders letztere Variante wird bevorzugt dort eingesetzt, wo das Feed schon als Sattdampf mit geeigneter Temperatur als Kopfprodukt aus einer Rektifikationskolonne kommt. Typische Anwendungsfälle sind die Entwässerung von Ethanol und i-Propanol. Die Entwässerung geschieht dabei bis zur geforderten Endkonzentration, oder sie dient nur zum Überspringen des azeotropen Punktes, so daß nach der Membrananlage z. B. eine weitere Rektifikation stattfindet.

Lassen die Einleitbedingungen nicht zu, die Membrananlage mit Flüssigkeit zu betreiben, weil z. B. Salze oder nichtlösliche Bestandteile im Zulauf vorhanden sind, wird das Zulaufgemisch verdampft und auch hier als Sattdampf auf die Membran gefahren. Mit diesem Verfahren ist es möglich, Mutterlaugen aufzubereiten: der Wertstoff wird zurückgewonnen, und das Lösemittel kann dem Prozeß entwässert wieder zugeführt werden.

Eine weitere Anwendung ist die Entfernung von Organika aus Wasser, eingesetzt zur (Rück-)Gewinnung kostbarer Aromastoffe oder auch zur Einhaltung von Einleitbedingungen im Abwasser.

Wenn es sich bei dem Feed um organische Dämpfe in Luft oder Stickstoff handelt, wird der Prozeß als Gaspermeation bezeichnet. Stand der Technik ist hier die Rückgewinnung von Benzindämpfen in Tanklagern.

Das Pervaporationsverfahren ist unabhängig von thermodynamischen Gleichgewichten, was es prozeßtechnisch und damit auch wirtschaftlich attraktiv macht im

Vergleich zu den aufwendigeren thermischen Trennverfahren wie Schleppmittel- oder Extraktivdestillation.

Nach der Entwicklung entsprechender Membranen besteht nun die Möglichkeit, auch Organika wie Methanol und Ethanol aus wasserfreien Lösemittelgemischen abzutrennen. Damit öffnet sich hier ein nicht unbedeutender Markt - besonders im Bereich der Spaltung von azeotropen Gemischen, aus denen bisher Methanol und Ethanol z. B. durch Wasserwäsche, verbunden mit einer energieintensiven Aufarbeitung der Alkohole, entfernt wurden.

Beispielsweise ist die Abtrennung von Methanol aus Dimethylcarbonat hinreichend untersucht worden. Ebenso wird seit mehr als 3 Jahren im Pilotmaßstab in der petrochemischen Industrie die Abtrennung von Methanol aus Pentan oder Methyltertiärbutylether und von Ethanol aus Ethyltertiärbutylether durchgeführt.

Neuere Anwendungsmöglichkeiten bieten sich bei der Behandlung von Veresterungsgemischen. Ein besonderer Anwendungsfall zeigt den Einsatz der Dampfpermeation zur Methanolabtrennung aus einem azeotropen Gemisch bei gleichzeitiger Erweiterung einer vorhandenen Anlage zur Herstellung eines Esters.

Pertraction - eine neue Membran-Extraktions-Technologie zur Beseitigung hydrophober organischer Komponenten aus Wasser

R. Klaassen, A.E. Jansen

ZUSAMMENFASSUNG

Pertraction ist ein neues, vielversprechendes Extraktionsverfahren auf Membrangrundlage zur Beseitigung organischer Komponenten aus wäßrigen Strömen. Versuche mit verschiedenen Arten von Industrierwasser zeigen, daß eine Vielzahl von hydrophoben Komponenten wie Aromaten, Halogenkohlenwasserstoffe und polyzyklische Kohlenwasserstoffe zurückgewonnen werden können. Es können Endkonzentrationen im PPB-Bereich erzielt werden.

Für den Pertraction-Prozeß wurden spezielle Querstrommembranmodule entwickelt. Diese Module bewirken eine starke Verbesserung des Stoffaustauschs in Verbindung mit der Möglichkeit, größere Membranflächen in einem Membranmodul zu installieren. Diese neuen Membranmodule, die größere Wasserströme wirkungsvoller behandeln können als die herkömmlichen Membranmodule in Parallelstromausführung, werden besprochen.

Pilotanlagenversuche mit der Pertraction-Technologie während zweier Halbjahreszeiträume wurden erfolgreich abgeschlossen. Nachgewiesen wurden Beseitigungsgrade > 99 % für verschiedene aromatische Verbindungen und Chlorkohlenwasserstoffe. Die Ergebnisse dieser Tests werden ebenso erörtert wie die Möglichkeiten zur Regenerierung des Extraktionsmittels, welches bei dem Pertraction-Prozeß Anwendung findet.

Weiterhin werden die wirtschaftlichen Aspekte des Pertraction-Prozesses besprochen und mit herkömmlichen Techniken wie Luftstrippen, Aktivkohlefiltrierung oder biologische Aufbereitung verglichen. Es werden optimale Bereiche für die Anwendung von Pertraction genannt. Als Beispiel siehe Tabelle 1.

Durchflußmenge: 10 m ³ /h Tri-Zuflußkonzentration: 10.000 µg/l			
Abfluß- konzentration	Kosten je m ³ behandeltes Wasser		
	Luftstrippen	Aktivkohle	Pertraction
1000 µg/l	NLG 1,29	NLG 2,04	NLG 0,69
100 µg/l	NLG 1,29	NLG 2,18	NLG 0,89
10 µg/l	NLG 1,47	NLG 2,26	NLG 1,07
1 µg/l	NLG 1,47	NLG 2,29	NLG 1,24

Tabelle 1: Kostenbewertung Trichlorethylen [DFI/m³]

Korrespondenzanschrift:

Dipl.-Ing. R. Klaassen
TNO-Institut für Umweltwissenschaften, Energieforschung und Prozeßinnovation, Abteilung
Verfahrenstechnik
P.O. Box 342, NL-7300 AH Apeldoorn
Telefon: +31 55 5493196
Fax: +31 55 5493410



Modulkonstruktionen und Anlagenkonzepte für die Aufkonzentrierung hochosmotischer Essigsäure/Wasser-Lösungen mit Hilfe der Umkehrosmose

Dipl.-Ing. D. Reese*; Dr.-Ing. R. Günther**; Prof. Dr.-Ing. J. Hapke**

- * Betriebsforschungsinstitut; VDEh-Institut für angewandte Forschung GmbH;
Postfach 105145; 40042 Düsseldorf
(Zum Zeitpunkt der Untersuchung wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Hamburg-Harburg)
- ** Technische Universität Hamburg-Harburg; Arbeitsbereich Verfahrenstechnischer Apparatebau;
21073 Hamburg

Dank neuer Membranen und Modulkonstruktionen läßt sich die Umkehrosmosetechnik bei Betriebsdrücken von bis zu 200 bar einsetzen. Damit ist mit Hilfe der Umkehrosmose die Aufkonzentrierung von Essigsäure/Wasser-Lösungen bis zu 30 Massen-% möglich, was bisher nur mit thermischen Verfahren erreicht werden konnte. Da die Konstruktion der Umkehrosmosemodule und die Anlagenauslegung z.Z. noch auf die Wasserbehandlung ausgerichtet sind, besteht dringender Bedarf, die Auslegungsmethoden an die Anforderungen neuer Anwendungen anzupassen.

Ausgehend von zahlreichen Umkehrosmoseversuchen wurde an der TU Hamburg-Harburg ein Simulationsprogramm entwickelt, mit dem die Aufkonzentrierung hochosmotischer Essigsäure/Wasser-Lösungen in einer Umkehrosmoseanlage berechnet werden kann. Im ersten Teil des Beitrages wird eine Wickelmodul-Konstruktion vorgestellt, die zulässige Betriebsdrücke von über 200 bar erlaubt. Diese Wickelmodul-Konstruktion wird mit Hilfe des Simulationsprogramms mit einem kommerziell verfügbaren Hochdruck-Plattenmodul verglichen. Bei gleichen Abmaßen und ähnlichen Fertigungskosten ist es mit Hilfe des Wickelmoduls möglich, die Investitionskosten und Betriebskosten der Hochdruck-Umkehrosmose deutlich zu reduzieren.

Im zweiten Teil des Beitrages werden für zwei konkrete Anwendungsfälle geeignete Anlagenschaltungen ermittelt. In beiden Anwendungsfällen sollen hohe Endkonzentrationen bei der Aufkonzentrierung von Essigsäure/Wasser-Lösungen erreicht werden. Im ersten Fall handelt es sich um ein reines Gemisch aus Essigsäure und Wasser, für das die Essigsäure-Rückhaltung der Membran ca. 70% beträgt. Im zweiten Fall handelt es sich um ein Zwischenprodukt, in dem neben Wasser und Essigsäure in geringen Konzentrationen weitere Komponenten enthalten sind. Die zusätzlichen Komponenten führen zu einer wesentlich höheren Essigsäure-Rückhaltung der Membran (über 90%). Wegen der unterschiedlichen Essigsäure-Rückhaltung ergeben sich für die beiden Fälle unterschiedliche Anlagenschaltungen und Betriebsweisen. Im Falle der reinen Essigsäure/Wasser-Lösung ist die osmotische Druckdifferenz zwischen Feed und Permeat geringer, so daß mit einer einstufigen Anlage und moderaten Betriebsdrücken eine Aufkonzentrierung bis 25 Massen-% möglich ist. Im zweiten Fall muß wegen der höheren Rückhaltung und der damit verbundenen höheren osmotischen Druckdifferenz eine dreistufige Anlage vorgesehen werden, die in der letzten Stufe bei 200 bar betrieben werden muß, um ähnliche Endkonzentrationen wie im ersten Fall zu erhalten. Aus dem Vergleich der beiden Fälle wird deutlich, daß es bei hochosmotischen Lösungen sinnvoll sein kann, eine Membran zu verwenden, die eine eher geringe Rückhaltung besitzt. Dagegen sind hohe Rückhaltungen immer dann nötig und sinnvoll, wenn die Konzentrationen geringer sind.

Die Konditionierung saurer Erdgase mit Hilfe der Gaspermeation

Dipl.-Ing. C. Riewenherm

Prof. Dr.-Ing. D. Mewes

Institut für Verfahrenstechnik

Universität Hannover

Callinstr. 36

30167 Hannover

Erdgase sind im Förderzustand häufig mit CO_2 und H_2S verunreinigt. Diese auch als Sauer-gase bezeichneten Komponenten können Korrosionsschäden im Rohrleitungsnetz und in den weiterverarbeitenden Anlagen hervorrufen. Außerdem ist der Einsatz von H_2S -haltigen Gasen gefährlich, da diese Komponente schon bei Konzentrationen im ppm-Bereich stark toxisch ist.

Um die bestehenden Aufbereitungsanlagen für saure Erdgase zu entlasten, bietet sich ein Membranverfahren zur Abtrennung der Komponente H_2S an. Die Trennung wird durch den hohen Druck begünstigt, mit dem das Erdgas innerhalb der Lagerstätte vorliegt. Dabei kann die Membraneinheit eine vorhandene Aufbereitungsanlage ersetzen [1] oder in einem hybriden Verfahren eingesetzt werden [2].

Werden Gasgemische, die als Komponenten H_2S oder CO_2 enthalten, mit Membranen getrennt, so ist davon auszugehen, daß der Werkstoff der Membran durch das H_2S bzw. CO_2 beeinflusst wird [3]. Daher sind sämtliche Messungen zur Permeabilität und Selektivität von Membranen mit Gasgemischen einstellbarer Zusammensetzung durchzuführen, um etwaige Kopplungseffekte zu berücksichtigen.

In der vorliegenden Arbeit werden die experimentellen Ergebnisse aus Untersuchungen an POMS, Ethylcellulose und PDMS-Membranen erläutert, die mit Gemischen aus H_2S , CO_2 , N_2 und CH_4 durchgeführt werden. Darin ist eine starke Abhängigkeit der Permeabilitäten aller Gemischkomponenten von der H_2S und der CO_2 -Konzentration festzustellen.

Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse wird ein Programmmodul für das Programm ASPEN-PLUS erstellt. Damit kann das Trenn- und Betriebsverhalten hybrider Verfahren zum Aufbereiten saurer Erdgase simuliert werden. Um die Einsatzmöglichkeit für die Praxis zu demonstrieren, wird ein Sauer-gasaufbereitungsverfahren simuliert.

In der simulierten Anlage wird das aufzubereitende Gas mit einer wässrigen Lösung aus Aminen in Kontakt gebracht. Dabei reagieren die Gemischkomponenten CO_2 und H_2S mit der Waschlösung. Die beladene Lösung wird einer weiteren Prozeßstufe zugeführt, in der die Waschlösung regeneriert und die Sauer-gase abgetrennt werden.

Die Anlage kann auf verschiedene Weise mit einer Membranstufe gekoppelt werden [4]. Hierdurch wird die Abhängigkeit der Trennleistung der Anlage von der Anordnung der Membran im Prozeß ermittelt. Weiterhin wird der Einfluß der Membranparameter auf den hybriden Prozeß bestimmt.

Aminwäschen haben einen höheren Energiebedarf, je höher die CO_2 -Konzentration im Feed-gas ist [2]. Daher ist es vorteilhaft, eine Membranstufe im Feed der Aufbereitungsanlage anzuordnen, wodurch die Aufbereitungskapazität der Anlage vergrößert wird. Nachteilig ist die hohe Konzentration der Sauer-gase an der Membran und damit verbunden eine starke Beeinflussung des Membranmaterials.

Schon kleine Membranflächen bewirken eine deutliche Reduzierung des Aminmassenstromes und damit des Energiebedarfs bei der nachfolgenden Aufbereitung. Diese Reduktion ist deutlich stärker bei hohen CO_2 -Eingangskonzentrationen. Es ist daher insbesondere in diesem Betriebsbereich der Einsatz eines hybriden Trennverfahrens sinnvoll.

In der Präsentation wird der Einfluß der verschiedenen Membranparameter auf den Gesamtprozeß diskutiert. Dazu werden verschiedenen Anordnungen der Membranstufe im Gesamtprozeß Gaswäsche und Aufbereitung der Waschlösung simuliert. Hiermit lassen sich die Betriebsbereiche des hybriden Verfahrens ermitteln, in denen eine Membran kostengünstig einzusetzen ist.

Literatur

- [1] R.J. Cook, M.S. Losin: *Membranes provide cost-effective natural gas processing*; Hydrocarbon processing 74 (1995) 4, 79/84
- [2] R.L. McKee, M.K. Changela, G.J. Reading: *CO_2 removal: membrane plus amine*; Hydrocarbon Processing 70 (1991) 4, 63/65
- [3] A. Struck: *Kopplungseffekte bei der Permeation von Gasgemischen*; Poster, Aachener Membran Kolloquium, Aachen, 1995
- [4] W.H. Mazur, M.C. Chan: *Membranes for Natural Gas Sweetening and CO_2 Enrichment*; Chem. Eng. Prog. 78 (1982) 10, 38/43

ERSATZ DER NACHKLÄRBECKEN DURCH MEMBRANFILTRATION

Berthold Günder and Karlheinz Krauth
Universität Stuttgart
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft
Bandstraße 2, D-70569 Stuttgart

EINLEITUNG

Durch den Einsatz von Membranverfahren kann auf Nachklärbecken zur Abtrennung der Biomasse im Belebungsverfahren verzichtet werden. Es können dann Belebtschlammkonzentrationen bis zu 20 g/l erzielt werden, was zu einer entsprechenden Verkleinerung der Reaktionsvolumina führt. Gleichzeitig können aufgrund der vollständigen Feststoffrückhaltung ausgezeichnete und sogar keimfreie Ablaufwerte erzielt werden – weitere Verfahrensschritte der weitergehenden Abwasserreinigung (Sandfiltration, Entkeimung) können ebenso entfallen.

ZIELSETZUNG

Vor dem Hintergrund einer bevorstehenden Erweiterung der Kläranlage Immenstaad am Bodensee (40.000 EW) in konventioneller Technologie bot es sich an, die verfügbaren Membransysteme im großtechnischen und möglichst praxisgerechten Maßstab direkt vor Ort zu untersuchen. Die Versuchsanlagen mit getauchten Plattenmodulen bzw. Hohlfasermodulen wurden im Januar 1997 aufgebaut. Eine weitere Anlage mit externen Rohrmodulen wurde im September 1997 aufgebaut.

METHODEN UND ERGEBNISSE

Die Versuchsanlagen (siehe Abbildung 1) werden mit vorgeklärtem kommunalen Abwasser beschickt. Die Zulaufvolumenströme können zwischen 1,5 und ca. 3 m³/h variiert werden. Die Anlagen sind als Belebungsanlagen mit vorgeschalteter Denitrifikation (Anlagen mit Platten- und Hohlfasermodulen) bzw. intermittierender Denitrifikation (Anlage mit Rohrmodulen) ausgestattet. Im Mittelpunkt der bisherigen Untersuchungen stand neben der Betriebssicherheit der Systeme die hydraulische Elastizität der Membranen.

Betriebssicherheit: Die Versuchsanlagen mit getauchten Platten- bzw. Hohlfasermodulen sind seit März 97 ohne Störungen im Betrieb. Die zugeführten Wassermengen konnten ohne Probleme abgearbeitet werden.

Hydraulik: Entsprechend den variablen Zulaufvolumenströmen wurden Flüsse zwischen 15 und 40 l/(m²h) erzielt. Die zugehörigen transmembranen Druckdifferenzen betrugen zwischen 8 und 55 kPa.

Bioreaktor: Die Belebtschlammkonzentration wurde bei beiden Anlagen zwischen 12 und 16 g/l eingestellt. Die Temperatur lag zwischen 18 und 23 °C, der pH bei 7 und die Konzentration an gelöstem Sauerstoff zwischen 0 und 7 mg/l.

CSB- und SS-Elimination: Im Ablauf beider Versuchsanlagen konnten keine abfiltrierbaren Stoffe nachgewiesen werden. Der CSB lag unter 15 (bei ca. 200 bis 300 mg/l im Zulauf) und der DOC unter 6 mg/l. Mikrobiologische Untersuchungen zeigten, daß der Ablauf nahezu keimfrei ist.

Die Versuche zum Ersatz der Nachklärbecken durch Membranfiltration verliefen bisher erfolgreich. In weiteren Untersuchungen ist die Nährstoffelimination und auch der Energieverbrauch der Anlagen näher zu untersuchen.

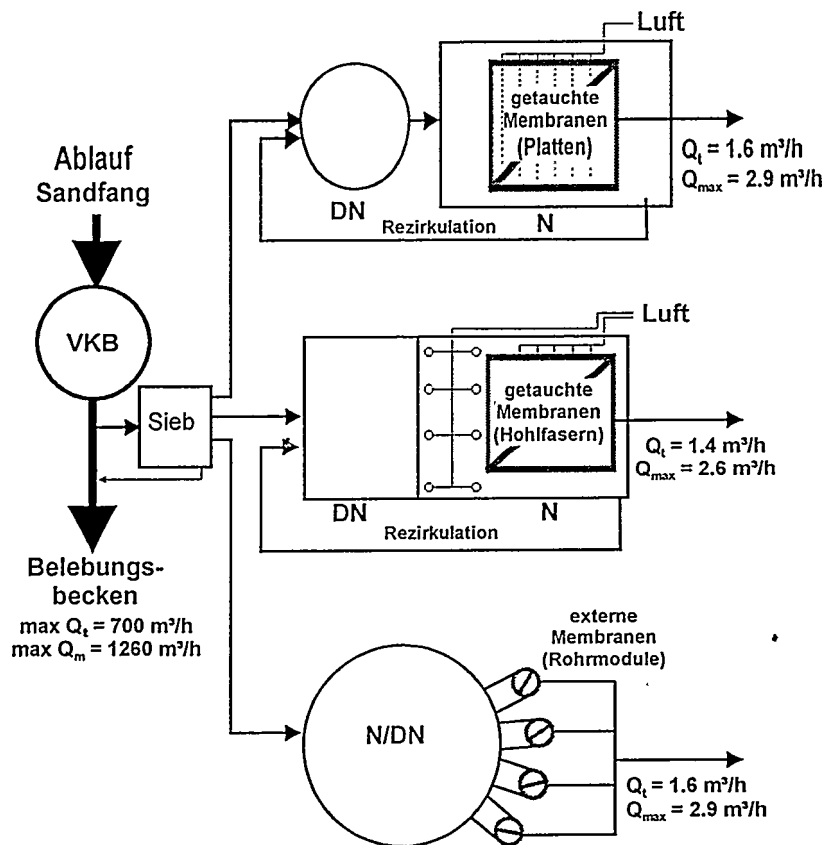


Abbildung 1 Schematische Darstellung der Versuchsanlagen

Belebtschlammabtrennung mit Hilfe einer begasten Membran

Dipl.-Ing. Suprihatin Suprihatin, Dipl.-Ing. Gerhard Schories, Dr.-Ing. Sven-Uwe Geißen,
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Alfons Vogelpohl

Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal
Leibnizstraße 15, 38678 Clausthal-Zellerfeld

Die für eine effektive biologische Abwasserreinigung erforderliche Belebtschlammabtrennung wird zunehmend durch Membranverfahren geleistet. Sie ermöglichen eine vollständige Rückhaltung der Biomasse und damit ein hohes Schlammalter. Durch den Einsatz von Membranen läßt sich die Biomassekonzentration im Reaktor wesentlich erhöhen, was zu einer Steigerung der Abbauleistung führt. Ein weiterer Vorteil der Membranverfahren, verglichen mit anderen Verfahren zur Belebtschlammabtrennung, ist ihr geringer Platzbedarf sowie die Keimreinheit des Ablaufs. Ungeachtet ihrer zahlreichen Vorteile werden Membranverfahren im Bereich der Abwasserreinigung bislang nur in Sonderfällen eingesetzt. Ursache dafür ist insbesondere der hohe Energiebedarf, der für die Trennung benötigt wird. Um die Vorteile der Membranverfahren nutzen zu können, ist der Energiebedarf zu reduzieren und die Permeatleistung zu steigern. Eine Möglichkeit zur Steigerung der Permeatleistung ist die gezielte Begasung der über die Membranfläche strömenden Suspension.

Im Rahmen der am Institut für Thermische Verfahrenstechnik durchgeführten Untersuchungen wurde der Einfluß der Begasung einer Suspension auf die Permeatleistung von Membranen zur Rückhaltung von Belebtschlamm bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht. Für die Versuche wurde eine senkrecht angeordnete Ultrafiltrationsmembran mit einer Trenngrenze von 20.000 Dalton aus Polysulfon mit einem hydraulischen Durchmesser von 14,4 mm und einer Länge von 1,8 m eingesetzt. Als Biomasse wurde an synthetisches Abwasser adaptierter Belebtschlamm verwendet. Die Dispergierung des Gases wurde mit einer Zweistoff-Düse vorgenommen, wobei das Gas und die Suspension von unten oder von oben durch das Membranmodul strömt.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß mit einer begasten Membran bei den untersuchten Bedingungen im allgemeinen höhere Permeatflüsse als mit einer unbegasten Membran erzielt werden. Abb. 1 zeigt die Permeatleistung einer untersuchten Membran in Abhängigkeit von der Versuchszeit bei unterschiedlichen Verhältnissen von Gas- zu Flüssigkeitsvolumenstrom. Bei der unbegasten Membran ist ein starker Abfall der Permeatleistung nach Inbetriebnahme zu erkennen. Im Gegensatz dazu fällt die Permeatleistung der begasten Membran nur leicht ab und liegt während des gesamten Versuchszeitraumes bei deutlich höheren Werten. Die Permeatleistung nimmt im untersuchten Bereich mit steigender Luftzufuhr zu. Dies deutet auf eine Verringerung der Deckschichtbildung auf der Membranoberfläche durch die Begasung hin. Eine Verdoppelung der Permeatleistung, d.h., eine Halbierung der benötigten Membranfläche, ist durch die Begasung der Suspension möglich.

Als entscheidender Mechanismus für die dauerhafte Steigerung der Permeatleistung durch die Begasung sind verbesserte Strömungsbedingungen anzusehen. Die Ergebnisse sind daher auch auf andere Systeme mit reversibler Deckschichtbildung übertragbar.

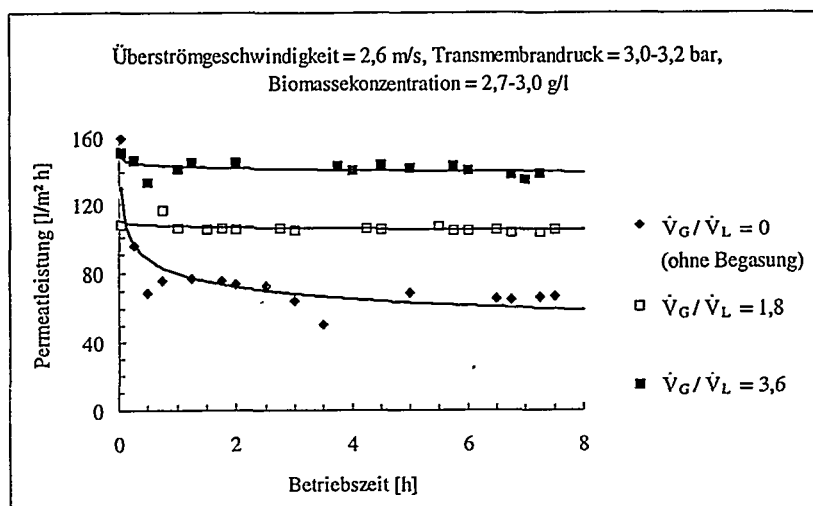


Abb. 1 : Permeatleistung in Abhängigkeit von der Versuchszeit bei unterschiedlichen Verhältnissen von Gas- zu Flüssigkeitsvolumenstrom ($\dot{V}_G / \dot{V}_L$)

Funktionelle Membranen durch Selbststrukturierung

U. Beginn, H. Gankema, G. Zipp, S. Keinath, M. Möller

Abteilung Organische Chemie III, Makromolekulare Chemie, Universität Ulm

Albert-Einstein-Allee 11, Postfach 4066, D-89069 Ulm, Germany

ABSTRACT

Es wird über die Herstellung "funktioneller Poren- / Kanal-Membranen" berichtet. Darunter werden Membranen verstanden, die Ionen oder Moleküle selektiv erkennen und transportieren können. Die funktionellen Poren oder Kanäle werden dabei durch Selbstorganisationsprozesse aufgebaut.

Das einfach durchführbare Herstellungsverfahren beruht auf dem Einsatz niedermolekularer Porenbildner, die bereits in kleinen Volumenanteilen in organischen Monomer-Gemischen durch selbstorganisierte Ausbildung wachstumsbegrenzter Zylinderaggregate zur Gelierung befähigt sind. Nach Aushärtung der flüssigen Matrix kann im einfachsten Fall das niedermolekulare Zylinder-Netzwerk ausgewaschen werden, wodurch gut definierte Poren mit einem, in engen Grenzen einstellbaren, Durchmesser zwischen 5 und 200 nm entstehen (Gel Template Leaching, vergl. Abb.1).

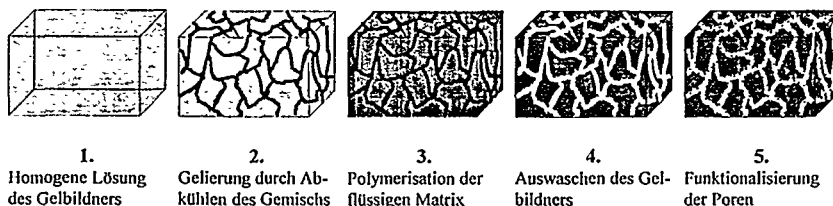


Abb. 1: Schematische Darstellung des Gel-Template-Leaching Verfahrens

Eine nachträgliche chemische Modifikation der inneren Porenwände kann für kleine Porendurchmesser zum Aufbau einer funktionellen, chemisch selektiven Membran genutzt werden. Alternativ kann die niedermolekulare Komponente an der Matrix fixiert werden und beispielsweise zum Aufbau von Ionenkanälen (Gel Fixed Supramolecular Pores) dienen. Hierfür werden polymerisierbare niedermolekulare Verbindungen entwickelt, die in organischen Lösungsmitteln zu zylindrischen Strukturen assoziieren und dabei im Inneren des Zylinders einen membrandurchspannenden selektiven Transportkanal ausbilden.

Es werden teilchengrößenselektive nanoporöse Polymerfolien hergestellt, die aufgrund ihrer Porenradien (< 5 nm) als Ultrafiltrationsmembranen geeignet sind. Durch chemische Modifikation der nanoporöser Folien gelingt die Herstellung ionenselektiver Membranen, wobei im Bereich kleiner Elektrolyt-Konzentrationen ($[\text{NaCl}] = 0.01$ mol/L) Kationen/Anionen-Selektivitäten > 200 erreicht werden können.

Weiterhin wird über Kanalmembranen berichtet, die Ionenkanäle aus übereinandergestapelten Kronenether-Gruppen oder Carbonsäure-Einheiten enthalten.

Herstellung von quellungsarmen Membranpolymeren für die CO₂/CH₄ Trennung durch kontrollierte chemische Vernetzung

Claudia Staudt-Bickel

Angewandte Thermodynamik, Physikalisch Chemisches Institut
Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 253, 69120 Heidelberg

Bei der Förderung von Erdgas und bei der erhöhten Erdölrückgewinnung fallen CO₂/CH₄ Gasmische an, die mittels Membranverfahren aufgetrennt werden. Bislang wurde Celluloseacetat als Membranmaterial eingesetzt. Dieses wird jedoch in zunehmendem Maße durch Polyimide ersetzt, die wesentlich bessere Trenneigenschaften und auch höhere Permeabilitäten als das Celluloseacetat aufweisen. Bei Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen Struktur und Trennleistung von Polyimiden hat sich gezeigt, daß mit 6FDA-Polyimiden, die aus dem 6FDA (4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) bis (phthalsäuredianhydrid)) und verschiedenen Diaminen hergestellt werden, die besten Ergebnisse im Bereich der CO₂/CH₄ Trennung erzielt werden konnten /1,2/.

Beim Einsatz der Polyimide als Membranmaterial wird jedoch bei Feedgemischen mit hohem CO₂ Anteil oder hohem Feddruck häufig Quellung beobachtet. Als Folge davon sinkt die Trennleistung erheblich. Um diese unerwünschte Quellungerscheinung, die durch die hohe Löslichkeit des CO₂ im Polymer verursacht wird, zu vermindern, muß das Polymergerüst stabilisiert werden. Dies kann durch physikalische oder chemische Vernetzung erfolgen. Die physikalische, unter UV Licht ablaufende Vernetzung liefert zwar das gewünschte Ergebnis, d.h. verminderte Quellung und erhöhte Selektivität /3/, jedoch besteht die Schwierigkeit, den Vernetzungsgrad und die Trenncharakteristik der Membranproben zu reproduzieren.

Eine vielversprechende Möglichkeit der kontrollierten Vernetzung stellt die Synthese von chemisch vernetzbaren Copolyimiden, siehe Abb.1, dar. Chemisch vernetzbare Copolyimide sind Polymere, die eine genau bekannte Anzahl von funktionellen Gruppen, beispielsweise Carbonsäuregruppen, im Polymergerüst enthalten. Die Vernetzung erfolgt nach der Polymerisationsreaktion mit Dialkoholen. Der Vorteil der Synthese chemisch vernetzter Copolyimide liegt darin, daß der Vernetzungsgrad durch die Stöchiometrie in der Polymerisationsreaktion festgelegt ist und mit einfachen spektroskopischen Methoden (NMR) bestimmt werden kann.

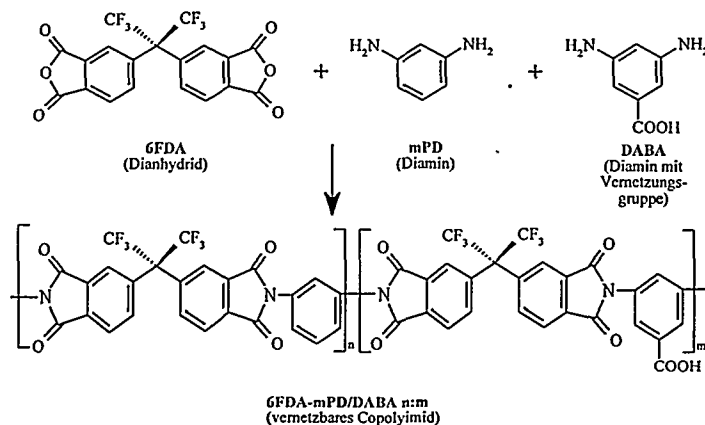


Abb.1 Synthese von vernetzbaren Copolyimiden

Um die Bedeutung der chemisch kontrollierten Vernetzung bei der Verminderung der Quellung aufzuzeigen, wurden vernetzte und unvernetzte Polyimide und Copolyimide synthetisiert. Das 6FDA-mPD (mPD = *m*-Phenylendiamin) wurde dabei als Referenzsubstanz verwendet und mit dem unvernetzten Copolyimid 6FDA-mPD/DABA 9:1 (DABA = Diaminbenzoesäure) und mit dem vernetzten 6FDA-mPD/DABA 9:1 (vernetzt) verglichen. Die Reinstoffpermeabilitäten von CO₂ und CH₄ wurden bei unterschiedlichen Feeddrücken bestimmt. Anschließend wurden Experimente mit einer 50:50 CO₂/CH₄ Feedmischung zur Bestimmung der Trenneigenschaften der synthetisierten Polymere bei 35 °C durchgeführt.

Die unsubstituierte Referenzsubstanz 6FDA-mPD zeigt bei CO₂ Permeationsexperimenten bereits ab einem CO₂ Feeddruck von 75 bis 80 psia starke Quellungserscheinungen. Mit dem unvernetzten 6FDA-mPD/DABA 9:1 Copolyimid, das eine Carbonsäuregruppe, statistisch verteilt, in jeder zehnten Polymereinheit trägt, wird eine Quellung durch CO₂ erst bei einem CO₂ Feeddruck von etwa 200 psia beobachtet. Der Grund für die verminderte Quellung ist, daß das Polymergerüst durch die zwischen den Carbonsäuregruppen wirkenden Wasserstoffbrücken stabilisiert wird. Für das mit Ethylenglykol vernetzte Copolyimid 6FDA-mPD/DABA 9:1 (vernetzt) kann die Quellung durch CO₂ in einem CO₂ Feeddruckbereich bis 500 psia vollständig vermieden werden.

Im Experiment mit einer 50:50 CO₂/CH₄ Gasmischung wird für die Referenzsubstanz eine Selektivität von ca. 40 erreicht, die bei einem partiellen CO₂ Feeddruck von 75-80 psia, als Folge der Quellung drastisch abnimmt. Mit dem vernetzten und auch mit dem unvernetzten 6FDA-mPD/DABA 9:1 Copolyimid werden wesentlich höhere und auch über den gesamten gemessenen Feeddruckbereich konstante CO₂/CH₄ Selektivitäten von 55 bis 60 erreicht.

Für die Permeabilitäten der vernetzten und der unvernetzten Copolyimide gilt folgendes: Durch die Anwesenheit einer Carbonsäuregruppe in jeder 10 Polymereinheit, wie dies beim 6FDA-mPD/DABA 9:1 der Fall ist, wird durch die sich ausbildenden Wasserstoffbrücken die Mobilität der Polymerketten eingeschränkt. Als Folge davon erhält man eine ca. 30 %ige Reduktion der Permeabilitäten. Durch eine Vernetzung mit Ethylenglykol werden „Spacer“ zwischen die Polymerketten eingebracht und das freie Volumen wird erhöht, so daß der durch die verringerte Mobilität verursachte Permeabilitätsverlust wieder ausgeglichen werden kann.

Am Beispiel der CO₂/CH₄ Trennung konnte gezeigt werden, daß durch eine kontrollierte chemische Vernetzung von nur 10% die unerwünschten Quellungserscheinungen nahezu eliminiert werden. Die CO₂/CH₄ Selektivität wird durch die Vernetzung deutlich gesteigert und die Permeabilität bleibt dabei unverändert.

Literatur

- 1/ S.A Stern, Y. Mi and H. Yamamoto
Structure/Permeability relationship of polyimide membranes II
J. Polym. Sci., Polymer Physics Ed. 28 (1990) 1887
- 2/ K. Tanaka, H. Kita, M. Okano and K. Okamoto
Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated Polyimides
Polymer, 33 (1992) 585
- 3/ H. Kita, T. Inada, K. Tanaka and K.-I. Okamoto
Effect of photocrosslinking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone containing polyimide
J. Membr. Sci., 87 (1994) 139

Oberflächenmodifizierung von mikroporösen Polypropylenmembranen mit Polyelektrolytkomplexschichten zur Verringerung von Membranfouling

T. Rieser, K. Lunkwitz, S. Berwald, J. Meier-Haack, F. Cassel, F. Simon, M. Müller

Institut für Polymerforschung Dresden e. V., Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Deutschland

Unterschiedliche Modifizierungstechniken zur Hydrophilierung von Membranoberflächen wie z. B. Plasmabehandlung, Plasmapolymerisation, die Adsorption hydrophiler Polymere oder Detergenzien etc. wurden bereits intensiv in der Literatur beschrieben, um Membranfouling zu vermindern. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Modifikation mikroporöser Polypropylenmembranen durch Polyelektrolytkomplexschichten zur permanenten Hydrophilierung und Ladungsausrüstung der Membranoberfläche mit der Zielsetzung, die Filtrationseigenschaften der Membran zu verbessern und die Neigung zum Membranfouling zu untersuchen.

Die Oxidation der hydrophoben Polymeroberfläche mit CO_2 -Plasma führt zur Bildung von Peroxiden, die in einem zweiten Schritt als Initiatoren zur Pfropfung von ionischen Vinylmonomeren dienen. Auf diese Weise läßt sich eine erste Polyelektrolytschicht (PEL-Schicht) erzeugen, die kovalent mit dem Substrat verbunden ist. Zusätzlich werden 2 PEL-Schichten durch konsekutive alternierende Adsorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte aufgebaut. Die kovalente Verknüpfung der ersten Schicht gewährleistet die Stabilität der Modifikation unter Filtrationsbedingungen. Der Vorteil der PEL-Adsorptionstechnik liegt in der einfachen Umladung der Membranoberfläche und in der Eignung der Membran zur Filtration von Proteinen unterschiedlicher isoelektrischer Punkte. Defekte und Inhomogenitäten der gepfropften Schicht werden ausgeglichen und die Rückhalterate durch den Aufbau einer zusätzlichen sterischen Barriere verbessert. Darüber hinaus zeigen PEL-Komplexschichten eine geringe Tendenz, Proteine zu adsorbieren, wenn eine gleichsinnige Nettoladung von Protein und äußerster PEL-Schicht auf dem Substrat vorliegt. Dieser Effekt konnte anhand von Untersuchungen zur Proteinadsorption auf Polypropylenfilmen, die mit PEL-Multischichten modifiziert waren, mittels *in situ* FTIR-ATR Spektroskopie nachgewiesen werden.

Die Oberflächencharakterisierung der Membranen erfolgte mit FTIR-ATR-Spektroskopie und ESCA. Die Morphologie wurde mit SEM untersucht. Strömungspotentialmessungen dienten

zum Nachweis der Umladung der Membranoberfläche durch alternierende PEL-Adsorption. Das Foulingverhalten der modifizierten Membranen wurde anhand von Proteinfiltrationen (Human-Serum-Albumin-Lösung) ermittelt.

Literatur:

1. D.-H. Garg, W. Lenk, S. Berwald, K. Lunkwitz, F. Simon, K.-J. Eichhorn, *J. Applied Polymer Science*, 60, 2087 (1996).
2. M. Müller, R. Buchet and U. P. Fringeli, *J. Phys. Chem.*, 100 (25), 10810 (1996).
3. G. Decher, J. D. Hong, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 95, 1430 (1991).
4. L. J. Zeman, A. L. Zydney in : *Microfiltration and Ultrafiltration- Principles and Applications*, Marcel Dekker, New York 1996.

Pervaporation wäßriger Mehrkomponentenlösungen: Untersuchung über den Einfluß intermolekularer Wechselwirkungen auf die Permeation von Propanol.

¹Stephan Hausmanns, ¹Günther Laufenberg, ²Frank Lipnizki, ¹Benno Kunz

¹*Institut für Lebensmitteltechnologie, Universität Bonn, Römerstraße 164, D-53117 Bonn*

²*Department of Chemical Engineering, The University of Bath, Claverton Down, Bath BA2 7YA, UK*

Zielsetzung:

Das Ziel dieses Beitrages ist eine Beschreibung der Änderung im Permeationsverhalten von Propanol durch die Wechselwirkung und Kopplung mit weiteren Komponenten ternärer Lösungen. Ein geeignetes Modell soll darüber hinaus die Extrapolation der Ergebnisse ermöglichen.

Methoden und Resultate:

Die Permeation von Propanol durch PDMS-Membranen in binärer Lösung wird vermessen und mit der Permeation von Propanol in ternären Lösungen verglichen. Die Zielsubstanz Propanol wird dabei mit Wirksubstanzen kombiniert, die für PDMS sowohl permeabel als auch impermeabel sind. Im ersten Fall sind dies weitere Alkohole verschiedener Kettenlängen und Konfigurationen, 1,3- und 1,4 Dioxan sowie Aceton. Im zweiten Fall handelt es sich um ein- und mehrwertige Salzionen und verschiedene Zucker.

Die Versuchsführung wurde dabei so gewählt, daß sich die Konzentration einer der in Wasser gelösten Komponenten während des Versuches nicht ändert, während die entsprechend andere Substanz kontinuierlich abgereichert wird.

Alle Ergebnisse wurden mittels eines variierten Gauss-Markoff-Modells hinsichtlich ihrer Signifikanz überprüft.

Die Größe und das Vorzeichen der Änderung im Permeationsverhalten von Propanol lassen sich somit eindeutig bestimmen.

Ergebnis

Die Unterschiede in Selektivität und Fluß von Propanol lassen sich auf Verblockungen, Beeinflussung der Membranschwellung und Flußkopplung zurückführen.

Durch die Wahl der Wirksubstanzen ist es möglich, diese Effekte eindeutig mit den sphärischen und physikochemischen Eigenschaften der Wirksubstanzen in Verbindung zu bringen. Darüber hinaus werden Daten über Sorption und Aktivitätsänderung zur Interpretation der Ergebnisse herangezogen.

Ein Modell erlaubt letztlich die Beschreibung von Nichtidealitäten und Kopplungseffekten und die Extrapolation der Ergebnisse.

Einfluß des Realgasverhaltens auf die Abtrennung höherer Kohlenwasserstoffe aus verdichteten Gasströmen

A. Alpers, K. Ohlrogge, D. Paul, D. Mewes ^(*)
GKSS-Forschungszentrum Geesthacht
^(*) Universität Hannover

Für das Abtrennen höherer Kohlenwasserstoffe aus Erdgas bieten sich Membranverfahren aufgrund ihres geringen energie- und anlagentechnischen Aufwands an. Zur Auslegung solcher Verfahren ist ein genaues Verständnis des Stofftransports im Membranmodul unter besonderer Berücksichtigung der hohen Zulaufdrücke des Erdgases ($p > 50$ bar) erforderlich. Der Einfluß hoher Drücke auf die Trennleistung der Membran ist bisher weder ausreichend theoretisch beschrieben noch experimentell erfaßt worden. Zudem sind die derzeit verfügbaren Modelle zum Berechnen des Stofftransports durch porenfreie, gummiartige Polymermembranen nur für binäre Mischungen anwendbar. Ziel der Untersuchungen ist es daher, den Stofftransport gasförmiger Vielkomponentengemische durch Polymermembranen theoretisch zu beschreiben und mit geeigneten Meßwerten den Einfluß der Zusammensetzung, des Drucks und der Temperatur auf die Permeation aufzuzeigen.

Die Permeabilitäten der einzelnen Komponenten für die Gemischpermeation können generell nicht direkt gemessen werden. Sie werden aus den Meßdaten Permeatvolumenstrom, Druckdifferenz über die Membran sowie hoch- und niederdruckseitige Konzentration berechnet. Für Zulaufdrücke über 10 bar ist zum Berechnen der Permeabilitäten der Einfluß des realen Gasverhaltens auf die Triebkräfte zu berücksichtigen. Durch die Korrektur der Partialdrücke mit Fugazitätskoeffizienten wird die Triebkraft der abzutrennenden Komponenten reduziert. Deshalb ergeben sich aufgrund des realen Gasverhaltens für die Gemischpermeation mit steigendem Druck abnehmende Trennleistungen der Membran. Der Mechanismus des Stofftransports durch nichtporöse, symmetrische Polymermembranen wird jedoch nicht durch den Gesamtdruck beeinflusst.

Zum Vorausberechnen der Permeabilitäten im Gemisch auf der Basis von Reinstoffdaten wird aufbauend auf dem allgemeinen Lösungs - Diffusions - Modell ein erweitertes Stofftransport - Modell entwickelt. Hierin werden der hohe Druck und die Plastifizierung der Membran aufgrund der im Polymer sorbierten Permeanden besonders berücksichtigt. Die Gültigkeit dieses Modells zur Beschreibung des lokalen Stofftransports für die Hochdruckpermeation gasförmiger Gemische mit n Komponenten wird mit Meßwerten überprüft. Es werden die lokalen Permeabilitäten gasförmiger Gemische aus Methan, Ethan, Propan und n-Butan durch eine symmetrische Polydimethylsiloxan (PDMS) - Membran für Zulaufdrücke bis 60 bar gemessen. Hierfür wird ein speziell konzipierter Hochdruckgaskreislauf mit ausreichend turbulenten Volumenströmen des Zulaufs eingesetzt, um Konzentrationspolarisation an der Membranoberseite zu vermeiden. Die gemessenen Permeabilitäten im binären, ternären und quaternären Gemisch für Drücke bis 60 bar können mit dem erweiterten Stofftransport - Modell sehr gut vorausberechnet werden. Im Vergleich zu herkömmlichen Modellen wird damit eine deutlich verbesserte Verfahrensauslegung und ein effizienterer Einsatz der Membrantechnik ermöglicht.

Verbesserung der Filtrationsleistung bei der Querstromfiltration durch Ausnutzung von Oberflächeneffekten

Die Vorgänge der Partikelablagerung und der Deckschichtbildung bei der Querstrommikrofiltration werden durch die Hydrodynamik der Partikel, die Diffusion und die Partikelwechselwirkungen bestimmt. Eine Vielzahl von Modellvorstellungen beschreibt die Wirkungsweise der ersten beiden Parameter sehr gut, während der Einfluß der Partikelwechselwirkungen aufgrund ihrer komplexen Wirkungsweise häufig aus den Untersuchungen ausgeklammert wird. Jedoch bieten gerade die Oberflächeneffekte ein großes Potential zur Steigerung der Filtrationsleistung. Durch experimentelle Untersuchungen mit monodispersen und engverteilten Stoffsystemen unter definierten Oberflächenbedingungen konnten Aussagen über wesentliche Mechanismen und Abhängigkeiten gefunden werden. Die Charakterisierung des Oberflächenzustandes erfolgte durch das Zeta-Potential und die Leitfähigkeit des Suspensionsmittels. Es zeigte sich, daß zwei Mechanismen den stationären Filtratstrom beeinflussen:

1. Das Stoffsystem beginnt bei einem geringen Zeta-Potential oder bei hohen Leitfähigkeiten zu agglomerieren. Durch die Verschiebung der Partikelgröße zu größeren Partikeln steigt auch der stationäre Filtratstrom. Die Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Filtratstromes einer Suspension aus Ti(IV)oxid. Die Primärpartikel haben eine mittlere massenmäßige Partikelgröße von 250 nm. Der isoelektrische Punkt liegt bei einem pH-Wert von 3,5. Bei pH 6 kann aufgrund der Agglomeration der Primärpartikel ein sprunghafter Anstieg des Filtratstromes festgestellt werden. Eine Flockung der Partikel kann unter Umständen auch mit polymeren Flockungshilfsmitteln erfolgen.

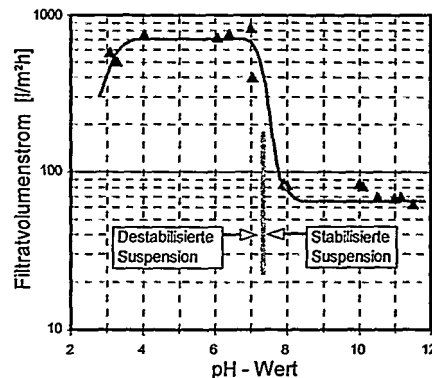


Abbildung 1: Filtratstrom in Abhängigkeit des pH-Wertes von Ti(IV)oxid

2. Das Stoffsystem ist stabil. Durch eine Erhöhung des Zeta-Potentials werden die Abstoßungskräfte zwischen den abgelagerten Partikeln und den suspendierten Partikeln größer und es kann ebenfalls ein Anstieg des Filtratstromes im stationären Zustand festgestellt werden.

Eine weitere Möglichkeit der gezielten Nutzung von Oberflächeneffekten zur Steigerung des Filtratstromes stellt die Querstromfiltration mit überlagertem elektrischen Feld dar. Aufgrund der Ladung der suspendierten Partikel ist es möglich, den Filtratstrom bis Faktor 10 zu steigern. Da die Ladungsmenge auf der Partikeloberfläche direkt vom Zeta-Potential abhängig ist, ist die Nutzung elektrischer Felder an bestimmte Einsatzgrenzen gebunden. In diesem Zusammenhang wird über Erfahrungen mit einer Anlage im Pilotmaßstab berichtet.

Modell für den Stofftransport in Elektrodialysezellen

Thomas Menzel, Eckehard Walitza, Herwig Brunner

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik
70569 Stuttgart, Nobelstrasse 12

Zielsetzung

Die Anwendungsmöglichkeiten und die Wirtschaftlichkeit der Elektrodialyse und der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen werden hauptsächlich durch den Energiebedarf und die Anlagenkosten bestimmt. Der Energiebedarf wiederum hängt vom benötigten elektrischen Strom und dem elektrischen Widerstand der Membranen und der Lösung ab, die durch die Trennaufgabe vorgegeben sind. Die aufzuwendende Energie im Elektrodialyseprozess wird durch die maximal mögliche Stromdichte und die Stromausbeute bestimmt, die wesentlich durch die hydrodynamischen Bedingungen an der Grenzfläche zwischen Lösung und Ionenaustauschermembran und der Endkonzentration im Diluatkreislauf beeinflusst werden. Zur Beschreibung des Stofftransportes in einem Elektrodialysemodul ist es demzufolge notwendig, den elektrochemischen Transport in der Lösung und den Ionenaustauschermembranen unter den gegebenen hydrodynamischen Bedingungen in den einzelnen Elektrodialysekammern zu betrachten.

Methoden und Resultate

Dem Modell des elektrochemischen Stofftransportes in der Lösung und den Ionenaustauschermembranen werden die Nernst-Planck Gleichung mit der erweiterten Poisson Gleichung in Verbindung mit den Navier-Stokes-Gleichungen zugrunde gelegt. Die Berechnungen zeigen den Einfluß der Spacergeometrie auf den Stofftransport in den einzelnen Kammern des Elektrodialysemoduls.

Ergebnis

Die Strömungsverhältnisse und der Stofftransport in einer Elektrodialysekammer werden durch die verwendeten Spacer bestimmt, wobei die Strömung als quasilaminar angesehen wird. Die Maschenweite der verwendeten Netze hat dabei einen entscheidenden Einfluß auf die effektive Stoffaustauschfläche.

Charakterisierung oberflächenaktiver Membranen und ihre Anwendung in Membranreaktoren

Axel Tuchlenski, Oliver Schramm, Andreas Seidel-Morgenstern

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Verfahrenstechnik
Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg

Katalytische Membranreaktoren stellen eine attraktive Möglichkeit dar, den Ablauf einer gleichgewichtslimitierten Reaktion durch Trennvorgänge gezielt zu beeinflussen. Die Sinnfälligkeit dieses Reaktorkonzeptes hängt im wesentlichen davon ab, ob die chemisch produzierte Stoffmenge über die Membran aus dem Reaktionsraum entfernt werden kann. Für die Auslegung von katalytischen Membranreaktoren und die Bewertung ihrer Effizienz ist daher neben der Kenntnis der Reaktionskinetik ein grundlegendes Verständnis der Transportmechanismen in der Membran erforderlich. Die relevanten kinetischen Parameter zur Beschreibung von Reaktion und Diffusion sind i.a. nicht vorhersagbar. Im Rahmen des Vortrages wird eine auf experimentellen Untersuchungen basierende Methode vorgestellt, die eine zuverlässige Quantifizierung dieser Parameter erlaubt.

Als Modellreaktion wurde die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol an einem Pt/Al_2O_3 -Katalysator gewählt. Relativ niedrige Temperaturen ($<220^\circ\text{C}$) und eine hohe Selektivität sind die für methodische Untersuchungen wesentlichen Vorteile dieser Reaktion. Die Reaktionskinetik wurde in einem gradientenfreien Differentialkreislaufreaktor ermittelt und konnte mit befriedigender Genauigkeit in einem Labor-Rohrreaktor für den betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich verifiziert werden.

Als Membran wurde ein Rohr aus mesoporösem Borosilikat-Glas (Vycor) eingesetzt. Zur Charakterisierung der Membraneigenschaften wurden Diffusionsexperimente in einer modifizierten Wicke-Kallenbach-Diffusionszelle unter stationären und dynamischen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurden sowohl inerte als auch adsorbierbare Gase verwendet. Aufgrund der Porenstruktur der Membran erfolgte der Stofftransport in der Gasphase vorwiegend im Knudsenregime und limitierte so die Membranselektivität durch den Knudsenfaktor. Stofftransportuntersuchungen mit verschiedenen, adsorbierbaren Gasen belegen, daß sich durch die gezielte Ausnutzung von Oberflächendiffusionsvorgängen höhere Membranselektivitäten erzielen lassen. Der experimentell nachgewiesene Oberflächentransport wurde maßgeblich von den Verteilungsgleichgewichten zwischen Gas- und Sorbatphase beeinflusst und besaß ferner eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur. Thermodynamische und kinetische Effekte ließen sich mit der Stefan-Maxwell-Theorie entkoppelt bilanzieren und zuverlässig quantifizieren.

Auf der Grundlage der gefundenen Parameter für Reaktion und Diffusion wurde ein vereinfachtes Modell des Membranreaktors entwickelt. Zur Bewertung der Modellgüte wurden experimentell ermittelte Umsatzraten den Simulationen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment war relativ gut. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen bestätigen vorliegende, theoretische Analysen zur Anwendbarkeit von Membranreaktoren. Sind die Zeitkonstanten des konvektiven Transports, der transmembranen Diffusion und der Reaktionskinetik aufeinander abgestimmt, ermöglicht ein Membranreaktor Umsatzsteigerungen gegenüber konventionellen Reaktoren. Eine detaillierte Analyse der Ergebnisse zeigte ferner, daß Oberflächeneffekte in der Vycor-Membran unter den Reaktionsbedingungen keine entscheidende Steigerung der Membranselektivität und damit keinen zusätzlichen Beitrag zur Reaktorleistung geliefert haben.

Hydrogenation of vegetable oils in a three-phase Catalytic Membrane Reactor

Jan Willem Veldsink and F. Petrus Cuperus
ATO-DLO, PO Box 17, 6700 AA Wageningen, The Netherlands

Introduction

Presently, heterogeneous hydrogenation of vegetable oils, to structure the fat and to obtain a better oxidative stability, is gradually replaced by other processes such as fractionation, blending and interesterification. The reason for the replacement of the classical fat hardening process is undesired formation of trans isomers. However, hydrogenation of fats and oils is still the most versatile method to change the oil's melting behaviour and, hence, new catalysts should be developed which strongly reduce the amount of trans fatty acids.

The reaction scheme for the hydrogenation of linoleic acid is shown in Fig. 1. Besides hydrogenation of double bonds, also isomerisation reactions occur, such as cis-trans isomerisation. Therefore, several selectivities can be defined, for instance the preferred hydrogenation of linoleic acid over monoenoic fatty acids (oleic and elaidic acid) (S_1) or the tendency of a catalyst to form trans isomers rather than cis. Limited interfacial hydrogen transfer and intraparticle diffusion limitation of oil molecules have been recognized to strongly influence both S_1 and the formation of trans fatty acids (TFA)[1]. Interfacial mass transfer limitation of hydrogen promotes the formation of trans fatty acids, whereas intraparticle diffusion limitation of triacylglycerols reduces S_1 . New hydrogenation catalysts should result in a high S_1 and avoid formation of TFA, hence, any mass transport limitations should be avoided.

In a three-phase catalytic membrane reactor (3phCMR) the catalyst is positioned in a very thin, $<0.1 \mu\text{m}$, layer, so that interfacial mass transfer limitation of hydrogen is enhanced, due to the presence of the catalyst in the boundary layer, and intraparticle diffusion limitation of triacylglycerols is also avoided. Additional advantages of a membrane reactor are: i) its operational flexibility, for instance multipass operation with different p_{H_2} /pass, dynamic operation with periodically oscillating p_{H_2} , ii) continuous vs. batch operation, iii) operation with either premixed or separated reactants. Hence, a three-phase catalytic membrane reactor might be advantageous to use in the hydrogenation of vegetable oils.

Experimental Results

We performed hydrogenation of sunflower oil in a 3phCMR using an inorganic membrane, which consisted of a metal support and an alumina top-layer. The membrane was a disk of 30mm diameter. The metal was coated with a top-layer of Pd on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as the active catalyst. In a first series of hydrogenation experiments, the 3phCMR was operated in the packed bed mode, to test the activity and performance of the small dimensions of the catalyst. Hydrogenation experiments were carried out at different hydrogen pressures. Figure 2 shows the results of the hydrogenation at 0.3 MPa and it follows that $S_1=4$ and TFA= 16% at IV= 75. The obtained S_1 corresponds well with industrial selectivities at lower temperatures ($S_1=5$), but the TFA is reduced with a factor 2-3. Owing to the observed strong reduction of TFA, the 3phCMR seems promising as a catalytic interface for these types of reactions. Currently, experiments are carried out with a tubular 3phCMR with a commercial tubular $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ toplayer ($d_p=5 \text{ nm}$) and operated with hydrogen and liquid oil separated by the membrane.

References:

- [1] Veldsink et al. *Catal Rev.- Sci Eng* 39(3):258-319 (1997)

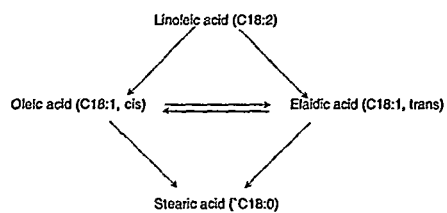


Figure 1: Schematic representation of hydrogenation of linoleic acid (C18:2)

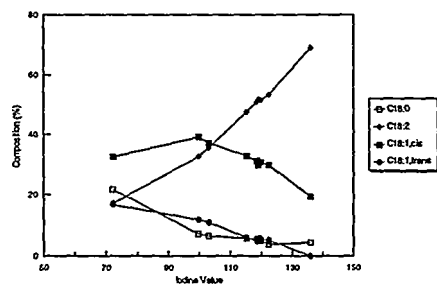


Figure 2: Results of hydrogenation of sunflower oil at 0.3 MPa and 348 K. Composition of fatty acid groups is plotted as a function of the degree of unsaturation, IV (= g iodine addition/100 g oil)

Scale-Up von Solid-Polymer-Electrolyte-Zellen für die leitsalzfreie elektro-organische Synthese

Jakob Jörissen, Ralf Gerl

Lehrstuhl für Technische Chemie A im Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund
D - 44221 Dortmund

Durch Anwendung von Ionenaustauscher-Membranen als Festelektrolyte (Solid-Polymer-Electrolyte = SPE) benötigen die ohnehin umweltfreundlichen elektro-organischen Synthesen keine leitfähige Flüssigkeit mehr und lassen sich ggf. ohne jeden Zusatz fremder Chemikalien durchführen. Sie stellen somit unter dem Gesichtspunkt des produktionsintegrierten Umweltschutzes besonders konsequente Lösungen dar. Günstige Eigenschaften dieses SPE-Verfahrens konnten anhand zahlreicher Reaktionen unter Einsatz von Kationen- und Anionen-Austauschermembranen, kombiniert mit verschiedenen Elektroden-Materialien, in wäßrigen und nichtwäßrigen Medien bei Versuchen bis zu acht Monaten aufgezeigt werden [1].

Voraussetzung für einen technischen Einsatz des Verfahrens ist die Möglichkeit zum Scale-Up des elektrochemischen Reaktors. Als erster Schritt dazu wurde eine Zelle mit 250 cm² wirksamer Fläche aufgebaut [2]. Als Modellreaktion diente die Methoxylierung von N,N-Dimethylformamid (DMF), die in einer Mischung aus DMF und Methanol ohne jeden Zusatz fremder Substanzen an preisgünstigen Graphitfilz-Elektroden, aufgepreßt auf eine Nafion[®] Kationen-Austauschermembran, nahezu ohne Nebenproduktbildung bei niedriger Zellspannung abläuft. Zahlreiche Temperatur- und Potential-Meßfühler sowie Entnahmestellen für simultan gezogene Flüssigkeitsproben wurden über die Fläche verteilt in unterschiedlichen Abständen von der Membran positioniert. So waren Messungen zur Temperatur-, Potential-, Stromdichte-, Konzentrations- und Verweilzeit-Verteilung innerhalb der Zelle möglich.

Die Resultate zeigen, daß die Zelle eine gleichmäßige Stromdichte-Verteilung aufweist. Der Stofftransport und die Strömungsverhältnisse innerhalb der Zelle werden im wesentlichen durch den für das SPE-Verfahren typischen elektro-osmotischen Stofftransport bestimmt. Er ist eine Folge der Solvathüllen der Ionen bei ihrer Wanderung durch die Membran und wirkt sich durch die Beschleunigung des Stoffaustausches an den Elektroden günstig aus. Die Verweilzeitverteilung der Zelle läßt sich durch eine Kombination von Rührkessel- und Rohrreaktor-Verhalten modellieren. Die für eine Zelle im technischen Maßstab entscheidende Frage der Wärmeabfuhr aus den Reaktionszonen an den Membranoberflächen ließ sich durch Messungen der Temperaturverteilung bei unterschiedlich starker Wärmeabfuhr auf der Anoden- und/oder Kathoden-seite der Zelle klären. Außer der Wärmeabfuhr durch Wärmeleitung in den Elektroden und Wärmekonvektion mit dem elektro-osmotischen Stoffstrom ließ sich zusätzlich vor allem die Verdampfung von Methanol – verstärkt durch die kathodische Wasserstoff-Entwicklung – als Siedekühlung zur Wärmeabfuhr und Temperaturbegrenzung nutzen.

Modellrechnungen auf der Basis der experimentellen Daten für den Entwurf einer Zelle im technischen Maßstab lassen erwarten, daß ein weiteres Scale-Up realisierbar ist.

- [1] Jörissen, J.: "Ion exchange membranes as solid polymer electrolytes (SPE) in electro-organic syntheses without supporting electrolytes", *Electrochim. Acta* **41** (1996) 553-562
- [2] Gerl, R.: "Scale-up einer SPE-Elektrolysezelle für die elektro-organische Synthese am Beispiel der Methoxylierung von N,N-Dimethylformamid", Dissertation Universität Dortmund 1996, Shaker Verlag Aachen, ISBN 3-8265-1763-6

Kompakte Wasserstofferzeugung zur Versorgung von Brennstoffzellen unter Verwendung eines Membranreaktors

K. Ledjeff-Hey, J. Roes, V. Formanski

Gerhard-Mercator Universität Duisburg
Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Energietechnik
Lotharstrasse 1 -21
47057 Duisburg

Tel.: +49 203 / 379-1540
e-mail: formanski@uni-duisburg.de

Zusammenfassung

Die Brennstoffzellentechnologie ist eine der vielversprechendsten Verfahren zur Energiewandlung für zukünftige Stromversorgungssysteme. Besonders der Wirkungsgrad der Energieumwandlung und die erreichbare Leistungsdichte machen die Brennstoffzelle zu einer interessanten Alternative für herkömmliche Verfahren und Prozesse der Stromerzeugung. Das größte Entwicklungspotential bietet dabei die Tieftemperatur-Brennstoffzelle, die allerdings Wasserstoff in möglichst hoher Reinheit als Brenngas benötigt. Da die Wasserstoffbereitstellung für Brennstoffzellen besonders für mobile Anwendungen eine entscheidende Beurteilungsgröße ist, muß die Herstellung und Reinigung von Wasserstoff in möglichst effektiven und dennoch einfachen Systemen und Prozessschritten erfolgen.

Ein Membranreaktor bietet als Kombination von Reaktions- und Separationsstufe die Möglichkeit, in einem Prozessschritt die Herstellung und die Reinigung von Wasserstoff durchzuführen. In den hier dargestellten Untersuchungen wird ein Membranreaktor beschrieben, in dem die Wasserstoffherstellung über die Methanol-Dampfreformierung erfolgt und der Wasserstoff parallel zur Reformierung über eine Silber-Palladiummembran von der Reaktionszone abgetrennt wird. Desweiteren erfolgt die Wärmeversorgung des Reaktionssystems durch einen integrierten katalytischen Brenner, der teilweise mit dem Restgas des Kombinationsprozesses versorgt wird.

Die Zielsetzung dieser Systementwicklung ist die Bereitstellung eines kompakten und effektiven H_2 -Erzeugungssystems für Brennstoffzellenanwendungen. Mit Hilfe des Membranreaktors ist die Reformierung von Methanol unter verminderter Produktion von Kohlenmonoxid möglich, was sowohl den Ertrag an reinem Wasserstoff als auch den Systemwirkungsgrad verbessert. Die Verbesserung des Wasserstoffertrags wird durch eine Steigerung der H_2 -Permeation durch die Metallmembran möglich, da gezielte Untersuchungen gezeigt haben, welch starken Minderungseffekt die Anwesenheit von Kohlenmonoxid bei der H_2 -Permeation hat. Desweiteren kann der Wasserdampfanteil, der für die Methanolumsetzung benötigt wird, und der Systemdruck bei dem Membranreaktorsystem weiter variiert werden, womit auch energetische Vorteile verbunden sind.

Molecular Simulation: Understanding Membranes at the Molecular Level

Florian Müller-Plathe, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, D-55122 Mainz, Germany

Over the last few years, molecular simulation has made important contributions to the understanding of transport processes in dense polymer membranes (gas separation and, more recently, pervaporation). This has been made possible by advances both in computer hardware and in the techniques of computational chemistry. Since simulations allow a direct observation of the dynamic behaviour of all atoms of the system, the polymer host as well as the gaseous or solvent penetrant, they complement the experimental physical chemical techniques which usually give no information about the underlying molecular processes or only via indirect routes and model assumptions.

The results of the simulations fall into different classes:

- *Qualitative results:* It is now firmly established by simulations that the elementary mechanism by which small penetrants at low concentration migrate through a membrane is a sequence of jumps between pre-existing cavities in the polymer matrix. The jumps are facilitated by the formation of transient channels of free volume between the cavities. These channels open and close by thermal fluctuations of the polymer atoms, and the penetrants take advantage of them for their diffusion. At higher penetrant concentration, such as found in solvent-swollen pervaporation membranes, the diffusion mechanism gradually crosses over to liquid-like diffusion around polymer chains.

The jump mechanism leads to anomalous (non-Einsteinian, non-Fickian) diffusion at length scales of a few jump distances. For membrane polymers made up of larger monomers, the anomalous diffusion is very likely to persist on length scales comparable to the thickness of the active separation layer (10^2 Å). Since anomalous diffusion cannot be characterised by a unique diffusion coefficient, this would suggest that penetrant diffusion coefficients measured for thick polymer films may not be at all relevant for the transport in the separation layer.

- *Quantitative results:* In addition to insight into the molecular processes responsible for the transport in dense polymer membranes molecular simulation also allows the calculation of the relevant transport properties: penetrant diffusion coefficient, solubility, permeability, separation coefficient. The accuracy is typically comparable to experiment for diffusion coefficients. Diffusion coefficients of 10^{-7} cm²/s or above can be determined by routine calculations, which brings typical gas separation or pervaporation membranes within reach of the method. Solubilities, on the other hand, cannot (yet) be calculated with experimental accuracy. However, the results are good enough to produce rankings for different systems (same penetrant in different polymers or different penetrants in the same polymer).

Using molecular simulation, we have treated gas permeation (He, H₂, O₂, N₂, CH₄, CO₂) through polyolefines (PE, a-PP, PIB, PMP) as well as solvent-swollen polymer systems such as benzene in polystyrene and water/ethanol in poly(vinyl alcohol). The latter is an important pervaporation material. Latest results of these simulations are discussed.

Further reading

- [1] Review: F. Müller-Plathe, Polymer Permeation - A Computational Approach, *Acta Polymerica* 45, 259 (1994).
- [2] F. Müller-Plathe, Local Structure and Dynamics in Solvent-Swollen Polymers, *Macromolecules* 29, 4782 (1996).

Membrantrennmodul für Mikroreaktoren

K. Harre, A. Vuin, G. Wegner

Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, 55128 Mainz

K. Gebauer, T. Richter

Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, Carl-Zeiss-Str.18-20, 55129 Mainz

Die Forschungsarbeiten sind eingebunden in das Verbundprojekt „Mikroreaktionstechnik“, in dem die Potentiale dieser Reaktionstechnik am Beispiel der Entwicklung von Mikroreaktionstechnik für Gasphasenreaktionen untersucht werden. Für die Anwendung von Mikroreaktoren sind die Entwicklung und der Einsatz effektiver Verfahren zur Stofftrennung und Produktanreicherung notwendige Voraussetzung, um die Vorteile der Mikroreaktionstechnik ausnutzen können.

Hier sind vor allem Kontrollierbarkeit des Reaktionsverlaufes aufgrund des besseren Wärme- und Stoffaustausches bis hin zur kontrollierten Durchführung von Reaktionen im Explosionsbereich und die Flexibilisierung der Produktion kleiner, auch hochgiftiger Chemikalienmengen vor Ort und nach Bedarf zu nennen. Diese Vorteile lassen sich jedoch nur dann vollständig nutzen, wenn es gelingt, das gewünschte Produkt on-line in der erforderlichen Reinheit aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren.

Ziel unserer Arbeiten ist die Weiterentwicklung und der Einsatz von Trennverfahren auf der Basis von Lösungs-Diffusions-Membranen unter spezieller Berücksichtigung der Erfordernisse der Mikroreaktionstechnik. Als Modellsystem dient dabei die Ethylenoxid-Herstellung. Die Untersuchungen werden an einer Labortestanlage durchgeführt.

Die zum Einsatz kommenden Membranen müssen Eigenschaften wie hohe Selektivität, geringe Anlaufzeiten und hohe mechanische und chemische Stabilität vereinen. Mittlerweile vorliegende Daten haben gezeigt, daß die Trennschärfe nichtporöser Polymermembranen so gut ist, daß bei einstufiger Prozeßführung derartige Reaktionsgemische bei günstigem Energie- und Kostenaufwand aufgearbeitet werden können.

Geringe Anlaufzeiten erfordern ausreichend dünne Membranen, was die Verwendung von stabilisierenden Membransupports notwendig macht. Hierfür wird ein mikrostrukturierter, chemisch inerte Träger entwickelt und getestet, um den Einfluß des Membransupports auf die Trennleistung der Membran im Vergleich zu herkömmlichen porösen Polymermaterialien zu reduzieren bei gleichzeitiger Erhöhung der Membranstabilität.

Untersuchungen zum Hybridverfahren Elektrodialyse/Nanofiltration - Kombinationsvarianten und Einsatzgebiete

Ursula Schließmann, Herwig Brunner

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik,
70569 Stuttgart

Zielsetzung

Bei der Produktaufarbeitung aus einer Fermentationslösung werden stets hohe Produktreinheiten als auch -ausbeuten gefordert. Konventionelle Verfahren wie z. B. Fällung, Zentrifugation, Aktivkohle, Ionenaustauscher und Chromatographieverfahren erfüllen meist nur die Anforderung der Produktreinheit jedoch nicht der -ausbeute, bedingt durch hohe Produktverluste aufgrund der nicht ausreichenden Spezifität der Verfahren. Membrantrennverfahren bieten in diesem Anwendungsbereich durch ihren Leistungsumfang (z. B. Selektivität, geringer Produktverlust, schonende thermische und mechanische Prozeßbedingungen, Vermeidung des Einsatzes von Prozeßhilfsstoffen) besondere Vorteile.

Mittels eines Hybridverfahrens aus Elektrodialyse und Nanofiltration werden die Möglichkeiten zur Erreichung von sowohl Reinheits- als auch Ausbeuteanforderungen aufgezeigt. Die Trennaufgabe besteht darin, sowohl ein- als auch zweiwertige Ionen und Farbstoffe von einem, in neutralem Zustand vorliegenden, organischen Produkt abzutrennen.

Methoden und Resultate

Am Beispiel der Aufarbeitung organischer Moleküle (z. B. Säuren) aus Fermentationslösungen werden die durch Kombination der Membrantrennverfahren Elektrodialyse und Nanofiltration erreichbaren Trennleistungen und Ausbeuten dargestellt und mit den Ergebnissen der Einzelverfahren verglichen. Als Kombinationsmöglichkeiten wurden sowohl die Reihenschaltung der beiden Einzelverfahren als auch eine verfahrenstechnische Anordnung, bei der der Membran zusätzlich zum Druckgradienten ein elektrisches Feld überlagert wird, untersucht. Je nach Vorentsalzung in der Elektrodialysestufe und Verdünnungsgrad bei der Diafiltration lassen sich Produktreinheiten von über 99,9 % erzielen. Vom Verdünnungsgrad ist außerdem die Produktausbeute abhängig, d. h. je höher der Verdünnungsgrad desto größer ist auch die Ausbeute. Erreichbar sind Werte für die Produktausbeute von über 95 %. Um für beide Parameter - Ausbeute und Reinheit - möglichst hohe Werte zu erzielen, muß eine Rückführung des produktarmen Retentats aus der Nanofiltration vorgesehen werden.

Ergebnis

Ein Vergleich der erreichbaren Ergebnisse der Einzelverfahren mit den Kombinationsverfahren zeigt, daß die jeweiligen herausragenden Leistungsmerkmale der Einzelverfahren bei einer Kombination optimal zur Geltung gebracht werden können und damit zum geforderten Ziel führen. Produktverluste lassen sich trotz hoher Produktreinheiten minimieren.

Die oben erwähnten Verfahrensvarianten werden bezüglich ihrer Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit gegenübergestellt.

Modifizierte Keramik-Membranen mit molekularen Trenneigenschaften

M. Noack, P. Kölsch, P. Toussaint, G. Georgi, J. Caro
Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., 12489 Berlin, Rudower Chaussee 5.

Zielsetzung

Asymmetrisch aufgebaute poröse keramische Platten oder Röhren sind mechanisch und thermisch stabile Träger für die Fertigung von Membranen.

Durch Kombination von Foliengieß- und Schlickerverfahren können MF-Membranen, in Verbindung mit einem Sol-Gel-Prozeß UF-Membranen mit d_{50} -Werten von ca. 5nm auf Basis von Zr-, Ti-, Al-, oder Si-Oxiden hergestellt werden, mit denen sich Moleküle ab etwa 1 kD trennen lassen.

Unsere Arbeiten haben das Ziel, durch chemische Modifizierung kommerzieller UF-Membranen Trennmedien für die technisch wichtigen Moleküle < 0,2 kD zu erzeugen.

Lösungsweg

Durch chemische Reaktionen mit dem keramischen Träger werden die Poren verengt und ihre Oberfläche funktionalisiert. Es wurden folgende Modifizierungsmethoden angewendet:

1. Die in-situ-Hydrolyse von Tetraethoxysilan in den Poren des Trägers bei Wasserunterschuss führt zu einer stark vernetzten glasartigen SiO_2 -Schicht mit hydrophilem Charakter.
2. Durch Silylierung vorhandener Oberflächen-OH-Gruppen bildet sich eine R-Si-O-Oberfläche in den Poren, die bei Verwendung von Octadecyltrichlorsilan eine Membran mit abgeschwächter Hydrophilie und ausgeprägter Organophilie schafft.
3. Die Umsetzung des keramischen Trägers mit Phosphonsäuren erzeugt eine oberflächennahe Reaktionsschicht mit stark organophobem Charakter.

Die entstandenen Membranen wurden mittels NMR, ESCA, IR, REM und durch Permeationsmessungen von Einzelgasen (H_2 , CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2 , n-Butan, i-Butan, SF_6 , H_2O und 2,2 Dimethylbutan) charakterisiert.

Ergebnisse

Die Festkörperuntersuchungen belegen die reaktive Bindung der UF-Schicht des Trägers mit dem jeweiligen Reagenz. Eine Porencharakterisierung ist nur über Rückschlüsse aus dem Permeationsverhalten der Testmoleküle unterschiedlicher Größe möglich. Die Permselektivitäten wurden aus den Fluxwerten der Einzelgase in Relation zu Wasserstoff berechnet.

Es wurde eine Reihe von molekular trennenden Membranen hergestellt, die einen Fluxbereich von $\sim 10^3 - 10^{-2} \text{ l/m}^2 \text{ h bar}$ und Permselektivitäten von 800 bis 10^{-3} aufweisen. Membranen mit hydrophilen, organophilen und organophoben Trenneigenschaften wurden erzeugt, die folgende Anwendungen möglich machen:

Pervaporation	-Trennung von wäßrig-organischen Gemischen, -Trocknung von Reinstlösungsmitteln,
Gastrennung	-Brechen von Azeotropen, -Gastrocknung für Reinstgase, -Wasserstoffreinigung, -Aufbereitung von Luft in Fahrzeugkabinen, -Verminderung von Querempfindlichkeiten von Sensoren.

Die thermische- und Langzeit-Beständigkeit der Membranen wurde geprüft. Silylierte Membranen sind langfristig bis 220°C stabil, Phenylphosphonsäure-UF-Membranen sind dauerhaft bis 250°C belastbar. An den TEOS modifizierten UF-Membranen steigen bei 400 bzw. 550°C die Fluxraten infolge fortschreitender Kondensation ohne wesentlichen Verlust der Permselektivitäten an. Vorstellungen zum Transportverhalten der untersuchten Einzelgase werden vorgestellt und diskutiert.

Filtrationskeramik aus Titanoxid für die Mikro-, Ultra- und Nanofiltration

I. Voigt, G. Fischer, P. Puhlfürß, D. Seifert

Hermisdorfer Institut für Technische Keramik e.V., Marie-Curie-Str. 17, D-07629 Hermisdorf,

Filtrationskeramik besteht in der Regel aus reinem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder einem Gemisch von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit anderen Oxiden. Besonders für den grobporösen Träger, der die Form und Druckfestigkeit der Membran bestimmt, hat dabei die weite Verbreitung des Werkstoffs Tonerde bzw. Korund in der technischen Keramik und die damit verbundene Erfahrung in der Formgebung und Sinterung eine entscheidende Rolle gespielt. Dies gilt auch für Mikrofiltrationsmembranen und Ultrafiltrationsmembranen bis zu einer Porengröße von ca. $0,05\mu\text{m}$.

Für die Entwicklung von Membranen für den unteren Bereich der Ultrafiltration bis 5nm mit Hilfe der Sol-Gel-Technik wurde TiO_2 und ZrO_2 verwendet, weil es nicht gelang, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Form nanodisperser Pulver oder Sole herzustellen.

Der vorliegende Beitrag beschreibt die Entwicklung einer neuen Filtrationskeramik, die vollständig aus TiO_2 besteht. Mit dieser Entwicklung wurden folgende Ziele verfolgt:

- Verringerung der Energiekosten für die Sinterung des Trägers gegenüber $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch Herabsetzung der Sintertemperatur um 300K
- Verringerung der Sinterkosten durch längere Lebensdauer der Sinterhilfsmittel
- Erweiterung der Einsatzgebiete der Filtrationskeramik auf sensible Bereiche, wie z.B. Lebensmittelherstellung, Pharmazie und Medizintechnik, wo Al^{3+} -Ionen als physiologisch bedenklich gelten
- höhere Festigkeit der Ultra- und Nanofiltrationsmembranen, da kein Wechsel von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf TiO_2

Für die Herstellung der grobporösen Träger wurden kommerzielle Pulver in geeigneter Weise aufbereitet, um sie sowohl über Strangpressen als auch Foliengießen zu Rohren und flachen Scheiben zu verarbeiten. Dabei gelang es einen Träger hoher Festigkeit mit einer mittleren Porengröße von $5\mu\text{m}$ und einer offenen Porosität von 34% zu entwickeln.

Auf diesen Träger wurden Mikrofiltrationsmembranen unter Verwendung feiner, eng klassierter Pulver aufgebracht. Je nach Geometrie kam eine Tauch- oder Schleuderbeschichtung zur Anwendung. Es ließen sich auf diese Weise Membranen mit Porengrößen zwischen $1\mu\text{m}$ und $0,03\mu\text{m}$ herstellen.

Ultrafiltrationsmembranen mit Porengrößen bis zu 5nm wurden über klassische Sol-Gel-Technik hergestellt. Derartige Membranen waren bereits auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bekannt.

Für die Entwicklung von Nanofiltrationsmembranen mit Porengrößen kleiner 1nm wurden neue Sol-Gel-Techniken entwickelt, bei denen nicht in wässriger Lösung gearbeitet wurde. Durch eine definierte Wassermenge wurde die Hydrolyse und Polykondensation der Alkoholate so gesteuert, daß sich bereits im Sol eine makromolekulare Struktur ausbildete. Diese vernetzte bei der Gelbildung dreidimensional und baute bei geeigneter Temperung ein mikroporöses amorphes Netzwerk auf. An ersten Labormustern dieser Membranen wurden Filtrationsexperimente durchgeführt, die eine Trenngrenze kleiner 1kD ergaben.

Die Membrane Toolbox als Meilenstein zur Integration von Membrantrennverfahren in die Prozeßsynthese

Dr.-Ing. R. Günther¹; Dr.-Ing. G. Schembecker²; Prof. Dr.-Ing. Th. Melin³; Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger⁴

1 Technische Universität Hamburg-Harburg, AB Apparatebau, Eißendorfer
Str. 38, 21073 Hamburg

2 Universität Dortmund, Lehrstuhl für Technische Chemie A, 44221 Dortmund

3 RWTH Aachen, Institut für Verfahrenstechnik, Turmstr. 46, 52056 Aachen

4 Technische Universität Dresden, Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik, Mommsenstr. 13,
01062 Dresden

Zielsetzung

Die Membrantrennverfahren Umkehrosmose (RO), Nanofiltration (NF), Ultrafiltration (UF), Mikrofiltration (MF) und Pervaporation (PV) besitzen eine große industrielle Bedeutung, u.a. in den Bereichen Abwasseraufbereitung, Chemische Technik, Lebensmitteltechnik, Trinkwassergewinnung und Wertstoffrückgewinnung. Sowohl Fortschritte auf dem Gebiet der Membranentwicklung als auch die Suche nach neuen Verfahren, die bei niedrigerem Kapital- und/oder Energieeinsatz bessere Trennleistungen als herkömmliche Verfahren besitzen, haben zur Verbreitung der Membrantrennverfahren außerhalb der „klassischen“ Meerwasserentsalzung beigetragen. Neben den bereits angesprochenen Vorteilen, spielen oftmals die Möglichkeit der Trennung bei Raumtemperatur (RO, NF, UF, MF), der einfache modulare Aufbau, die selektive Abtrennung bestimmter Inhaltsstoffe (PV) oder der mögliche Verzicht auf den Einsatz von Chemikalien eine Rolle für die Wahl des Verfahrens. Insbesondere in den Bereichen Chemische Technik und Biotechnologie führt dies dazu, daß Membrantrennverfahren nicht mehr nur „End of pipe“ sondern direkt im oder am Reaktor eingesetzt werden können.

Um das Potential der Membrantrenntechnik im Sinne einer Grundoperation der Verfahrenstechnik besser aus-schöpfen zu können, müssen auf den Gebieten

- Bereitstellung von Leistungsdaten für Membranen gegenüber realen Systemen
- wissenschaftliche Auswahl eines geeigneten Membrantrennapparates, des sogenannten Moduls, in Abhängigkeit von der Fragestellung sowie
- Entwicklung von Werkzeugen für die verfahrens-, apparate- und anlagentechnische Auslegung von Membran-trennanlagen mit Einbindung in Prozeßsimulationsprogramme

weitere Arbeiten geleistet werden.

Methoden und Resultate

Sowohl an der TU Hamburg-Harburg als auch an der RWTH Aachen wurden seit 1990 relationale Datenbanken im Zusammenhang mit dem Design von Membrantrennanlagen aufgebaut. Gleichzeitig existieren an den genannten Universitäten, wie auch an der TU Dresden Short-Cut-Routinen neben Membrananlagenauslegungs-Tools auf Basis FORTRAN bzw. Aspen Plus. Allerdings sind diese Programme zur Zeit auf bestimmte Module (Rohr-, Hohl-faser- und Plattenmodule) beschränkt und müssen aus experimentellen Daten mit entsprechenden Membran- konstanten versorgt werden. Schließlich wurden eine Vielzahl von Modellen entwickelt, die dafür geeignet sind, den Stoffübergang, den Stoffdurchgang und die Hydrodynamik verschiedener Module zu berechnen. Der Lehrstuhl Technische Chemie A der Universität Dortmund besitzt gleichzeitig langjährige Erfahrungen bei der Entwicklung wissenschaftlicher Komponenten für die Prozeßsynthese und der Kopplung mit entsprechenden Software-Tools. In der Membrane Toolbox werden diese Aktivitäten gebündelt. Die bestehenden Kooperationen zwischen RWTH Aachen, TU Dresden und TU Hamburg-Harburg auf dem Gebiet der Datenbank einerseits sowie der Universität Dortmund und der TU Hamburg-Harburg auf dem Gebiet der Prozeßsynthese andererseits werden unter Ausnut- zung von Synergie-Effekten zusammengeführt. Gleichzeitig hat die GKSS Bereitschaft signalisiert, ebenfalls an diesem Projekt mitzuarbeiten.

Ergebnis

Die sogenannte „Membrane Toolbox“ kombiniert die Bereiche Information (Datenbanken), Prozeßsynthese, De- sign und Simulation von Membrantrennverfahren sowie deren Einbindung in „klassische“ Grundoperationen. Am Beispiel der Kombination von Destillation und Membrantrennverfahren wird der Nutzen dieses Werkzeuges für die Arbeit des Verfahrenstechnikers vorgestellt.

Selektivität und Stofftransport bei der Reversosmose organisch-wäßriger Mehrkomponentensysteme

Günther Laufenberg,

Institut für Lebensmitteltechnologie, Universität Bonn, Römerstr. 164, D-53117 Bonn

Zielsetzung:

Diese Arbeit untersucht systematisch intermolekulare Wechselwirkungen organischer Verbindungen und deren Auswirkungen auf Selektivität und Stofftransport bei der Reversosmose von organisch-wäßrigen Mehrkomponentensystemen. Dadurch ist eine differenzierte Beschreibung des lokalen Trennverhaltens von Reversosmosemembranen möglich.

Methoden:

Die Einflüsse des Prozeßparameters 'Zusammensetzung der Feedlösung' wurden unter Konstanz der Betriebsparameter Druck, Temperatur und verwendete Membran untersucht. Es wurden systematische Versuche mit homologen Reihen von Carbonsäuren, Alkoholen, Aldehyden und Ketonen in wäßrigen Lösungen mit aufsteigender Komponentenzahl durchgeführt.

Resultate:

Auftretende Effekte zwischen den Substanzen und/oder zwischen den Substanzen und der Membran werden in der Diskussion bestimmten einflußnehmenden Parametern zugeordnet. Ein daraus entwickelter Algorithmus zum Stofftransport komprimiert das Datenmaterial und erleichtert die Abschätzung der retentionsbeeinflussenden Wirkung einer Komponente. Die Berechnung des osmotischen Druckes realer Lösungen untersucht eine mögliche Korrelation zum Rückhalt der Substanzen. Dadurch soll eine Verknüpfung von experimentell ermittelten Daten und physikochemischer Theorie erreicht werden. Die Ergebnisse der Versuche mit quartären Lösungen greifen eventuell auftretende Summierungseffekte auf und beleuchten diese kritisch im Hinblick auf eine potentielle, gezielte Nutzung derselben zur Steigerung der Trennschärfe bei einem speziell fixierten Trennproblem.

Ergebnis:

Das gesamte Datenmaterial ist Grundstein eines Informationspools, welcher den Einfluß der Wechselwirkungen in Mehrkomponentensystemen auf die Retentionen der einzelnen Inhaltstoffe verständlicher macht. Eine Interpretation der Mechanismen zeigt mögliche Erklärungsansätze zum beobachteten Verhalten auf. Diese Datensammlung ist somit als Hilfestellung für ein konkretes Trennproblem geeignet, gibt aber darüber hinaus wertvolle Einblicke in das Trennverhalten einer Reversosmosemembran und versucht Stofftransportphänomene in einem Parameterfeld qualitativ zu beschreiben.

Der Zeolith-Membranreaktor zur kontinuierlichen Aufreinigung von Aminosäuregemischen aus der Flüssigphase

A. Karau, H. Beste, A. Preuß, S. Stockhammer und W. Treffenfeldt

Degussa AG, ZW Wolfgang, Abteilung Bio- und Umweltverfahrenstechnik

Postfach 1345, 63403 Hanau

Zur Abtrennung von organischen Verbindungen aus flüssigen Phasen finden adsorptive Verfahren zunehmend Anwendung. Während der Einsatz von Zeolithen zur Adsorption aus der Gasphase in technischen Prozessen bereits weit verbreitet ist, ist die Verwendung von Zeolithen in der Biotechnologie ein relativ neues Einsatzgebiet.

Zeolithe sind kristalline, wasserhaltige Alumosilikate. Diese besitzen eine definierte Porenstruktur (je nach Zeolithyp zwischen $\varnothing$ 0,3 - 1,3 nm) und zeichnen sich durch eine hohe Hydrophobizität aus. Da die Aluminiumatome im Kristallgitter eine einfache negative Überschußladung tragen, können Zeolithe zusätzlich als Kationenaustauscher eingesetzt werden. Zeolithe sind dadurch in der Lage, Substanzgemische aufgrund ihrer Molekülgröße, Hydrophobizität und isoelektrischen Punktes zu trennen, was eine hohe Selektivität der Adsorption sicherstellt.

Die Effizienz adsorptiver Verfahren wird neben der Selektivität der Adsorption durch die Stofftransporteffizienz des Adsorbers bestimmt. Durch den Einsatz von Zeolithen in Pulverform (Partikeldurchmesser kleiner 10 μ m) wird durch eine hohe spezifische Stoffaustauschfläche sowie kurze intrapartikuläre Diffusionswege eine schnelle Adsorberbeladung gewährleistet. Aufgrund der geringen Partikelgröße sowie der breiten Kornverteilung ist dieses Pulver nicht in konventionellen Festbetten einsetzbar. Daher wurde von der Degussa AG ein spezieller Zeolith-Membranreaktor entwickelt, der eine kontinuierliche Adsorption aus der Flüssigphase erlaubt. Hierbei wird das Zeolithpulver in einem Adsorptionsreaktor suspendiert und über ein Crossflow-Filtrationsmodul kontinuierlich umgepumpt. Während der Adsorption wird die Auftragslösung dem Adsorptionsreaktor kontinuierlich oder batchweise zugeführt und über das Filtrationsmodul die abgereicherte Auftragslösung abgezogen. Je nach Erfordernissen wird entweder die Verunreinigung der Auftragslösung oder das Produkt adsorbiert. Nach der Adsorption erfolgt ein Waschschriff mit anschließender Desorption und Regeneration.

Am Beispiel der Abtrennung von freien Aminosäuren aus Dipeptidlösungen wird gezeigt, daß durch dieses Verfahren eine Steigerung der Reinheit der Dipeptidlösung von ca. 80 % auf über 98 % bei einer Ausbeute von 95 % erreicht werden kann.

Macroscopic Fluid Flow Conditions in Spiral-Wound and Plate-and Frame Membranes.

D. Van Gauwbergen, J. Baeyens

*Katholieke Universiteit Leuven, Department of Chemical Engineering
De Croylaan 46, 3001 Heverlee, BELGIUM*

Abstract of Paper submitted to DECHEMA-Jahrestagungen, Wiesbaden 1998

Reverse osmosis finds increasing applications as separation technique in chemical and environmental engineering where desalination, selective separations in the agro-industrial processes or wastewater purification are well-established examples.

To fully evaluate the potential of reverse osmosis and facilitate scale-up procedures, the modelling of the process is an important tool and literature models analyze the separation efficiency in terms of mass transfer with material balances, pressure drop through the module and mass transfer coefficients as dominant parameters.

Important underlying factors are the geometry of the module and the hydrodynamic flow regime since mass transfer and pressure drop are a function of these factors, as witnessed by several publications.

Since the concentrate-side of the membrane plays the key-role, measurements should focus on the concentrate-channel of the spiral-wound membrane. The determination of the channel flow regime can be carried out through the measurement of the residence time distribution (RTD).

The present paper describes our experimental investigations on RTD through the application of a step change in tracer concentrations and relates the RTD-response curves to the regime of flow through the concentrate channels.

Results demonstrate that the experimental average residence time of the concentrate channel is smaller than the theoretically calculated residence time, with differences between both values gradually decreasing with increasing liquid flow rate.

This observation corresponds with findings for traditional packed bed applications where the presence of dead volumes reduces the real average residence time. The presence of dead zones in the membrane modules is therefore evident.

The application of the convolution principle yields a very good agreement between experimental and calculated RTD-curves for values of the Péclet-number of approximately 20.

In analogy with fixed bed applications, the interpretation of the findings corresponds to a laminar flow profile with a limited dispersion. The definition of this flow profile in the concentrate channel is important in the use of transport models to characterize the membrane performance, as will be shown in a further paper.

Gezielte Fraktionierung wäßriger Realsysteme mittels Reversosmose

Birgit Ditgens, Günther Laufenberg, Benno Kunz

Institut für Lebensmitteltechnologie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Römerstraße 164
53117 Bonn

Zielsetzung

Diese Studie befaßt sich mit der Beeinflussung der Selektivität durch die verschiedenen Komponenten der Feedlösung. Vorhergehende Studien haben gezeigt, daß es möglich ist, den Rückhalt einer Zielsubstanz durch Zugabe weiterer Substanzen (im folgenden Wirksubstanzen) gezielt zu steigern. Allerdings bleibt die Frage nach den Gründen dieser Beeinflussung weiterhin unbeantwortet. In dieser Studie wird nun versucht, eine Erklärung für das jeweilige Verhalten zu finden und darauf aufbauend ein Modell zu entwickeln, welches eine Vorhersage des Separationsverhaltens einer Zielsubstanz in komplexen Gemischen ermöglicht.

Methoden und Resultate

Zunächst wurden die Betriebsparameter Druck, Temperatur, Konzentration, pH, Fluß untersucht und die Ergebnisse analysiert, so daß sie einen optimalen Rahmen für das gegebene Problem erkennen lassen.

Anschließend wurden jeweils die Rückhalte der Zielsubstanz Essigsäure, welche mit verschiedenen Wirksubstanzen kombiniert wurde, gemessen. Die Wirksubstanzen unterscheiden sich in mindestens einem der folgenden Punkte:

- funktionelle Gruppe
- Molmasse
- sterische Aspekte
- Aromatizität und Doppelbindungen

Des weiteren wurde die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Membranmaterialien und Module überprüft. Essigsäure wurde deshalb als Zielsubstanz ausgewählt, weil sie bei der verwendeten Membran einen moderaten Rückhalt (ca. 50%) aufweist. Auf diese Weise kann sowohl eine Steigerung als auch eine Senkung des Rückhalts erreicht werden.

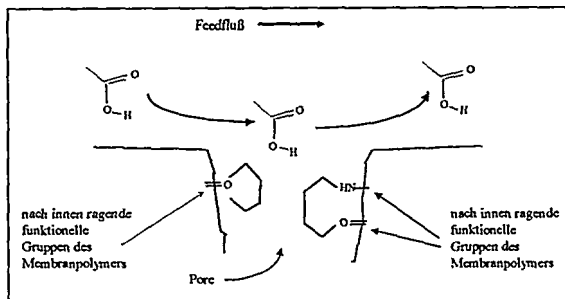
Folgende Resultate wurden erzielt:

- Die Betriebsparameter Druck und Temperatur besitzen den größten Einfluß auf die Essigsäureretention. Für die Temperatur konnte in einem Gültigkeitsintervall von 18 °C bis 22 °C die folgende Beziehung festgestellt werden:
Pro 0,391 °C Temperaturanstieg sinkt der Essigsäurerückhalt im Mittel um 1,3341 %.
- Eine Steigerung der Molmasse führt tendentiell zu einer Steigerung des Zielsubstanzrückhalts.
- Der Einfluß des pH-Werts ist stark wirkstoffabhängig. Es konnte aber ein Zusammenhang zwischen der Acetationen-Konzentration in der Feedlösung und dem Essigsäurerückhalt festgestellt werden.
- Funktionelle Gruppen sind für eine Rückhaltverbesserung notwendig, zeigen aber keine Bevorzugung bezüglich einer bestimmten funktionellen Gruppe.
- Die Stereochemie einer Wirksubstanz ist entscheidend für eine wirksame Rückhaltverbesserung.
Moleküle mit einer Anordnung von 4 bis 6 C-Atomen in Form einer Klammer, wobei mindestens ein Ende eine funktionelle Gruppe tragen bzw. sein muß sind anderen in der Rückhaltsteigerung überlegen.

Ergebnis

Aufbauend auf den oben genannten Ergebnissen und ausgehend von einer mikroporösen Membran ist eine Theorie der Wechselwirkung einer Substanz mit dem Membranmaterial aufgestellt und in einem Gedankenmodell weiterentwickelt worden (Abb.). Anhand dieses Modells wurden die Ergebnisse interpretiert und das Modell überprüft.

Die in der Pore eingezeichneten Klammern zeigen mögliche Anordnungen der Wirksubstanzen in der Pore. Die Wechselwirkung mit dem Membranpolymer erfolgt über funktionelle



Gruppen. Eine Wechselwirkung ist auch über aromatische und ungesättigte Molekülteile möglich. In Betracht kommen Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Wechselwirkungskräfte sowie London'sche Dispersionskräfte. Damit ist erklärbar, daß funktionelle Gruppen notwendig sind für eine Rückhaltsteigerung der Essigsäure. Die Wirksubstanzen reichern sich durch Wechselwirkung mit dem Membranpolymer in diesem an und drängen so die Essigsäure wieder aus der Grenzschicht in den Feedfluß zurück. Die Stärke dieser Wechselwirkung bestimmt die Verweilzeit im Membranpolymer und die sterische Blockierung den Essigsäurerückhalt. Mit dieser Arbeit wurde ein Beitrag zum Verständnis der Trenncharakteristik einer Polyamidmembran gegenüber einer abzutrennenden Komponente geleistet. Die Ergebnisse und Vorgehensweise in dieser Arbeit können in der Membrantechnik zu einer wirtschaftlichen Anlagenauslegung und einer Erhöhung der Trennleistung beitragen.

Modellierung von Membrantrennverfahren mit Flowsheeting-Programmen

Autoren: Dr.-Ing. Bernd Keil, Dipl.-Ing. Klaus Ohlrogge, Dipl.-Ing. Anja Alpers

Anschrift: GKSS Forschungszentrum, Institut für Chemie, Abteilung Verfahrenstechnik,
Max-Planck-Straße, D-21502 Geesthacht

Zielsetzung

Membrantrennverfahren finden in der industriellen Anwendung eine immer größer werdende Verbreitung. Im Bereich der Erdgaskonditionierung sind Membranen zur CO₂-Abtrennung bereits Standard, für die Taupunkteinstellung von Wasser und Kohlenwasserstoffen ergibt sich ein großes Potential für die Dämpfepерmeation.

In diesem Poster werden numerische Verfahren zur Simulation des Stofftransports durch eine Membran und deren Einbindung in moderne Flowsheeting-Programme vorgestellt. Die Ergebnisse der Simulation werden ausführlich mit den Meßwerten aus Labor-, Technikums- und Feldversuchen verglichen.

Methoden und Resultate

Es wurden spezielle Anwender-Module entwickelt, die die neuesten Erkenntnisse der Membranforschung berücksichtigen, u.a. Konzentrationspolarisation bei der Dämpfepерmeation und Plastifizierung der Membran. Insbesondere wurde das Realgasverhalten der permeierenden Stoffe detailliert untersucht, da viele Anwendungen für den Hochdruckbereich vorgesehen sind. Dies wurde erst durch die Einbindung der Anwendermodule in moderne Flowsheeting-Programme, die über umfangreiche Stoffdatenbanken verfügen, ermöglicht. Hierdurch können die Massen- und Enthalpiebilanzen für gesamte technische Prozesse zusammen mit dem Membranmodul als eigenständige „unit operation“ numerisch gelöst werden.

Ergebnis

Die Programmpakete konnten erfolgreich in kommerzielle Flowsheeting-Programme implementiert werden. Die numerischen Berechnungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen. Die numerische Simulation wird angewandt für die Auslegung und Optimierung von Membrantrennverfahren, individuell abgestimmt auf das interessierende Trennproblem.

Molekularfiltration mit TEOS-funktionalisierten UF- Membranen

P. Kölsch, M. Noack, G. Georgi, P. Toussaint, J. Caro
Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin

Zielsetzung

Anorganische Membrantrennverfahren erfahren auf Grund vorteilhafter Anwendungseigenschaften eine verstärkte Entwicklung, insbesondere die keramischen Membranen. Ziel dieser Arbeit ist es, Herstellung und Eigenschaften von neuen anorganischen Membranen vorzustellen, mit denen Trennungen in molekularen Größenbereichen möglich sind.

Die Fertigung anorganischer Membranen wird kommerziell nur bis zur Ultrafiltration (> 5 nm) beherrscht. Im Nanofiltrations- (< 2 nm) und im Molekularfiltrationsbereich (< 1 nm) existieren noch keine kommerziell verfügbaren Membranen bzw. Module. Membranen für Trennungen im < 1 nm - Bereich dürften große Bedeutung erlangen, wenn neben großen Trennleistungen hohe Flußraten erreicht werden.

Experimentelles

Auf asymmetrischen Keramik-Ultrafiltrationsmembranen werden durch in situ-Hydrolyse von Metallalkoholaten wie Tetraethylorthosilicat porenverengende SiO_2 -Membranschichten aufgebaut, wobei die Porenoberfläche der Trägerkeramik gleichzeitig hydrophil funktionalisiert wird.

Als Mechanismus der Silicatabscheidung werden Kondensationsreaktionen der teilhydrolysierten TEOS-Moleküle untereinander und mit Al-OH-Gruppen der Porenoberfläche angenommen.

Die erhaltenen Membranen wurden mittels AFM, NMR, ESCA und Thermoanalyse charakterisiert.

Mit Pervaporations- und Permeationsmessungen wurden die Trenn- und Leistungsparameter von diesen Membranen für Flüssiggemische und Gase ermittelt.

Ergebnisse

Die in einfacher Weise herstellbaren hydrophilen Membranen sind für die Entwässerung von Lösungsmitteln und anderen Organika durch Pervaporation sowie zur Gastrocknung durch Permeation geeignet.

Wasser wird an den Membranen bevorzugt abgetrennt. Die Trennfaktoren (Wasser / organische Komponente) betragen bei 5%-igem Anteil der organischen Komponente 5 - 17 und steigen bei 95 %-igem Anteil auf 590 - 1700. Die erreichten Flußraten bei geringen Wasserkonzentrationen betragen etwa $0,4 \text{ kg/m}^2 \text{ h bar}$. Mit unterschiedlicher Membranfertigung können die Flußraten gesteigert werden, die Trennselektivitäten werden dann jedoch geringer.

Die Permeationsraten für Einzelgase, wie Stickstoff, n-Butan, Methan, Sauerstoff, Kohlendioxid, Schwefelhexafluorid, Wasserstoff, Helium und Wasser an unterschiedlich präparierten Membranen wurden ermittelt.

Die hydrophil wirkende Membran kann vorteilhaft für die Entwässerung oder Trennung von Lösungsmittel-Wasser-Gemischen einschließlich des Bruches von Azeotropen durch Pervaporation eingesetzt werden. Die hohe Trennselektivität bei Raumtemperatur gestattet die Abtrennung von Produkten ohne thermische Belastung.

Für Wasserdampf - Stickstoff unterscheiden sich die Permeationsraten um den Faktor 10^5 . Auch Sauerstoff permeiert um den Faktor 10 schneller als Stickstoff. Demnach könnte aus Luft Sauerstoff angereichert werden. Aus den Daten können Hinweise zu möglichen An- bzw. Abreicherungen von Komponenten in schneller Weise ermittelt werden.

Permeationsdaten und Trennfaktoren an realen Gasmischungen wurden ermittelt und mit denen der Einzelgasmessungen verglichen.



Effizienzsteigerung bei der Querstrommikrofiltration: Experimentelle und Theoretische Untersuchungen

Dipl.-Ing. Martin Wille, Dipl.-Ing. Markus Bubolz,
Dr.-Ing. Gert Langer und Univ.-Prof. Dr.-Ing. Udo Werner
Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik
Fachbereich Chemietechnik
Universität Dortmund
Emil-Figge-Str. 68
D-44221 Dortmund
e-mail: werner@asterix.chemietechnik.uni-dortmund.de

Zielsetzung:

Bei der Querstromfiltration in gekrümmten Kapillarmembranen entstehen im Bereich laminarer Strömung und im Übergangsbereich zur turbulenten Strömung Sekundärströmungen in Form sog. Dean-Wirbel, die eine Steigerung des Filtratflusses bei der Querstrommikrofiltration bewirken. Im Rahmen experimenteller Arbeiten soll dieser Sekundärströmungseffekt in Abhängigkeit von den relevanten Betriebsgrößen im Detail untersucht und mit Hilfe der numerischen Strömungssimulation interpretiert werden.

Methoden und Resultate:

Die Filtrationsmessungen wurden mit geraden, gewendelten und mäanderförmig gekrümmten Kapillarmembranen durchgeführt. Als Testsuspensionen dienten Latex-, Hefe- und Wein-Suspensionen. Bei gleicher Überströmungsgeschwindigkeit wie in geraden Membranen kann in den gekrümmten Membranen eine bis zu 155%-tige Filtratflußsteigerung (im quasi-stationären Zustand) festgestellt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Sekundärströmungen zu einer Erhöhung der Wandschubspannung führen und somit die Deckschichtbildung vermindert wird. Wichtige Einflußgröße ist die mit der Reynoldszahl, dem Kapillarinne Durchmesser und dem Krümmungsdurchmesser gebildete Dean-Zahl. Weiterhin wurde der Einfluß von Überströmungsgeschwindigkeit, transmembraner Druckdifferenz und Konzentration auf die Wirkung der Sekundärströmungen untersucht. Die Effizienzanalyse zeigt, daß bei Erreichen des gleichen Filtratflusses die Effizienz (m^3 Filtrat pro kWh benötigter Energie) in gekrümmten Kapillarmembranen bis zu 400% größer als in geraden Membranen sein kann.

Mit Hilfe des CFD-Programms Fastest3D wurde zunächst die Strömung in mäanderförmig gekrümmten Kapillaren mit nicht permeablen Wänden berechnet, um die Geschwindigkeits-, Wandschubspannungs- und Druckverteilung in gekrümmten Kanälen detaillierter zu untersuchen. In Abhängigkeit von Reynoldszahl und Dean-Zahl kann eine Veränderung der Form der Wirbelströmung (zwei bzw. vier Wirbel) festgestellt werden. Die maximalen Werte der örtlichen Wandschubspannungen sind 4-5 mal größer als in geraden Kapillaren bei gleicher Reynoldszahl.

Ergebnis:

Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß bei der Querstrommikrofiltration in gekrümmten Kapillarmembranen die Effizienz deutlich höher als in geraden Kapillarmembranen sein kann. Die theoretischen Untersuchungen ergeben erste Erkenntnisse über die komplexe Strömung in gekrümmten Kapillarmembranen und lassen Rückschlüsse auf die Verhältnisse bei der Querstrommikrofiltration mit überlagerten Dean-Wirbeln zu.

Permeabilitätsabschätzung der Pervaporation von aromatischen Schwersiedern aus Löslichkeits- und Diffusionsmessungen in PEBA-Membranen

Prof. Dr. Andreas Heintz und Dipl.-Chem. Arthur Groß
Abteilung für Physikalische Chemie
Universität Rostock
Hermannstr.14, 18051 Rostock

Neben der Azeotropentrennung spielt die Pervaporation heutzutage bei der Entfernung von Schadstoffen, speziell von Schwersiedern aus Wasser eine Rolle. Zur Abtrennung von organischen Stoffen aus wäßriger Lösung erweisen sich besonders Membranen aus Polyetheramid-Blockcopolymeren (PEBA) als erfolgsversprechend.

Der transmembrane Fluß einer Komponente wird bei der Pervaporation häufig durch das Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben. Aufgrund der unterschiedlichen Sorption und Diffusionsgeschwindigkeiten kommt der Trenneffekt zustande.

Aus unabhängigen Messungen von Sorptions- und Diffusionsdaten der einzelnen Mischungskomponenten können somit die Permeabilitäten und der transmembrane Stofftransport der Pervaporation vorausgesagt werden.

Es wurden Sorptionsmessungen mit folgenden Stoffen bei 25 °C und 50 °C im Konzentrationsbereich der wäßrigen Lösungen zwischen 10 und 10000 ppm durchgeführt: Bisphenol A, 2-Chlorphenol, 2-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, Phenol, Anilin und Pyridin. Die Gleichgewichtskonzentrationen der organische Stoffe wurden mit der UV-Spektroskopie und/oder der Gaschromatographie ermittelt. Das Auftreten eines synergistischen Löslichkeitseffektes wurde bei einer wäßrigen Phenol/ Anilin, Phenol/ Pyridin und Phenol/Bisphenol A- Mischung untersucht.

Die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Stoffe in PEBA-Membranen wurden mit einer Dialysezelle, die schon in früheren Arbeiten erfolgreich eingesetzt wurde, bei 25°C bestimmt. Mit Hilfe eines UV-Spektrometers wird der Konzentrationsanstieg in der Anreicherungszone mit der Zeit registriert. Für die Auswertung der erhaltenen Daten wird das Lösungs-Diffusions-Modell, das auf den Dialyseprozeß angewendet wurde, benutzt.

Ein Vergleich der so bestimmten Permeabilitäten als Produkt aus Sorptions- und Diffusionskoeffizienten mit experimentell ermittelten Pervaporationsdaten wird gezogen. Die Ergebnisse für Sorptionskoeffizienten S und Diffusionskoeffizienten D der untersuchten Aromaten sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Je größer das Molekül ist, desto größer ist die Sorption in der Membran und desto kleiner ist der Diffusionskoeffizient. Die Permeabilitäten unterscheiden sich erheblich weniger als das bei S und D der Fall ist.

aromatischer Stoff	Sorptionskoeffizient $S = W_{I,Membran}/W_{I,Lösung}$	Diffusionskoeffizient D [cm ² /s] * 10 ⁻⁸	Permeabilität $P = D * S [cm^2/s] * 10^{-8}$
Bisphenol A	6869,1	0.03	206.1
2-Chlorphenol	308.9	0.94	290.4
2-Nitrophenol	258.6	0.83	214.6
Dinitrophenol	130.7	1.07	139.8
Phenol	37.9	2.22	84.1
Anilin	10.7	4.02	43
Pyridin	1.2	4.60	5.5

Tabelle 1: Sorptionskoeffizienten, Diffusionskoeffizienten und die Permeabilitäten der organischen Komponenten in PEBA 4033-Membranen bei 25 °C

Modellbildung und dynamische Simulation der elektrochemischen Regeneration von Ionenaustauscherharzen zur Reinstwassererzeugung

S. THATE UND G. EIGENBERGER

Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik,
Böblinger Str. 72,
70199 Stuttgart, Germany
Tel. 0711-6412229,

e-mail: thate@culserv1.verfahrenstechnik.uni-stuttgart.de

Zielsetzung

Ziel des Beitrags ist die detaillierte Untersuchung der physikalisch-chemischen Vorgänge bei der elektrochemischen Regeneration von Ionenaustauscherharzen zur Vollentsalzung von Umkehrosmosepermeat. Die untersuchte Verfahrensvariante beruht auf der seriellen Durchströmung einer Kationen- und einer Anionenaustauscherschüttung, die links und rechts einer bipolaren Membran angeordnet sind und durch monopolare Membranen von angrenzenden Konzentraträumen getrennt werden. Die in der bipolaren Membran durch ein angelegtes elektrisches Feld erzeugten H^+ - und OH^- -Ionen regenerieren die Ionenaustauscherharze kontinuierlich.

Methoden und Resultate

Bei der elektrochemischen Regeneration von Ionenaustauscherharzen treten die beiden Haupttransportmechanismen, Konvektion in der Flüssigphase und migrativer Ionenabtransport in der Harzphase, orthogonal zueinander auf. Bei der Modellierung müssen daher zwei Ortskoordinaten berücksichtigt werden (2-D Modell). Zudem muß der Stofftransport zwischen beiden Phasen durch einen geeigneten Ansatz beschrieben werden. Im betrachteten Konzentrationsbereich ist der Stoffaustausch filmkontrolliert. Zur detaillierten Berücksichtigung mehrerer Spezies, sowie der ablaufenden Dissoziationsreaktionen der Kohlensäure und der Kieselsäure ist eine Diskretisierung des laminaren Grenzschichtfilms um die Austauscherkörner unter Verwendung eines Transportansatzes nach Nernst-Planck erforderlich. Dazu muß eine zusätzliche Ortskoordinate eingeführt werden. Um die Modelle überschaubar zu halten, wurden die Effekte zunächst getrennt betrachtet.

Mit einem 1+1-D Modell des Anionenaustausches können die Vorgänge in Strömungsrichtung und die komplexen Wechselwirkungen aller am Anionenaustausch beteiligten Spezies im Film um die Ionenaustauscherkörner untersucht werden. Auf eine Diskretisierung in Richtung des elektrischen Stromflusses wird hierbei verzichtet.

Mit einem 2-D Modell des Kationenaustausches kann untersucht werden unter welchen Bedingungen eine örtliche Diskretisierung der Harzschüttung in Richtung des elektrischen Feldes berücksichtigt werden muß. Dabei wird der Kationenaustausch auf das binäre System Na^+ und H^+ reduziert, was die Verwendung eines einfacheren Stofftransportansatzes ermöglicht.

Ergebnisse

Der Vergleich der mit dem 1+1-D Modell berechneten Anionen- und Stromdichteprofile über die Schüttungslänge mit experimentell gewonnenen Daten bestätigt das Stoffaustauschmodell. Aufgrund der Größe der zu lösenden Gleichungssysteme und den damit verbundenen Rechenzeiten ist eine Modellreduktion anzustreben. Anhand der 2-D Simulationsstudien kann gezeigt werden, daß es zuerst an der dem Konzentrat zugewandten Seite der Schüttung zu einem Durchbruch der Ionenfront kommt. Die Dicke der Harzschüttung begrenzt somit die Effizienz der elektrochemischen Regeneration. Der Einfluß von Quervermischungseffekten in der Flüssigphase ist derzeit Gegenstand der Untersuchungen.

Pervaporationsmembranen aus funktionalisierten Polyamiden zur Trennung von Alkohol/Wasser-Gemischen

J. Meier-Haack, D. Lehmann, S. Berwald, W. Lenk, K. Lunkwitz

Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

Hohe Straße 6, D-01069 Dresden

Die Pervaporation ist mittlerweile eine allgemein anerkannte Technik zur Trennung von flüssigen Stoffgemischen wie z.B. Azeotropen. Für großtechnische Anwendungen werden vielfach Membranen aus vernetzten Hydrogelen eingesetzt (GFT Verfahren), die auf porösen Stützmaterialien aufgebracht werden (Composite-Membran). Aber auch der Einsatz von aliphatischen Polyamiden in der Pervaporationstechnik wird in der Literatur beschrieben. Zur Steigerung der Leistungsfähigkeit dieser Membranen müssen die Materialien modifiziert werden, wobei die Modifizierung während der Membranbildung (Blendbildung) oder an der fertigen Membran (Pfropfungsreaktionen) erfolgt.

Das Ziel unserer Arbeiten ist es, Pervaporationmembranen aus funktionalisierten aliphatischen Polyamiden mit einem definiert einstellbaren Hydrophilie/Hydrophobie-Verhältnis herzustellen.

Die Modifizierung der Membranmaterialien erfolgt im Gegensatz zu anderen Modifizierungsverfahren vor der Membranbildung am Bulkmaterial durch Umsetzung der Polyamide mit Carbonsäuren (z.B. Trimesinsäure) oder Carbonsäureanhydriden (z.B. Trimellitsäureanhydrid) in der Schmelze. Unter diesen Bedingungen besitzen die Carboxylgruppen eine so hohe Reaktivität, daß sowohl die terminalen Aminogruppen als auch die Amidgruppen mit den Carbonsäuren umgesetzt werden. Die Reaktion zwischen den Carboxylgruppen und den Amidgruppen führt zur Spaltung der Polymerkette an der Amidgruppe unter Ausbildung neuer endständiger Carboxylgruppen. Wie durch Viskositäts- und GPC-Messungen festgestellt werden konnte, weisen die Reaktionsprodukte eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Die Molekulargewichte und damit das Verhältnis Kettenlänge zu Carboxylendgruppen lassen sich nach Gleichung (1) berechnen. Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und gemessenen Molekulargewichten gefunden.

$$M_n^{calc} = \frac{m_{PA} \cdot M_{SpA}}{m_{SpA}} + M_{SpA} \quad (1)$$

m_{PA} und m_{SpA} = Einwaage des Polyamids bzw. Spaltungsagenz

M_{SpA} = Molekulargewicht des Spaltungsagenz

Wie durch REM-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, lassen sich mit Hilfe des Phaseninversionsverfahrens sowohl aus den unmodifizierten als auch den modifizierten Polyamiden asymmetrische Membranen mit einer dünnen dichten trennaktiven Schicht herstellen.

Die Separationseigenschaften der Membranen werden mit Hilfe von binären Wasser/Isopropanol-Mischungen untersucht. Membranen aus unmodifiziertem Polyamid-6 weisen bereits eine relativ hohe Wasserselektivität und Permeabilität auf, wobei die Selektivität mit steigendem Alkoholgehalt im Feed zunimmt. Die Erhöhung der Carboxylgruppen im Membranmaterial und der damit verbundenen Erhöhung der Hydrophilie führte zu einer deutlichen Steigerung der Selektivität und Permeabilität.

Literatur:

1. H. E. A. Brüscke DE Patent 3,220,570 A1 (1983)
2. X. P. Zhao, R. Y. M. Huang J. Appl. Polym. Sci. 41, 2133 (1990)
3. J.-Y. Lai, R.-Y. Chen J. Membr. Sci. 66, 196 (1992)
4. K.-J. Eichhorn, D. Lehmann, D. Voigt J. Appl. Polym. Sci. 62, 2053 (1996)

Dampfpermeation bei höherem Systemdruck

O. Stange*, A. Wenzlaff*, K. Ohlrogge*, D. Mewes*

*GKSS Forschungszentrum, Institut für Chemie, Max-Planck-Straße, D-21502 Geesthacht

*Institut für Verfahrenstechnik der Universität Hannover, Callinstr. 36, D-30167 Hannover

Pervaporation und Gasseparation sind technische Verfahren, um Wasser oder organische Dämpfe aus Prozeßströmen zu separieren. Mit der Dampfpermeation können Anwendungen erschlossen werden, bei denen Membranverfahren zur Zeit noch nicht zum Einsatz kommen.

Bei der Dampfpermeation werden dampfförmige Stoffgemische ohne Änderung des Aggregatzustandes mit Hilfe von Membranen getrennt. Die Einsatzgebiete der Dampfpermeation liegen in den Produktionsprozessen der chemischen Industrie, in denen Dampfgemische als End- oder Zwischenprodukte auftreten. Das Anwendungspotential liegt sowohl in der Kopplung der Dampfpermeation mit Chemiereaktoren zum Abtrennen von unerwünschten Reaktionsprodukten, als auch in der Kombination konventioneller Destillations- bzw. Rektifikationskolonnen mit einer Dampfpermeationsanlage, zum Trennen von eng- oder azeotropsiedenden Stoffgemischen. Um die für diese Einsatzzwecke konzipierten Membranen und Module zu testen und die Verfahrensparameter zu untersuchen, ist eine Testanlage für die Dampfpermeation entwickelt worden.

Die Testanlage kann mit unterschiedlichen Stoffgemischen für Systemüberdrücke bis 8 bar, Temperaturen bis 200°C und Massenströmen bis 50kg/h betrieben werden. Es können sowohl Flachmembranmodule als auch Hohlfaden- und Wickelmodule zum Einsatz kommen.

Für verschiedene Stoffgemische werden mit dieser Anlage im Technikumsmaßstab und einer ebenfalls vorhandenen Laboranlage Versuche durchgeführt. Hierbei wird der Einfluß von Verfahrensparametern, wie z.B. dem Systemdruck und der Dampftemperatur, auf das Trennverhalten der eingesetzten Membranen untersucht. Zum Einsatz kommen sowohl wasserdampfelektive Membranen für die Wasserdampfauskreisung als auch organophile Membranen zum Abtrennen einer organischen Komponente aus einem Prozeßdampfstrom. Erste Testergebnisse für binäre Stoffgemische zeigen deutliche Einflüsse des zulaufseitigen Systemdrucks und der Temperatur auf die Trenneigenschaften der eingesetzten Polymermembranen. Mit steigendem zulaufseitigen Systemdruck nimmt die Permeabilität der Membran unter annähernd Sattedampfbedingungen bei der Dampfpermeation stärker zu als bei der Pervaporation bei gleicher Temperatursteigerung.

Raumluftkonditionierung mittels Membranabsorption

W. Albrecht, R. Hilke, A. Mieske, Th. Weigel, D. Paul

GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Institut für Chemie, Kantstraße 55
14513 Teltow

Die Entfeuchtung von Raum- oder druckloser Prozeßluft wird derzeit industriell zentral mittels Absorptionskolonnen bzw. Rad- oder Sprühtrocknern und im kommunalen Bereich dezentral mittels Klimatruhen realisiert. Die Membranabsorption sollte eine interessante, energiesparende Alternative für diese etablierten Techniken darstellen, da die Triebkraft dieses Verfahrens allein durch die Partialdruckdifferenz des zu sorbierenden Stoffes in den kontaktierenden Medien beeinflusst wird und bekannte Absorptionsmedien eingesetzt werden können. Nachteilig stellt die Membran gegenüber dem Direktkontakt einen zusätzlichen Widerstand dar; die kompaktere Bauweise sollte diesen Nachteil kompensieren.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in einer Bewertung der Membranabsorption im Vergleich zu Direktabsorption als Alternative zur Konditionierung von drucklosen, gasförmigen Medien.

Experimentelle Untersuchungen wurden zur Entfeuchtung von Raumlufte unter Verwendung hydrophober Porenmembranen als Kontaktormembran und konzentrierter Lithiumchlorid-Lösung als Absorberflüssigkeit durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, daß -abhängig von den Betriebsbedingungen- Entfeuchtungsleistungen von bis zu $2 \text{ kg/m}^2\text{h}$ realisiert werden können. Neben der Konzentration der LiCl-Lösung, die die Triebkraft des Prozesses vorgibt, erweist sich erwartungsgemäß die Luftgeschwindigkeit im Modul, die die Umströmung der Membran bestimmt, als entscheidender Parameter zur Beeinflussung der Entfeuchtungseffektivität. Die auf Basis von Experimentaldaten mögliche Modellierung der Variation der Entfeuchtungswirkung entlang eines Moduls konnte experimentell bestätigt werden und bietet damit eine gute Basis für die verfahrenstechnische Auslegung größerer Anlagen. Im Langzeitversuch konnte unter wechselnden Feuchtebedingungen die konditionierende Wirkung des Verfahrens nachgewiesen werden. Modelluntersuchungen und -abschätzungen zur Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit ergaben, daß die Membran oberhalb einer Mindestpermeabilität den Gesamtwiderstand des Kontaktorsystems bei der Entfeuchtung nur gering erhöht. Vorteilhaft wird außerdem die Entfeuchtung in untersuchten Kontaktorsystem nur unbedeutend durch die Strömungsgeschwindigkeit des Absorptionsmittels beeinflusst, wodurch der Regenerationsaufwand gegenüber der Direktabsorption eingeschränkt werden kann. Eine erste Wirtschaftlichkeitsberechnung zeigte, daß die Membranabsorption über einen beachtlichen Bereich an zu entfeuchtenden Luftvolumina neben konstruktiven auch ökonomische Vorteilen aufweist.

Im Ergebnis dieser Untersuchungen erweist sich die Membranabsorption als attraktive, energiesparende und ökonomische Alternative zur Konditionierung druckloser, gasförmiger Medien.

Membranherstellung mit Mehrkomponentenbreitschlitzdüsen

Th. Weigel, W. Albrecht, St. Otto, R. Hilke, D. Paul

GKSS Forschungszentrum GmbH, Institut für Chemie, Kantstraße 55, 14513
Teltow-Seehof (Email weigel1@mailserver.teltow.gkss.de)

Die Herstellung von Membranen aus synthetischen Polymeren erfolgt im technischen Maßstab durch Erzeugung eines dünnen Lösungsfilmes definierter Dicke auf einer festen Unterlage und anschließender Herbeiführung der Phaseninversion durch Einwirkung eines Koagulationsmittels. In den meisten Fällen wird die Erzeugung der Polymerlösungsschicht mit Rakeln bzw. sogenannten Gießkästen durchgeführt. Bei der Phaseninversion gibt es eine Vielzahl von Parametern, die den Strukturbildungsprozeß beeinflussen und die Leistungsfähigkeit der resultierenden Membran bestimmen. Dazu gehören u.a. die Art des Polymers und des Lösemittels, die Konzentration und die Temperatur der Polymerlösung, die Art und Temperatur des Koagulationsmittels, die Zusammensetzung des Koagulationsmittels, die Verweilzeit bis zum Einwirken des Koagulationsmittels, die Luftfeuchtigkeit usw.

Anstelle von Rakeln und Gießkästen können auch Düsen zur Formgebung der Polymerlösung verwendet werden. Eine spezielle Art der Membranherstellung stellt hierbei der Einsatz von Mehrkomponentenbreitschlitzdüsen dar. In der vorliegenden Arbeit sollen zwei verschiedene Möglichkeiten der Membranherstellung mittels Mehrkomponentenbreitschlitzdüsen vorgestellt, die Grenzen aufgezeigt und die Leistungsfähigkeit so formierter Membranen im Vergleich zu konventioneller Herstellung diskutiert werden.

Die Untersuchungen der Spezifika der unterschiedlichen Membranherstellungsverfahren erfolgt am Beispiel von Polyacrylnitrilmembranen, die sowohl mit Hilfe eines Rakels als auch mit 2 unterschiedlichen Mehrkomponentenbreitschlitzdüsen hergestellt wurden. Zur Charakterisierung der Membranen werden deren Leistungsparameter Permeabilität, Trennkurve, Porengröße und Porengrößenverteilung, Porosität, Porendichte ermittelt. Diese Daten werden in Verbindung mit REM Aufnahmen diskutiert. Die Resultate zeigen, daß bezüglich der Herstellungsmethoden verschiedene Strukturbildungsmechanismen wirken und demzufolge eine unterschiedliche Wichtung der einzelnen Einflußfaktoren bei der Membranherstellung vorgenommen werden muß. Durch den Einsatz von Mehrkomponentenbreitschlitzdüsen bei der Flachmembranherstellung sind Strukturen erzeugbar, die sich vorteilhaft bei Trennprozessen anwenden lassen.

Die Herstellung von Flachmembranen mit Mehrkomponentenbreitschlitzdüsen erweist sich als geeignete Alternative zu konventionellen Herstellungsverfahren, wenn spezielle Membranstrukturen erzeugt werden sollen.

Der Duofilter- On-line Fraktionierungen einfach gemacht

R. Hilke¹, W. Albrecht¹, Th. Weigel¹, D. Paul¹, J. Hapke²

¹ - GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Institut für Chemie, Kantstraße 55, 14513 Teltow

² - TU Hamburg- Harburg, Institut für Verfahrenstechnik, 21071 Hamburg

Ein Duofilter besteht aus zwei seriell geschalteten Hohlfiltern, bei denen die Membranen des ersten Filters stets einen höheren cut off besitzen und die Außenkompartimente der Filter ein miteinander verbundenen, in sich geschlossenen Raum bilden. Die Filter sind durch eine starre Verbindung miteinander verbunden, wodurch ein einfaches Handling des Systems gewährleistet ist. Eine in die Verbindung eingebaute Drossel beeinflusst das System nachhaltig.

Eine das Innenkompartiment durchströmende Lösung bewirkt über die Faserlänge einen Druckverlust, der im Innenkompartiment auf Grund der kleineren Durchströmungsfläche und der größeren Strömungsgeschwindigkeit größer ist als im Außenkompartiment. So kommt es ab einer bestimmten Faserlänge zur Umkehrung der Triebkraft und damit von einer Filtration zu einer Refiltration. Dieses Phänomen der Backfiltration wird im Duofilter genutzt, wobei genau zwischen dem ersten und dem zweiten Filter die Umkehrung der Triebkraft im Verbinderelement stattfindet, was zusätzlich zu einer Erhöhung der Triebkraft genutzt wird. Für jedes Trennproblem (Filtration und Refiltration) muß in den jeweiligen Filtern eine dem Trennproblem angepaßte Membran eingesetzt werden. Das Anreichern der Komponente mittleren Molekulargewichts eines Dreistoffgemisch im Außenkompartiment des Duofilters ist somit ohne großen Aufwand in einem Verfahrensschritt möglich. Eine vollständige Fraktionierung zur Gewinnung „reiner“ Fraktionen eines Stoffgemisches erfordert im Anschluß an die Fraktionierung eine Spülung des Duofilters mit dem Lösemittel des Stoffgemisches.

Das Ziel der Arbeit besteht in der Entwicklung eines ersten optimierten Duofilters für ein vorgegebenes Trennproblem und in einer ersten wirtschaftlichen Bewertung des Duofilters für dessen Anwendung bei der Blutplasmaseparation.

Ein Hauptkriterium für eine gute Fraktionierleistung eines Duofilters ist die Wahl einer geeigneten Membran für das zweite Filterelement. Deshalb wurden verschieden strukturierte Membranen unter gleichen Bedingungen im Ultrafiltrationsprozeß getestet und darauf basierend eine Auswahl vorgenommen. Das Hauptauswahlkriterium für eine geeignete Membran im zweiten Filterelement ist ein konstant hohes Rückhaltevermögen über einen größeren Druckbereich. Auf der Grundlage einer hydrodynamischen Modellierung der Strömungen im System können die Dimensionen (Fadenanzahl und Filterlänge) für einen Duofilterfilter optimiert werden.

Die Charakterisierung der getesteten Membranen ergab eine gute Eignung symmetrisch und außenschichtaktiver Membranen für das untere Filterelement. Bei geringeren transmembranen Drücken konnten auch innenschichtaktive Membranen ein hohes Rückhaltevermögen aufweisen. Bei der Fraktionierung mit anschließender Spülung und Verwendung optimierter Duofilter konnte eine vollständige Trennung zweier Komponenten eines Dextranmixes erhalten werden. Die vom feed-Volumenstrom abhängige Fraktionierzeit ist anwendungsspezifisch von der maximal anwendbaren Wandscherrate im Duofilter abhängig. Da bei der Blutplasmafraktionierung die Wandscherrate auf maximal 2000 sec⁻¹ beschränkt ist, ist ein Volumenstrom von maximal 20l/h einsetzbar. Unter diesen Bedingungen sind zu behandelnde Plasmavolumenströme von ca. 1 l/m²h möglich.

Das Ergebnis der angestellten Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist eindeutig:

Der Einsatz eines Duofilters stellt eine Alternative zu herkömmlichen Trennverfahren (Doppelfiltrationsplasmapherese) dar, mittels derer eine on-line Fraktionierung mit lediglich einem Primärkreislauf ohne hohen technischen und Bedienungsaufwand realisiert werden kann.

Einbindung von Membrantrennverfahren bei der Aufarbeitung des Regenerates aus der Abluftreinigung

Autoren: S.Witte, S.Neuhäuser, R.Günther, J.Hapke

Anschrift: Technische Universität Hamburg-Harburg
Arbeitsbereich Apparatebau 6-06
Eißendorferstraße 38
D - 21073 Hamburg

Zielsetzung:

Im einem Werk zur Folienherstellung wird das Regenerat aus den Aktivkohle-adsorbieren der Abluftreinigung(ALR) gesammelt und über eine Rektifikation aufgearbeitet. Der Sumpfstrom ist einleitfähig, der Kopfstrom besteht zu ca. 85% aus Lösungsmitteln und wird über einen Aufbereiter entsorgt. Ziel war es, zu überprüfen, inwiefern Membrantrennverfahren in der Lage sind, die Teilströme oder den Kopfstrom aufzuarbeiten, um die Entsorgungsmenge zu reduzieren oder Wertstoffe zurückzugewinnen.

Methoden und Resultate :

Durch Probenahme über einen Zeitraum von mehreren Wochen von den verschiedenen ALR-Teilströmen, sowie Feed-, Kopf- und Sumpfstrom der Rektifikationskolonne sollte aufgrund der Massenströme und Zusammensetzungen die Eignung der verschiedenen Membranverfahren überprüft und diskutiert werden. Am sinnvollsten erwies sich eine weitere Aufarbeitung des Kopfproduktes mittels nachgeschalteter Dampfpermeation und Rektifikation zur Rückgewinnung von Aceton. Mit Hilfe des Simulationsprogrammes ASPEN+ wurde das Zusammenspiel zwischen Rektifikation-Dampfpermeation-Rektifikation untersucht und optimiert. Eine Kostenschätzung zeigte deutlich das hohe Einsparungspotential der Anlage.

Ergebnis :

Durch eine Kombination von Dampfpermeation und Rektifikation kann aus dem Kopfprodukt der Abwasserreinigungskolonie prinzipiell sehr reines Aceton zurückgewonnen werden. Sollten die Versuche die geforderten und berechneten Reinheiten bestätigen, sodaß das Aceton wieder in der Produktion eingesetzt werden kann, läge die Amortisationszeit der Anlage unter 1 Jahr.

Wissensbasierte, datenbankunterstützte apparate- und verfahrenstechnische Auslegung von Anlagen zur Ultrafiltration

Dipl.-Ing. Falk Beyer, Dr.-Ing. Ralph Günther, Prof. Dr.-Ing. Jobst Hapke,

Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Apparatbau, Elßendorfer Str. 38, 21073 Hamburg

Die Auslegung eines Ultrafiltrationsprozesses reicht von der Modulauswahl bis hin zur Festlegung der Anlagenausführung sowie der Betriebsparameter. Der Findung optimaler bzw. optimierter Lösungen stehen im wesentlichen die im folgenden genannten Tatsachen gegenüber. Für die Auswahl der für ein bestimmtes Trennproblem geeigneten Module existieren nur wenige als allgemeingültig anerkannte Fakten und Regeln. Die den Stofftransport bei der Ultrafiltration beeinflussenden Faktoren sind äußerst vielfältig und zum Teil noch unbekannt. Eine Vorausberechnung der Leistungsfähigkeit (Permeatfluß, Rückhaltung der Membran) mit Hilfe eines allgemeingültigen Ansatzes ist nicht möglich. Auf mehr oder weniger umfangreiche Versuche kann folglich nicht verzichtet werden. In der Ausführung der Anlage steckt ein großes Optimierungspotential, welches häufig durch die Anwendung von „short-cut-Methoden“ ungenutzt bleibt.

Durch die Bereitstellung von Informationen über die kommerziell erhältlichen Module mit ihren charakteristischen Daten (Geometrie-, Leistungsdaten, Einsatzgrenzen) sowie die Nutzbarmachung von die Modulauswahl betreffenden Expertenwissen, läßt sich die Anzahl der für ein bestimmtes Trennproblem geeigneten Module effizient eingrenzen. Hierzu wurde eine Datenbank sowie eine Wissensbasis, die Fakten und Regeln zur Auswahl von Modulen enthält, aufgebaut. Im Hinblick auf ein konkretes Trennproblem kann mit Hilfe der Wissensbasis und den in der Datenbank enthaltenen Informationen, eine fakten- sowie erfahrungsorientierte Auswahl von geeigneten Modulen erfolgen. Zum Entscheidungsprozeß tragen vom Nutzer zu machende Angaben über das Stoffsystem, über Randbedingungen sowie die Ziele der Trennung und programmseitig enthaltene Fakten über die jeweiligen Membranmaterialien und Modultypen bei.

Da zur Beschreibung des Stofftransportes kein allgemeingültiges Modell existiert, liegt ein sinnvoller Weg in der Bereitstellung von bereits experimentell ermittelten Daten sowie in der Möglichkeit, mit Hilfe eines Minimums an neu ermittelten Daten eine Simulation durchführen zu können. Basis des aufgebauten datenbankunterstützten Programms ist ein halbempirisches Modell, das den Membran- und einen sogenannten kumulierten Widerstand berücksichtigt. Die Ermittlung des Zusammenhangs zwischen dem kumulierten Widerstandes und den Betriebsparametern erfolgt individuell für jeden Anwendungsfall, basierend auf experimentell ermittelten oder in der Datenbank enthaltenen Daten. Die Anwendung des Programms erlaubt ein Sichtbarmachen des Einflusses verschiedener Betriebsparameter, wie z. B. des Druckes, des Feedvolumenstromes und der Temperatur, auf den Permeatfluß sowie die Rückhaltung des jeweiligen Moduls.

Im Hinblick auf die Anlagenauslegung kann durch die Variation verschiedener Parameter, wie z. B. des Druckes und Volumenstromes des in die Stufe(n) eintretenden Feeds, der Stufenzahl, der Volumenreduktion pro Stufe sowie des Druckes des die Stufe(n) verlassenen Retentats, eine optimierte Lösung, z. B. im Hinblick auf die spezifischen Kosten als Zielgröße, gefunden werden. Das aufgebaute Programm basiert auf den im Simulationsteil enthaltenen stoffsystem- und modulspezifischen Daten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit Hilfe der vorgestellten Werkzeuge eine zeit- und kostensparende sowie optimierte apparate- und verfahrenstechnische Auslegung von Ultrafiltrationsanlagen möglich ist.

Ermittlung spezifischer Phasengrenzflächen in Membrankontaktapparaten

Achim Bergfort, Herwig Brunner

Universität Stuttgart
Lehrstuhl für Grenzflächenverfahrenstechnik, 70569 Stuttgart

Zielsetzung

Das Einbringen einer porösen Membran bei der Kontaktierung zweier Flüssigkeiten oder einem Gas und einer Flüssigkeit bietet den Vorteil der örtliche Fixierung der Phasengrenzfläche, wobei jedoch ein weiterer Stofftransportwiderstand erzeugt wird. Betrachtet man den Stoffübergang flüssig / flüssig (Extraktion) oder flüssig/gasförmig (Ab- und Desorption) so läßt sich zeigen, daß der Membranwiderstand in der Regel sehr klein ist, da man Stoffsysteme mit Verteilungskoeffizienten anstrebt, die entweder sehr groß ($K \gg 1$) oder sehr klein ($K \ll 1$) sind. Der gesamte Stofftransport wird dann durch den Widerstand einer angrenzenden Phasengrenzschicht kontrolliert.

Methoden und Resultate

In Anlehnung an die Bestimmung von Phasengrenzflächen in thermischen Trennkolonnen wurde die CO_2 -Absorption aus Gasgemischen in Kalilauge untersucht. Die Waschflüssigkeit wurde dazu im Modulaußenraum geführt. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß dieses Chemisorptionssystem dazu geeignet ist, um hydrophobe Membranen zu charakterisieren. Die Anwendung des HTU/NTU (height/number of transfer unit)-Modells auf Membrankontaktoren erlaubt die Ermittlung der spezifisch wirksamen Phasengrenzflächen, die im folgenden für zwei unterschiedliche Membrankontaktoren aus PP-Hohlfasern angegeben sind.

	Modul 1	Modul 2
geometrische Membranfläche (außen) [m^2]	1,7	0,32
spez. Membranfläche (außen) [m^2/m^3]	3967	4032
<i>Experimentell</i>		
wirksame spez. Phasengrenzfläche [m^2/m^3]	1978	906
Strömungsfaktor ϕ_M	0,499	0,225
<i>Beitrag zu wirksamer spez. Phasengrenzfläche [m^2/m^3]</i>		
Flüssigphase incl. chem. Reaktion ($1/\beta^{LR}$) :	1865 (95%)	832 (92%)
Gasphase im Faserinnenraum ($1/\beta^G$) :	47 (2%)	33 (3,5%)
Gasphase in Membranpore ($1/\beta^M$) :	66 (3%)	41 (4,5%)

Tab. 1: Experimentell ermittelte wirksame Phasengrenzfläche in zwei Membrankontaktoren mit vergleichbaren spezifischen Membranflächen; β : Stoffübergangskoeffizient.

Entsprechend dem Benetzungsfaktor bei stetigem Kontakt zweier Phasen wird ein Strömungsfaktor φ_M definiert, der die Wirksamkeit der eingesetzten Membranfläche für den Stoffdurchgang definiert.

$$\varphi_M = \frac{\text{wirksame spez. Phasengrenzfläche}}{\text{geometrisch vorhandene spez. Membranfläche}} \leq 1$$

Modul 1 weist dementsprechend eine bessere Strömungsführung im Außenraum als Modul 2 auf und bietet bei vergleichbarer spezifischer Membranfläche eine größere wirksame Phasengrenzfläche.

Ergebnis

Neben der Ermittlung der Stoffaustauschfläche, die eine wichtige Größe für die Prozeßauslegung darstellt, kann somit auch eine Bewertung von Kontaktormodulen in Bezug auf ihre Strömungsführung im Außenraum erfolgen.

Poröse Systeme über das Sol-Gel Verfahren für die Nanofiltration

Stefan Tudyka¹, Norbert Stroh¹, Karl Pflanz, Fritz Aldinger² und Herwig Brunner¹

¹Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik

²Max-Planck-Institut für Metallforschung

70569 Stuttgart

Zielsetzung

Poröse keramische Materialien gewinnen aufgrund ihrer guten chemischen und thermischen Stabilität in Membrananwendungen zunehmend an Bedeutung. Ein Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten konzentriert sich auf die Entwicklung meso- und mikroporöser Oxide für die Nanofiltration. Die Membranen befinden sich im Entwicklungsstadium und sind trotz widersprüchlicher Angaben noch nicht kommerziell erhältlich. Die überwiegende Zahl der Untersuchungen bezieht sich dabei auf binäre Phasen des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, da hier geeignete Precursoren (Alkoxide) vorliegen und die geforderten Membraneigenschaften hinsichtlich chemischer und thermischer Stabilität erfüllt sind. Gemischtoxidische $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -Membranen wurden bisher noch nicht in die Untersuchungen miteinbezogen. Das Potential gemischtoxidischer Membranen wird durch eine kürzlich entwickelte UF-Membran aus MgAl_2O_4 (Spinell) verdeutlicht.

Ziel unserer Arbeit ist die Untersuchung, ob sich poröse $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -Systeme über das Sol-Gel Verfahren herstellen lassen und inwieweit sich diese Materialien für Anwendungen in der Nanofiltration eignen.

Methoden und Resultate

Wir hydrolysierten eine Lösung, die Al-Alkoxide und Ti-Alkoxide im molaren Verhältnis 2:1 aufweist, mit einem großen Wasserüberschuß bei Raumtemperatur. Nach einer gezielten Peptisation mit Säure wurden die Sol-Partikel über verschiedene Techniken, wie Lichtstreuung, Transmissions- und Feldemissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Die während der Sinterung des getrockneten Sols stattfindenden Veränderungen der Phasenzusammensetzung und Porengröße wurden mit den Methoden der Röntgen-Pulverdiffraktometrie, TG/DTA und BET verfolgt.

Bei einer Säurekonzentration von $[H^+]/[M^+]=0.67$ lassen sich Sol-Partikelgrößen um 30 nm erzielen, die auch über 2.5 Monate hinweg unverändert bleiben. Im getrockneten Sol wird Bayerit, $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ nachgewiesen. Beim Erhitzen des getrockneten Sol-Materials kann ab 810 °C die Bildung von TiO_2 (Anatas) und Al_2TiO_5 (Tialit) beobachtet werden, ab 950 °C erfolgt die Bildung von TiO_2 (Rutil) und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund). Tialit zersetzt sich bis 950 °C und bildet sich erneut ab 1300 °C. Eine bei 800 °C für zwei Stunden gesinterte Probe weist ein signifikantes Porenvolumen im Bereich 0.5-2 nm und eine scharfe Porenradienverteilung bei 1.5 nm auf. Die spezifische Oberfläche beträgt 60 m². Untersuchungen zu Beschichtungen des mit Additiven modifizierten Sols auf unterschiedlichen Trägerstrukturen werden zur Zeit durchgeführt.

Ergebnis

Über die Cohydrolyse von Al- und Ti-Alkoxiden und eine spezifische Peptisation lassen sich stabile $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -Sole herstellen. Die Sinterung des getrockneten Sol-Materials führt zu einem porösen Mischoxid mit einer engen Porenradienverteilung. Dieses ist für den Einsatz als Membranmaterial für die Nanofiltration geeignet.

Herstellung von keramischen Flachmembranen über eine Laminiertechnik

R. Naß, B. Walter, H. Schmidt

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Im Stadtwald 43; D-66123 Saarbrücken

Über einen kontrollierten Präzipitationsprozeß wurden nanoskalige oberflächenmodifizierte ZrO_2 -Partikel hergestellt. Die Systeme wurden durch Lösungsmittelentzug zu transparenten Suspensionen aufkonzentriert und über einen Gießprozeß zu dünnen Folien zwischen 3 und 50 μm Dicke vergossen. Die Folien werden auf Polymerfolien vergossen, die anschließend zur weiteren Verarbeitung aufgewickelt werden können. Zur Herstellung von Membranen wurden die Folien auf flachen, porösen Al_2O_3 -Substraten auflaminiert und je nach gewünschter Porengröße zwischen 1000 und 1500°C gebrannt. Die resultierenden Membranen weisen Porendurchmesser von 4 - 200 nm auf. Sie unterscheiden sich von über Tauchprozesse hergestellte Membranen dadurch, daß sie eine extrem glatte Oberfläche und somit eine gute Voraussetzung für die leichte Reinigbarkeit aufweisen. Durch die Möglichkeit, die Trennschicht unabhängig vom Substrat herzustellen und zu lagern, wird eine rationelle Fertigung ermöglicht. Es wird über die physikalisch-chemischen Grundlagen zur Herstellung der nanostrukturierten Membranwerkstoffe, die Herstellung der Flachmembranen und deren Eigenschaften berichtet.

Process Designs for Novel Pervaporation-Based Hybrid-Processes to Recover Organic Compounds from Waste Water

Frank Lipnizki¹, Stephan Hausmanns², Robert. W. Field¹ and Po-Kiong Ten¹

¹Department of Chemical Engineering, The University of Bath, Bath BA2 7AY, United Kingdom

²Institut für Lebensmitteltechnologie, Universität Bonn, D-53117 Bonn, Germany

Introduction

An overview of the different hybrid-processes combining pervaporation with a conventional separation as a tool to recover organic compounds from waste water will be given. Analysing potential applications shows that pervaporation alone will rarely be economical due to the purity required nowadays in waste water treatment. The limitation on flux owing to the activity being the driving force of the pervaporation process, is a severe limitation at low contaminant concentrations. This limitation restricts the purity achievable with pervaporation. One solution to overcome these limitations is to integrate pervaporation into a package of different processes to form a range of 'hybrid processes'.

Aims

Virtually every separation process can be combined with a pervaporation process to form a hybrid process as long as it is capable of achieving a predefined task under optimised processes conditions. In waste water treatment, pervaporation will be, generally, applied as a pre-treatment before a final polishing step due to its driving force limitations. In cases where membranes with an appropriate selectivity are available the permeate can be treated by liquid-liquid phase separation and the recovered organic compound can be recycled, see Figure 1. Otherwise, the concentrated, and therefore volumetric reduced, waste stream has to be treated by less favourite alternatives such as incineration. In both cases the retentate is further treated by a polishing process. In this study the potentials of the following processes as polishing step within a pervaporation-based hybrid process will be analysed:

- Oxidation
- Electro-Chemical Destruction

Furthermore, a special case of hybrid processes combining two pervaporation units, one with 'high-selectivity/low flux' membranes and the other with 'low-selectivity/high flux' membranes is presented.

Methods and Results

The pervaporation unit is analysed using a simulation package developed at the University of Bath. In this simulation a 'Finite Elements in Succession Method' is applied to divide the membrane area of the pervaporation unit into small segments and to solve the mass, concentration and energy balance for each of these elements. In a parameter study the influence of different process parameters like e.g. temperatures, pressures and change over concentrations between the processes on the hybrid process will be discussed. The influence of different process parameters on the economics of the hybrid process is analysed in a sensitivity analysis using spreadsheet simulations.

Conclusion

The different hybrid processes analysed have the potential to be integrated into waste treatment systems to meet future environmental targets. Design procedure taking techno-economic aspects into account have been established to provide case-specific solutions.

Acknowledgements

This work is supported by an EPSRC studentship and the University of Bath.

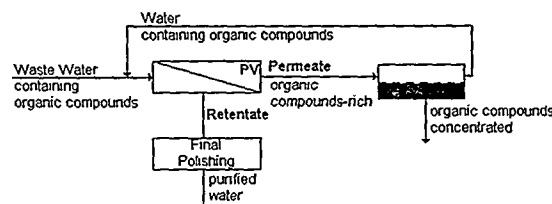


Figure 1: Basic Design of Pervaporation-Based Hybrid for Waste Water Treatment

Einsatz und Rückhaltung von Pd-Kolloiden zur katalytischen Nitritreduktion in einem Hohlfasermembranreaktor

Marc Hähnlein und Klaus-Dieter Vorlop;
TU Braunschweig, Institut für Technische Chemie
Hans-Sommer Str.10, 38106 Braunschweig

Einleitung

Zur katalytischen Nitritreduktion können Pd-Katalysatoren eingesetzt werden. Dabei wird Nitrit selektiv zu Stickstoff reduziert, als unerwünschtes Nebenprodukt entsteht Ammonium. Aktivität und Selektivität zur Stickstoffbildung nehmen mit steigendem pH-Wert ab [1]. Edelmetallkolloide weisen häufig andere katalytische Eigenschaften auf als Trägerkatalysatoren. Dies ist u. a. auf Größeneffekte und fehlende Metall-Trägerwechselwirkungen sowie auf Wechselwirkungen des Metalls mit dem stabilisierenden Schutzkolloid zurückzuführen.

Zur Rückhaltung von nicht-geträgerten kolloidalen Solen für kontinuierliche Prozesse können Hohlfaserdialysatormodule eingesetzt werden.

Ergebnisse

Zur Rückhaltung der kolloidalen Sole wurden diese in das intrakapillare Volumen von Hohlfaserdialysatormodulen eingefüllt. Die Hohlfäden weisen geringe Innendurchmesser (200 μm) und Membranstärken (10-50 μm) auf.

Mittels ethanolischer Reduktion hergestellte Pd/Poly(vinylpyrrolidon)-Kolloide (Pd/PVP) zeigen trotz vergleichbarer Partikelgröße ein deutlich anderes chemisches Verhalten als Pd/Poly(vinylalkohol)-Sole (Pd/PVAL). So zeigen Pd/PVP-Kolloide eine deutlich geringere pH-Abhängigkeit der Ammoniumbildung (Abb. 1). Bei Zugabe von PVP zu Pd/PVAL-Kolloiden wird die Ammoniumbildung verringert (Abb. 2). Es ist bekannt, daß PVP stärkere Wechselwirkungen mit Pd aufweist als PVAL [2].

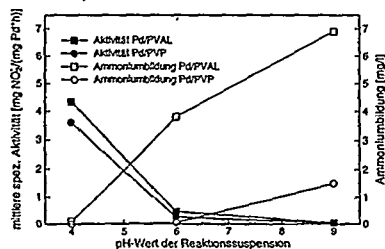


Abb. 1: Aktivität und Ammoniumbildung von Pd/PVP- und Pd/PVAL-Kolloiden in Abhängigkeit vom pH-Wert (Rückhaltung der Kolloide in Hohlfasermembranreaktor)

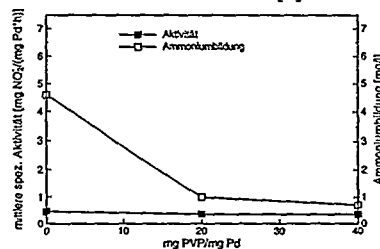


Abb. 2: Einfluss der Zugabe von PVP auf Aktivität und Ammoniumbildung eines Pd/PVAL-Kolloids (Rückhaltung der Kolloide in Hohlfasermembranreaktor, pH 6)

Schlußfolgerung

Trotz vergleichbarer Partikelgröße (4-4,5 nm) weisen Pd/PVP-Kolloide bei der katalytischen Nitritreduktion eine deutlich größere Selektivität auf als Pd/PVAL-Kolloide. Dies deutet auf eine spezifische Wechselwirkung der Polymere mit dem Metallkolloid hin, die noch näher untersucht werden muß. Polymerstabilisierte Edelmetallsolen können im intrakapillaren Volumen von Hohlfaserdialysatoren zurückgehalten werden und so auch in kontinuierlichen Prozessen eingesetzt werden.

Literatur

- [1] Hörold, S.; Dissertation TU Braunschweig, 1995
- [2] Hirai, H.; Makromol Chem. Suppl. 14 (1985), 55-69

Rückgewinnung und Entwässerung von Lösemitteln aus Mutterlaugen durch Dämpfepermeation

Norbert Martin, Dr. Hartmut E. A. Brüscke

Sulzer Chemtech GmbH, Membrantechnik
Friedrichthaler Straße 19, 66540 Neunkirchen-Heinitz

Viele pharmazeutische Wirkstoffe werden im wässrigen Milieu synthetisiert und zur nachfolgenden Isolierung mehreren Verfahrensschritten unterworfen.

Einer der letzten Schritte zur Gewinnung des Feststoffes ist seine Ausfällung aus dem wässrigen Medium durch Zugabe von Lösemitteln, z. B. Alkoholen. Mit diesem Schritt wird die Löslichkeit des wasserlöslichen Wirkstoffes reduziert und damit seine Auskristallisation veranlaßt.

Andererseits werden auch Substanzen in Lösemittel synthetisiert und durch Zugabe von Wasser gefällt. In beiden Fällen entstehen mehr oder weniger stark wasserhaltige Lösemittel.

Nach der Filtration verbleibt eine Mutterlauge mit prozeßbedingtem Wassergehalt und einer Restmenge an Wirkstoff, die seiner Löslichkeit in dem Lösemittel-Wasser-Gemisch entspricht.

Diese Mutterlaugen werden dann entweder direkt oder nach einem ersten internen Verdampfungsschritt zur Rückgewinnung des verbleibenden Wirkstoffes zur Entsorgung abgegeben.

Für die Produktion muß neues entwässertes Lösemittel eingesetzt werden.

Das Sulzer Chemtech Dämpfepermeationsverfahren kombiniert die Rückgewinnung des Wirkstoffes und die Entwässerung des Lösemittels für einen erneuten Einsatz in der Produktion.

Der Gesamtprozeß besteht aus einem Verdampfungsschritt zur Aufkonzentrierung und Abtrennung der Feststoffe vom Lösemittel und einer sofortigen Entwässerung des entstehenden Lösemitteldampfes mittels Pervaporationsmembranen.

Der aufkonzentrierte Wirkstoff wird kontinuierlich aus dem Verdampfer abgezogen, der entwässerte Lösemitteldampf wird für die weitere Verwendung kondensiert.

Damit wird es dem Betreiber ermöglicht, mit einer einzigen Anlage und in einem Prozeßschritt sowohl den Wirkstoff aus Mutterlaugen zurückzugewinnen als auch das entwässerte Lösemittel in den Produktionsprozeß zurückzuführen und logistische sowie finanzielle Aufwendungen für den Ankauf, den Transport, die Lagerung sowie Entsorgung der frischen und gebrauchten Lösemittel zu vermeiden.

Thema: Untersuchungen zum Einfluß elektrischer Felder bei der Cross-Flow-Filtration von keramischen Suspensionen

Autoren: Ch. Münch*, W. Rieß, G. Ziegler

*)Vortragender

- Universität Bayreuth, Lehrstuhl Keramik und Verbundwerkstoffe
(Institut für Materialwissenschaften, IMA I)
Ludwig-Thoma-Straße 36 b
95440 Bayreuth
- Fa. KERAFOI, Keramische Folien GmbH
Stegenthumbach 4-6
92676 Eschenbach i.d.Opf.

Aus patentrechtlichen Gründen können zum jetzigen Zeitpunkt keine genauen Angaben zum Inhalt des geplanten Vortrages gemacht werden. Im Falle einer Berücksichtigung werden wir Ihnen Anfang nächsten Jahres eine Inhaltsangabe zum Abdruck im Tagungshandbuch zukommen lassen.

Zielsetzung

Aufkonzentration von keramischen Suspensionen mittels Cross-Flow-Electro-Filtration.
Die aufkonzentrierten Suspensionen sollen zur Herstellung von hochqualitativen keramischen Bauteilen verwendet werden. (Der geplante Vortrag behandelt ausschließlich den Filtrationsprozeß.)

Methoden und Resultate

Mittels der Cross-Flow-Electro-Filtration konnten keramische Suspensionen bis zu Feststoffgehalten von über 40 Vol.% aufkonzentriert werden.

Ergebnis

Gegenüber der konventionellen Cross-Flow-Filtration lassen sich durch das zusätzliche Anlegen von elektrischen Feldern entscheidende Verbesserungen erreichen.
Die Untersuchungen zeigten, daß sich die Cross-Flow-Electro-Filtration in den Herstellungsprozeß hochqualitativer keramischer Bauteile integrieren läßt.

Charakterisierung einer tubulären Mikrofiltrationsmembran mit Hilfe der Verweilzeitverteilung

W. Kulcke, G. Brunner
TU Hamburg-Harburg, AB Verfahrenstechnik II, 21071 Hamburg

Zielsetzung:

Mikrofiltrationsmembranen werden in vielen industriellen Verfahren zur Abtrennung von kolloidalen Feststoffen aus Prozeßlösungen verwendet. Diese Feststoffe verursachen fast immer internes oder externes Fouling auf der Membran, wodurch sich die Membraneigenschaften wie z.B. die Trenngrenze und die Porenradienverteilung verändern.

Eine neue Möglichkeit, die Porenradienverteilung von Membranen on-line zu bestimmen, wurde von Christensen [1991] vorgestellt. Bei dieser Methode wird die Verweilzeitverteilung einer nicht retardierten Komponente im Permeat gemessen und daraus, mit Hilfe eines Modells, die Porenradienverteilung bestimmt. Ziel der vorgestellten Arbeit ist es, das von Christensen vorgestellte Verfahren weiter zu entwickeln.

Methoden und Ergebnisse:

Das Verfahren wurde mit einer tubulären Mikrofiltrationsmembran aus Polypropylen getestet, die auf einem Permeatsammelrohr montiert war, wie es in der Filtrationsstabsonde der Firma Eppendorf verwendet wird. Abbildung 1 veranschaulicht das Prinzip der Methode zur Bestimmung der Porenradienverteilung. Auf der Feedseite der Membran wurde ein Stufensignal mit L-Ascorbinsäure aufgegeben, welches durch die Membraneigenschaften und die Geometrie der Leitungen verändert wurde. Je nach Beschaffenheit der Membran und der Geometrie der Rohre hinter der Membran kann die Signalantwort steiler oder flacher ausfallen. Das Signal wurde mit einem HPLC UV-Detektor gemessen und aufgezeichnet. Anschließend wurde die Meßkurve normalisiert und nach der Zeit differenziert, so daß die Signalantwort die Form einer Dichteverteilung besitzt.

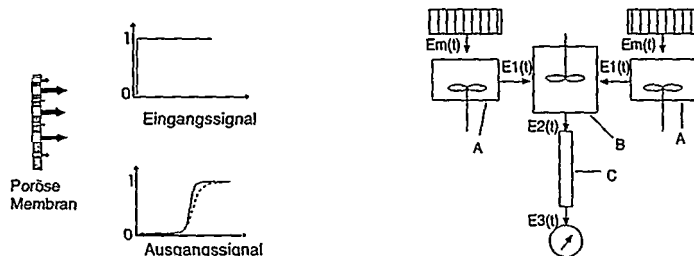


Abb. 1: Prinzip der Charakterisierung von Membranen mit Hilfe des Antwortverhaltens.

Abb.2: Ersatzschaltbild des gesamten Systems

Das Modell beruht auf dem Poiseuilleschen Fluß durch Poren. Größere Poren werden bei gleicher Länge, gleicher Druckdifferenz und gleichen Bedingungen schneller durchströmt als kleinere Poren, so daß das Signal hinter der Membran verschmiert wird. Die Porenradienverteilung wurde mit der logarithmischen Normalverteilung beschrieben, weil diese Verteilung nur für positive Werte definiert ist. Bei Kenntnis der Porosität der Membran, der Membrandicke, der transmembranen Druckdifferenz, der Viskosität und des Permeatstromes, kann mit Hilfe der Varianz und des mittleren Porenradius die Signalantwort der Membran simuliert werden.

Um den Einfluß des Volumens zwischen Membran und Detektor auf das gemessene Signal zu untersuchen, wurde das System mit einer Verschaltung von zwei Rührkesseln mit einem

Christensen L H, Nielsen J, Villadsen J, *Delay and dispersion in an in situ membrane probe for bioreactors*, Chemical Engineering Science, 46 (1991) 3304-3307.

Strömungsrohr beschrieben. Abbildung 2 zeigt das Ersatzschaltbild des Systems, das die Membran und die Permeatsammelkammer in zwei separate Bereiche unterteilt, die im kontinuierlichen Rührkessel [B] vereinigt werden. Das Signal der Membran $E_m(t)$ wird einem kontinuierlichen Rührkessel [A] zugeführt, der das Volumen der Permeatsammelkammer darstellt. Anschließend wird das aus beiden Rührkesseln austretende Signal $E_1(t)$ vereinigt und der Rohrleitung zugeführt, die im Detektor endet. Weil es sich bei der Rohrleitung um kein ideales Strömungsrohr handelt, sondern Dispersion und Mischeffekte existieren, wurde dieser Teil des Systems mit Hilfe eines kontinuierlichen Rührkessels [B] und einem Strömungsrohr [C] beschrieben. Die Signale der einzelnen Teilbereiche $E_m(t)$, $E_1(t)$ und $E_2(t)$ wurden mathematisch durch integrale Faltung miteinander verbunden, das Strömungsrohr [C] wurde mit Hilfe der numerischen Dispersion dargestellt.

Als erstes wurde die Signalantwort des Systems ohne Membran gemessen und daran die Parameter der jeweiligen Funktionen für $E_2(t)$ und $E_3(t)$ angepaßt. Das Signal $E_1(t)$ wird durch die Geometrie der Permeatsammelkammer bestimmt.

Abbildung 3 zeigt die gemessene und die simulierte Systemantwort einer sauberen Membran. Die Versuchsbedingungen waren ein Volumenstrom von 1 ml min^{-1} und eine transmembrane Druckdifferenz von $0,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Die sich aus der Simulation ergebenden Werte für die Porenradienverteilung sind ein mittlerer Porenradius von $0,12 \text{ }\mu\text{m}$ und eine Varianz von $9,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Der Hersteller gibt einen Porendurchmesser von $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ an. Auffällig ist die sehr geringe Varianz der ermittelten Verteilung. In Abbildung 4 sind die Antwortsignale der gleichen Membran im sauberen und im verschmutzten Zustand dargestellt. Die Verschmutzung wurde mit einer Papieremulsion erzeugt, die eine sichtbare Deckschicht auf der Membran erzeugte. Deutlich ist der unterschiedliche Verlauf beider Signalantworten zu erkennen. Um den Einfluß der Deckschicht auf die Signalantwort zu untersuchen, muß das Modell noch um eine zusätzliche Funktion erweitert werden, die nur die Deckschicht beschreibt. Bei eventuell auftretenden internem Fouling kann das Modell, so wie es hier beschrieben ist, benutzt werden.

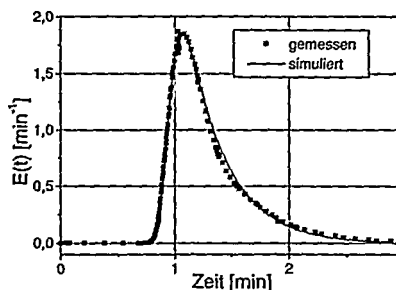


Abb.3: Vergleich der gemessenen und simulierten Signalantwort.

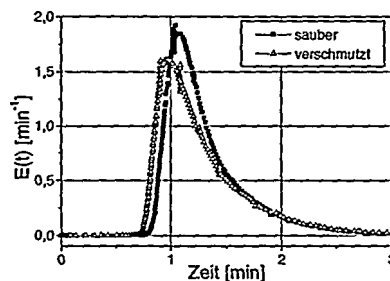


Abb.4: Vergleich der Signalantwort einer sauberen und einer verschmutzten Membran.

Zusammenfassung:

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen deutlich, daß eine Charakterisierung von Mikrofiltrationsmembranen mit Hilfe des Verweilzeitverhaltens möglich ist. Es konnte gezeigt werden, daß der Versuchsaufbau reproduzierbar unterschiedliche Signalantworten für saubere, verschmutzte und gereinigte Membranen erzeugt. Die mit dieser Methode ermittelte Porenradienverteilung für die saubere Membran paßt gut zu den Werten des Membranherstellers. Zukünftig soll das Modell noch erweitert werden, um eine Deckschicht auf der Membran zu simulieren zu können. Außerdem sollen noch andere Tracer und die Auswirkung der Adsorption des Tracers in der Membran und der Deckschicht untersucht werden.

**Fachtreffen Vergasung und Verbrennung
von Abfällen und fossilen Brennstoffen**

Moderne Technologien für die Energieerzeugung aus Abfällen und fossilen Brennstoffen

F. Vollhardt

Dieses Thema ist seit den 60er Jahren in vielen Ausschüssen und Vorträgen behandelt worden. Es hat sich zu diesem Thema ein Stand der Technik ausgebildet, der teilweise in die Vorschriften eingeflossen ist, z.B. die Verbrennungstemperatur, die Verweilzeit, der Sauerstoffüberfluß sowie die Ausbildung der Nachbrennkammer und des Abhitzeessels. Die anfänglich aufgetretenen Schwierigkeiten wie Korrosion, Verschmutzung etc. werden heute beherrscht. Die nachgeschaltete Gasreinigung ist den Vorschriften angepaßt.



DE012179303

The present and the future waste management in Japan.

Yasuaki Harada
Mitsui Engineering and Shipbuilding Co., LTD.
6-4, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

Now in Japan, amount of municipal solid waste which are discharged from household is 40,000,000t/a, amount of industrial solid waste which are discharged from private companies is 230,000,000t/a. Total material balance of Japan is shown in Fig-1.

Here is explained about municipal solid waste (MSW).

Local governments have legally the responsibility of the treatment of MSW. 76% of MSW is incinerated, and 8% is recycled, and 16% is dumped in landfill area.

As shown in Fig-2, incineration ratio is same level with Switzerland because of the geographic background; four islands have many mountains and people are living in narrow area near to seashore.

The number of incineration plants is about 1900, its capacity distribution is shown in Fig-3.

Because there are many smaller plants (most of them are operated batchwise), several problem are existing (dioxin, efficiency of energy recovery etc.).

Now big change is about to start in Japanese MSW field.

Key words of this change are dioxin, life of landfill area, thermal recycle and material recycle.

About dioxin, new regulation of concentration of dioxin in flue gas was declared 1st December 1997. For example, new plant which capacity is more than 96 t/day must reduce its content less than 0.1ng-TEQ/Nm³.

About life of landfill area, Fig-4 showed remained landfill area are decreasing year by year. This background is that people do not want landfill area to be built in their back yard.

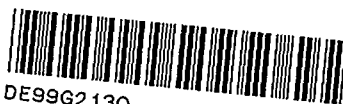
About thermal recycle, MITI is promoting the increase of efficiency of energy recovery from solid waste incineration plants. its background is CO₂ problem.

Fig-5 shows the tendency of total electricity from MSW incineration plants.

About material recycle, people try to re-cycle or re-use valuables in MSW. People hope above problem to be solved simultaneously. Recycling Act and Package Recycling Act were set 1991, 1995, respectively.

These big movement caused technical innovation in the field of incineration.

R&D of the gasification and ash melting process is recognized as the core of its innovation. This R&D is sorted 3 types: kiln type, fluidized bed type and coales bed type.



DE99G2130

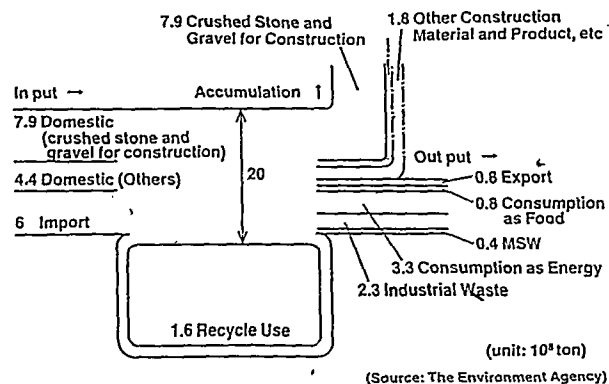


Fig-1 Japanese Material Balance

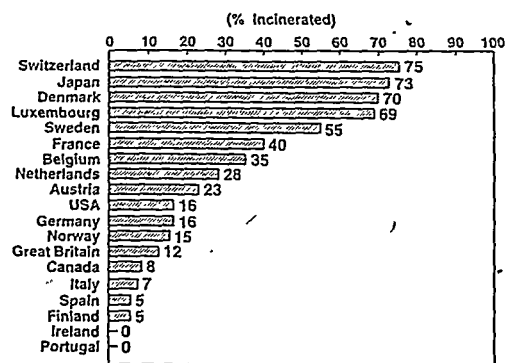


Fig-2 MSW Incinerated Rate in the World

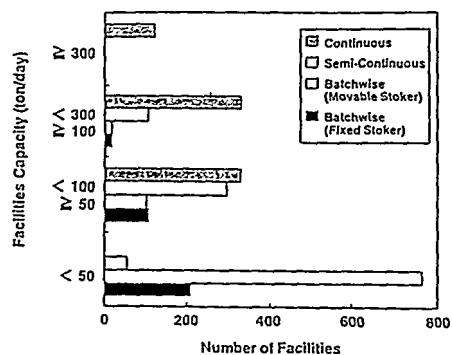


Fig-3 Classification by Incinerator Type

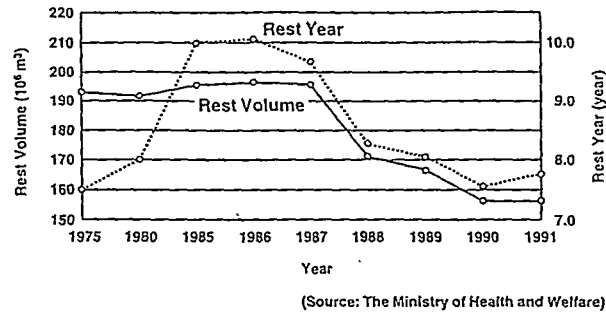


Fig-4 Trend in Rest Volume of Landfill

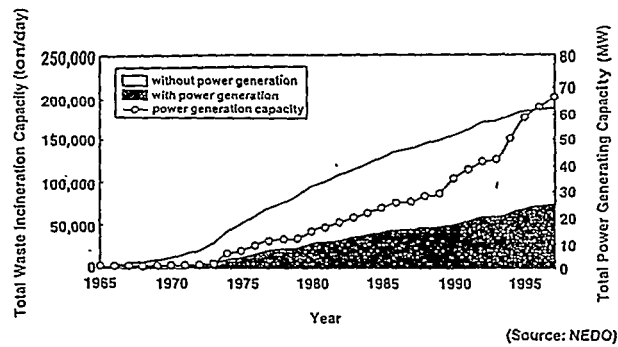


Fig-5 Trend in Power Generation within MSW Incineration Plants

Verfahrenstechnische, konstruktive und werkstofftechnische Aspekte des Schwel-Brenn-Verfahrens



DE012179312

K. W. May, R. Ahrens-Botzong
Siemens AG Energieerzeugung KWU
Postfach 10 10 63, 63010 Offenbach am Main
(Tel. 069/807-3525, Fax -3610)

Das Schwel-Brenn-Verfahren von Siemens ist ein zweistufiges thermisches Verfahren zur Behandlung von Abfällen. Die erste Stufe pyrolysiert das Material bis zu einer Temperatur von 450 °C in einem indirekt beheizten Drehrohr. Der Rückstand wird mechanisch in metallische und mineralische Grobfractionen sowie eine kohlenstoffhaltige Feinfraction getrennt. Diese wird in einer Hochtemperaturbrennkammer zusammen mit dem Schwelgas bei etwa 1300 °C verbrannt. Die Asche wird flüssig abgezogen und in einer Wasservorlage zu einem Schmelzgranulat erstarrt. Neben den geringen Schadstoff-Frachten im Rauchgas ist es ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens, saubere sekundäre Wertstoffe zu erzeugen: eine Eisenfraction, eine NE-Fraction, mineralisches Grobgut sowie ein auslaugbeständiges Schmelzgranulat.

Das Verfahren unterscheidet sich von anderen thermischen Verfahren zur Abfallbehandlung. Deshalb sollen hier einige verfahrenstechnische, konstruktive und werkstoffliche Aspekte betrachtet werden.

Die *Zweckbestimmung der Anlage* ist ein grundlegender Gesichtspunkt:

Offizielle Schätzungen sagen für Deutschland einen Bedarf von rund 25 neuen Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung voraus. Man fordert oder erwartet Entsorgungspreise von unter 200 DM je Mg und eine hohe Flexibilität bezüglich des Durchsatzes und der zu behandelnden Abfälle. Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz wird die Abfallströme mindern und teilweise anders lenken. Der Entsorgungsmarkt wird sich weiter konzentrieren, privatisieren und dabei vertikal integrieren. Das bedeutet u.a., die Anlagen müssen sowohl herkömmlichen Haus- und Gewerbemüll wie auch Industrieabfälle mit ähnlich geringem Schadstoffpotential „verdauen“.

Die Schwel-Brenn-Technik bietet dafür gute Voraussetzungen, weil der Abfall zunächst zerkleinert und dadurch bereits aufgeschlossen wird. Die Pyrolyse im Drehrohr setzt die Homogenisierung fort. Durch die Abtrennung grober metallischer und mineralischer Bestandteile vor der Verbrennung wird ein gleichmäßiger Ausbrand sichergestellt.



DE99G2129

Für die *Aufbereitung der Abfälle* gilt:

Die Schweltrommel muß auf der Eintragsseite durch einen Müllstopfen abgedichtet werden, den die Eintragsschnecke mit einem Kompressionsgang erzeugt. Man schneidet die groben und harten Fraktionen des Abfalls deshalb auf Stücke von maximal 200 mm Länge. Dafür setzt man Rotorscheren ein. Der Abfall muß ihnen so zugeführt werden, daß sie das Material gleichmäßig einziehen können und Zeit zum Auswurf großer Hartteile bleibt. Die so erzeugte Feinmüllmischung muß genügend Weichmaterial enthalten, damit sie komprimierbar ist. Es gibt keine Einschränkungen für Heizwerte und Stückgrößen der Abfallbestandteile.

Über die Konstruktion der *Schweltrommel* wurde früher schon berichtet, hier genügen zwei Aspekte:

Die Großanlage in Fürth besitzt vier Schweltrommeln mit einem nominalen Durchsatz von je 4 Mg/h. Sie sind rund 20 m lang und haben einen Innendurchmesser von etwa 2 m. Diese Trommeln wurden beim Hersteller montiert einschließlich der Laufringe und Zahnkränze. Dann wurden sie weitgehend auf dem Wasserweg nach Fürth transportiert. Wo das nicht möglich ist oder bei größeren Trommeln, muß die Montage am Aufstellungsort erfolgen. Der Transport und die Montage sind somit vom Standort der Anlage und des Trommelherstellers sowie von der Trommelgröße abhängig.

Die Pyrolyseenergie wird über innenliegende Heizrohre im Gegenstrom zugeführt. Die Eintrittstemperatur des Heizgases beträgt rund 550 °C. Die Heizrohre wurden sowohl bei der Demonstrationsanlage in Ulm wie bei der Großanlage in Fürth aus dem Stahl 15Mo3 gefertigt. Nach rund zweijähriger Reisezeit in Ulm, entsprechend etwa 4000 Betriebsstunden unter häufig wechselnder Last, wurde eine vernachlässigbare Waddickenzehrung festgestellt. Korngrenzangriff zeigte sich nur vereinzelt und geringfügig. Offensichtlich bildete sich eine festhaftende Oxidschicht, die vor weiterer Korrosion schützt.

Die Inspektion der Heizrohre bei der Fürther Anlage nach bisher etwa 2500 Betriebsstunden zeigte keine Auffälligkeiten, die auf einen erosiven oder korrosiven Angriff deuten würden.

Die Auftrennung des Pyrolysererückstands (Reststoffs)

entspricht aus Sicht der Abfallentsorgung in etwa der Vortrennung bei mechanisch-biologischen Verfahren und der Schlackeaufbereitung bei der Rostverbrennung. Das Ziel dieses Verfahrensschritts ist die Trennung des brennbaren Kohlenstoffs von den

Recyclingwertstoffen - Steine, Glas, Eisen und NE-Metalle - sowie die sortenreine Trennung dieser Wertstoffe. Der Aufwand dafür kann durch das örtliche Abfallwirtschaftskonzept bestimmt werden. Beim Schmel-Brenn-Verfahren könnte man z.B. die Trennung der metallischen und mineralischen Grobteile einem Wertstoffaufbereiter überlassen. Die Kosten für die Schmel-Brenn-Anlage würden entsprechend sinken.

Zur Reststofftrennung setzt man verschiedene Techniken ein, z.B. Siebkaskaden und Windsichtsysteme. Siebkaskaden wurden bei der Entwicklung des Schmel-Brenn-Verfahrens lange erprobt. Sie bewährten sich bei „klassischem“ Siedlungsabfall, wie er zum Beispiel in japanischen Schmel-Brenn-Anlagen verarbeitet wird. Grobe Drahtgewölle werden vor der Siebung ausgeschleust. Enthält der Abfall jedoch viele drahtige und sperrige Metallteile, wie man bei Industriemüll beobachtet, wird eine Windsichtung oder eine Kombination aus beiden Verfahren Vorteile bieten.

Brennkammer und Abhitzekessel

entsprechen jenen in Staubfeuerungen mit flüssigem Schlackeabzug. Natürlich sind Anpassungen nötig, z.B. an das Verhältnis zwischen verfügbarer Wärme und aufzuschmelzender Masse, an das Schmelzverhalten und die mittlere chemische Zusammensetzung der Schmelze.

Die vollständige Rückführung der *Flugasche*,

die im Abhitzekessel und im Elektrofilter anfällt, zur Hochtemperaturbrennkammer ist ein weiterer Vorteil des Schmel-Brenn-Verfahrens. Die mineralischen Anteile der Flugasche werden dadurch vollständig in den Schlackefluß eingeschmolzen und verlassen den Prozeß als auslaugfestes Schmelzgranulat. Eine Deponierung von Flugasche, wie bei konkurrierenden thermischen Prozessen zur Abfallbehandlung üblich, ist hier nicht erforderlich.

Die Rauchgasreinigung

einer Schmel-Brenn-Anlage unterscheidet sich nicht von Systemen, die man hinter einem Müllrost einsetzt. Trotz der höheren Verbrennungstemperaturen liegt der NO_x -Pegel im Rohrauchgas mit etwa $250 - 300 \text{ mg/m}^3$ i.N. (bei 6 Vol.-% O_2) durch die mehrstufige Verbrennung etwa auf dem gleichen Niveau. Die Konzentrationen aller anderen Schadstoffe im Rauchgas lassen sich durch die üblichen Reinigungstechniken an die gesetzlich vorgegebenen Emissionsgrenzwerte beliebig anpassen.

Zusammenfassung

Das Schmel-Brenn-Verfahren zur Behandlung von Abfällen ist vor allem durch die zwei thermischen Stufen gekennzeichnet: Die Pyrolysestufe schließt den heterogenen Abfall auf. Die Hochtemperaturverbrennung sichert eine gleichmäßige, schadstoffarme Verbrennung bei geringem Rauchgasvolumen, also geringen Schadstoff-Frachten. Die Abtrennung von Wertstoffen nach der Pyrolyse erlaubt Recycling bei hoher Reinheit. Alle Schritte des Verfahrens sind schon lange in die Technik eingeführt. Die besonderen Eigenschaften der unterschiedlichen Abfälle erfordern einige verfahrenstechnische, konstruktive und werkstoffliche Anpassungen.

Ein zweistufiges Verfahren ist offener als herkömmliche „monolithische“ Verfahren. Man kann es leichter an regionale Konzepte anpassen. In diese Richtung weist die Abfallwirtschaft durch die wachsende vertikale Integration der Entsorgungskette.

Die Entsorgungskosten wurden zu einem wesentlichen Kriterium in der Abfallwirtschaft. Für zukunftsfähiges Wirtschaften ist jedoch ein hoher technologischer Standard bei der Entsorgung nötig und der ist aufwendig. Man sollte die Flexibilität der Verfahren deshalb nicht zur Übererfüllung gesetzlicher Vorgaben nutzen, sondern für angemessene Vereinfachungen!

Sondermüllverbrennung im Drehrohrföfen

Hans Piechura, Oberhausen
Hanss Nicol Werner, Gustavsburg

MAN Gutehoffnungshütte AG, Postfach 110240, 46122 Oberhausen

Aufgezeigt wird die Entwicklung der Sondermüllverbrennung von den ersten Anfängen in der chemischen Industrie in den 50er Jahren über Schachtofen, Rostofen und Brennmuffeln bis zur modernen Rückstandsverbrennung mit Drehrohrtechnologie. Hierbei wird auch über die konstruktive Weiterentwicklung des Drehrohres als Herzstück der Anlage berichtet.

Zu den konstruktiven Merkmalen der Verbrennungsanlage gehört eine prozestechnische Optimierung sowohl der Verbrennungsbedingungen als auch der Gasreinigung, um die Anforderungen der 17. BImSchV und der Europäischen Verbrennungsrichtlinie zu erfüllen. Diese Optimierungen werden anhand neuerer ausgeführten Beispiele beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

Nutzung von heizwertreichen Sonderbrennstoffen in der Rostverbrennung

U. Patze, Dr. H. Lorson
Noell-KRC Energie- und Umwelttechnik
Alfred-Nobel-Straße 20
97080 Würzburg



Nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz ist für Abfälle mit einem Heizwert von mehr als 11000 KJ/kg eine thermische Verwertung gleichrangig zu der stofflichen Verwertung definiert. Das bedeutet, daß zukünftig heizwertreiche Reststoffe in Kraftwerken außerhalb von Müllverbrennungsanlagen verwertet werden können. Für eine solche Verwertung in Frage kommen hauptsächlich BRAM, Sortierreste aus dem DSD-System, Holz und Gummiabfälle. Alle diese Brennstoffe haben Heizwerte im Bereich zwischen 11000 und 30000 KJ/kg und können in den klassischen Rostanlagen, wie sie aus der Müllverbrennung bekannt sind, nicht verbrannt werden.

Resultierend aus den Erfahrungen mit der Verbrennung von inhomogenem Brennstoff, hat die Noell-KRC Energie- und Umwelttechnik GmbH ihr Feuerungssystem insbesondere das Rostsystem an die geänderten Randbedingungen angepaßt.

Der KRC-Rost ist als Vorschubrost ausgebildet und besteht in Längsrichtung aus drei separaten Rostzonen. Die ersten beiden sind 6° geneigt und bilden den Hauptrost. Aufgrund der geringen Neigung ist ein unkontrolliertes Durchrutschen oder Herabrollen von Müll ausgeschlossen. Der Mülltransport und die Verweilzeit wird gezielt über die Rostgeschwindigkeit eingestellt. Die dritte Zone, der sogenannte Ausbrandrost, ist durch eine Stufe abgesetzt und horizontal ausgeführt. Größere Glutbrocken werden durch das Herabfallen über diese Stufe aufgebrochen und können auch im Inneren ausbrennen.

Jede Rostzone ist mit einem eigenen Hydraulikantrieb ausgestattet, der eine individuelle Einstellung der Hublänge und der Geschwindigkeit ermöglicht. So kann die Verweilzeit und die Schürung in den einzelnen Abschnitten des Verbrennungsprozesses optimal angepaßt werden.

In einer Weiterentwicklung des Rostsystems wurde im April 1994 erstmals ein wassergekühlter Rostbelag in einer Betriebsanlage installiert. Durch die effiziente Kühlung ergeben sich folgende entscheidende Vorteile:

- Keine Einschränkungen des Rostbetriebs durch thermische Belastung bei hohen Heizwerten.
- Massive Reduzierung des thermischen Verschleißes und damit Erhöhung der Materialstandzeit.
- Erhebliche Verringerung des Rostdurchfalls, da aufgrund der tiefen und konstanten Roststabilitäten kaum mehr dehnungsbedingte Schlitze zwischen den Stäben entstehen.
- Entkopplung der Prozesse "Rostkühlung" und "Verbrennungsführung". Die einzelnen Luftströme der Primärluft können entsprechend den Anforderungen des



Verbrennungsprozesses optimal eingestellt werden, ohne Einschränkungen durch Mindestkühlluftmengen.

- Gleichmäßige Luftverteilung über der Rostfläche über die gesamte Reisezeit, da Spalten vermieden werden und die Luftaustrittsöffnungen frei von Verschmutzung bleiben.

Inzwischen sind 9 wassergekühlte Roste gebaut oder befinden sich in der Abwicklung. Diese Roste weisen inzwischen in Summe mehr als 120.000 Betriebsstunden aus. Das System wurde, auch von der Kühlwasserführung, der Roststabsausführung mit den Notlaufeigenschaften, konsequent weiterentwickelt, so daß ein großtechnisch voll erprobtes System zur Verfügung steht. Der Einsatzbereich des wassergekühlten Rostes liegt zwischen 12.000 KJ/kg bis 30.000 KJ/kg (Gummischnitzel).

Ein solches Rostsystem kam beim Umbau eines bestehenden 100 MW-Kohlestaubkessel zum Einsatz. In dieser Anlage wird seit November 97 ein Mix aus Kunststoffen, BRAM, Altholz und Gummi-Schnitzeln verbrannt.

Über die Betriebserfahrungen dieser 100MW-Anlage wird berichtet.

VERBRENNUNG UND VERGASUNG VON RÜCKSTÄNDEN IN ROSTSYSTEMEN

Dr.-Ing. M. Beckmann, Clausthaler Umwelttechnik Institut GmbH

Prof. Dr.-Ing. R. Scholz, Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik der TU Clausthal

ZUSAMMENFASSUNG

Die thermische Behandlung von Restmüll erfolgt überwiegend durch Verbrennung in Rostsystemen (MVA). Um über die durch die Entwicklung von Sekundärmaßnahmen (z.B. Abgasreinigung) in den vergangenen 10 Jahren erzielten Schadstoffminderungen hinaus Ziele wie die Senkung der Abgasmassenströme und damit die Reduzierung der Emissionsfrachten, die Beeinflussung der Reststoffeigenschaften, die Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades zu erreichen, muß das zur Optimierung der Prozeßführung im thermischen Haupt-

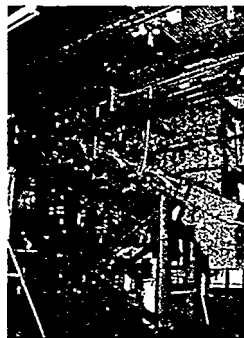


Abb. 1: Rückschubrost-Pilotanlage.

verfahren (Primärmaßnahmen) vorhandene Potential weiter ausgeschöpft werden. Eine aussichtsreiche Entwicklung stellt die Vergasung auf dem Rost mit getrennter Nachverbrennung dar.

Im Gegensatz zur konventionellen Prozeßführung mit überlappenden Reaktionszonen ergibt sich durch die deutliche Trennung der Teilschritte: Feststoffumsatz auf dem Rost, Nachverbrennung der Gase und Wärmeübertragung die Möglichkeit einer unabhängigen Optimierung der zugehörigen Teilaufgaben. Wird der Feststoff auf dem Rost stark unterstöchiometrisch (Vergasung) umgesetzt, so kann die Nachverbrennung der erzeugten Gase wie in einer eigenständigen Feuerung optimiert werden.

An einer diesem Konzept entsprechenden Pilotanlage (Abb. 1 und 2) wurden für verschiedene Modellstoffe (Holz, Braunkohle) sowie für Restabfälle u.a. die Auswirkungen der Luftzahl und -stufung, Rostabgeschwindigkeit, Sauerstoffanreicherung in



Abb. 2: Nachbrennkammersystem.

der Vergasung und der Luftstufung und Abgasrückführung in der Nachverbrennung untersucht.

Durch die insbesondere bei Rostsystemen zahlreich vorhandenen Möglichkeiten zur Steuerung der Sauerstoffzufuhr, Temperatur und Verweilzeit entlang des Reaktionsweges lassen sich bei der Vergasung ebenso wie bei der Verbrennung sehr niedrige Glühverluste der Reststoffe erreichen (Abb. 3). Über die Vorteile einer getrennten Prozeßführung hinaus werden bei der Vergasungs-Nachverbrennungsfahrweise zusätzlich u.a. Flugstaubkonzentrationen erheblich gesenkt (Abb. 3).

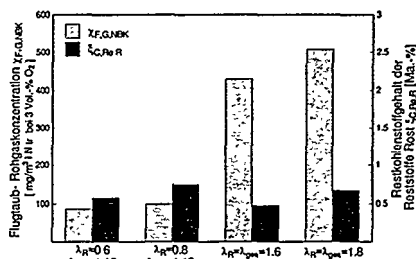


Abb. 3: Staubkonzentration im Rohgas und Glühverlust der Reststoffe.

Die Übertragung von bekannten Primärmaßnahmen auf den Nachverbrennungsprozeß führt zu deutlichen Reduzierungen von Stickoxiden (Abb. 4) bei gleichzeitig hohem Ausbrand. Die Gesamtluftzahlen sind mit $\lambda_{ges} \approx 1,2$ gegenüber der konventionellen Fahrweise mit $\lambda_{ges} \approx 1,8$ erheblich niedriger. Die Senkung der Luftzahlen wirkt sich entsprechend auf die Reduzierung der Abgasströme, der Emissionsfrachten und letztlich auch auf die Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades aus.

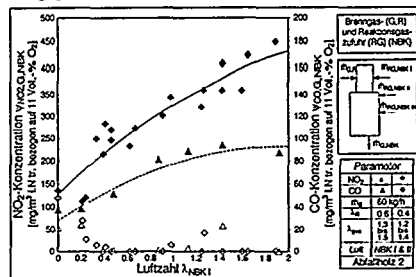


Abb. 4: NO_2 - und CO Konzentrationen bei verschiedenen λ_{ges} .



Thermochemische Umwandlung von Biomassenabfällen in einem neuartigen Mikrowellen-Hochdruck-Reaktor

Ch. M. Lorth, J. T. Bohlmann, R. Buchholz, Institut für Biotechnologie, Fachgebiet Bioverfahrenstechnik, Seestraße 13, Sekr. GG2, 13353 Berlin, Tel.: 030/314-27585

Zielsetzung

Feuchte organische Abfälle wie z.B. Fermentationsrückstände, Abfallschlämme aus der Papierindustrie und Klärschlämme aus der Abwasserreinigung sind durch einen hohen Wassergehalt (> 70%) gekennzeichnet. Ein Forschungsschwerpunkt am Institut für Biotechnologie, Fachgebiet Bioverfahrenstechnik, ist die Entwicklung eines Mikrowellen-Hochdruck-Verfahrens zur thermochemischen Umwandlung von feuchten organischen Abfällen. Dieses Verfahren hat im Gegensatz zu den herkömmlichen Verfahren wie Verbrennung, Pyrolyse oder Vergasung den Vorteil, daß der organische Anteil der Abfälle ohne eine vorherige Trocknung in flüssige, als Energieträger oder Chemierohstoffe einsetzbare Produkte umgewandelt werden kann. Das Prinzip der thermochemischen Umwandlung ist, daß bei hoher Temperatur (ca. 250°C) und unter hohem Druck (ca. 200 bar) Sauerstoff abgespalten wird. Dadurch werden Produkte erzeugt, die eine größere Energiedichte haben als die Ausgangssubstanz.

Methode

Der größte Kostenfaktor bei konventionellen Heizsystemen ist die Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur von rund 250°C, da die Energie über die Reaktoroberfläche an das zu erwärmende Gut durch Wärmeleitung transportiert werden muß. Dieser Prozeß ist energetisch sehr ungünstig. Auf der Suche nach einem ökonomisch sinnvolleren Heizsystem wird erstmals ein Mikrowellen-Hochdruck-Reaktor eingesetzt. Der Einsatz der Mikrowellen verspricht einen hohen Wirkungsgrad, da die eingetragene Energie unmittelbar zur Erwärmung des Reaktionsmediums genutzt wird.

V Versuchsergebnisse

Bei der thermochemischen Umwandlung von Biomassen werden die hochmolekularen Verbindungen (Cellulose, Lignin usw.) aufgespalten. Dabei entstehen zuerst gasförmige und wasserlöslichen Produkte, wie z.B. Carbonsäuren oder kurzkettige Alkohole. Anschließend kommt es durch weitere Reaktionsschritte zur Bildung der Öl/Teer - Fraktion. Bezogen auf den Trockensubstanzgehalt des Einsatzstoffes gewinnt man 20-25% Öl. Dieses Öl kann als Heizöl oder petrochemischer Rohstoff verwendet werden.





DE012179359

**Neue Ansätze für emissionsarme Verbrennung von Abfällen und fossilen Brennstoffen
durch gezielte Bindungsformenanalyse von flüchtigen Schadstoffen im Brennstoff**

Peter Adolphi

EcoConcept GmbH, Hafenstr. 41, 17489 Greifswald

Zielsetzung

Emissionen sind ein Makel der Verbrennung. Das Spektrum emittierbarer Elemente ist nicht nur bei Abfällen groß. Die Reinigung von Rauchgasen erfordert daher erhebliche technische Aufwendungen und belastet die Gestehungskosten von Energie. Wenn man davon ausgeht, daß Aschebildung und Emission ursächlich zusammenhängen erscheint es im Sinne produktionsintegrierten Umweltschutzes sinnvoll, die Emission bereits während der Verbrennung durch geeignete Aschebildung zu minimieren. Hierzu gibt es technische Lösungen. Diese könnten bei genauerer Brennstoffkenntnis jedoch weit wirkungsvoller eingesetzt werden.

Methoden und Resultate

Der Anteil verschiedener Bindungsformen an der Fixierung von Schwefel, Alkalien und Erdalkalien wurde in Kohlen verschiedener Inkohlung bilanziert. Hierzu wurden die Kohlen mit plasmachemischen Methoden "kalt" aufbereitet, die Rückstände chemisch und mineralogisch charakterisiert und der Aschebildungsprozeß modelliert.

Dabei ergab sich, daß insbesondere bei Braunkohlen "echte Minerale" weit geringfügiger als bisher angenommen an der Aschebildung beteiligt sind. In einigen mitteldeutschen Kohlen rekrutiert sich die Asche zu über 90 % aus organischen Schwefelverbindungen sowie Alkali- und Erdalkali-Humaten. Dieser Anteil sinkt mit beschleunigter Verbrennung. Dabei existieren sowohl Brennstoffe mit Anionenüberschuß als auch solche, bei denen die Bilanz einen Kationenüberschuß ausweist. Die Zusammensetzung der Asche läßt sich sowohl durch Hinzufügen von Brennstoffadditiva als auch durch die Steuerung des Verbrennungsprozesses selbst in weiten Grenzen variieren. Die Emissionen reagieren entsprechend.

Ergebnis

Die Untersuchungen legen eine Renaissance schon abgeschriebener fossiler Brennstoffe nahe. Durch geeignete Konditionierung von Brennstoffen mit organisch gebundenem Kationenüberschuß mit solchen mit Anionenüberschuß lassen sich unter Bedingungen optimierter Wirbelschichten Schadstofffixierungen in den Aschen erreichen, die

- die Nutzung von Brennstoffen mit erhöhten Schadstoffgehalten und
- die Einsparung von Rauchgasreinigungen erlauben.

Dies ist insbesondere für kleindimensionierte Energieanlagen sinnvoll.



DE99G2125

Neuere Entwicklungen zur Lösung der Korrosionsprobleme insbesondere unter reduzierenden Atmosphären

Michael Schütze

Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V.

D-60061 Frankfurt/Main



DE012179368

Als sogenannte reduzierende Atmosphären werden bei technischen Hochtemperaturprozessen i.d.R. solche bezeichnet, deren Sauerstoffpartialdrücke unterhalb von Werten liegen, die auf konventionellen Legierungen die Bildung schützender Oxidschichten aus Cr_2O_3 oder Cr-reichen Eisenoxiden erlauben. Zu solchen Atmosphären zählen praktisch alle Vergasungsatmosphären wie z.B. solche bei der thermischen Entsorgung von (Sonder-)Müll über Vergasung sowie solche bei der Kohle- und der Teervergasung. Gleichzeitig liegen meistens vergleichsweise hohe Gehalte von anderen Komponenten in der Prozeßatmosphäre vor, wie z.B. Schwefel oder Chlor, die zu einem massiven Werkstoffangriff über die Bildung von Metallsulfiden oder Metallchloriden führen. Die Folge sind Werkstoffabtragsraten, die eine häufige Erneuerung der betroffenen Bauteile erfordern bzw. die Betriebstemperaturen auf relativ niedrige Temperaturen begrenzen. Im Falle von sulfidierend wirkenden "reduzierenden" Atmosphären liegen die Werkstoffgrenztemperaturen je nach Legierung nicht höher als 400 bis 500°C. Aus Gründen der Steigerung des Wirkungsgrads in thermischen Anlagen wären höhere Werkstofftemperaturen wünschenswert, insbesondere in Anlagenbereichen, in denen eine Wärmerückgewinnung erfolgt. Der Legierungsentwicklung sind, zumindest wenn komplette Bauteile aus einem Werkstoff gefertigt werden sollen, in dieser Hinsicht enge Grenzen gesetzt. Die meisten Legierungselemente, die sehr stabile Oxidschichten mit Schutzwirkung in den "reduzierenden" Atmosphären ausbilden können, wie Al und Si, führen zu einer deutlichen Beeinträchtigung der mechanischen und der Verarbeitungseigenschaften. In vielen Bereichen der Hochtechnologie (z.B. Luft- und Raumfahrttechnik) wird in solchen Fällen das eigentliche Bauteil werkstoffseitig bezüglich der Herstellbarkeit und der mechanischen Eigenschaften optimiert und anschließend mit einer Beschichtung versehen, die einen optimalen Korrosionsschutz bietet. Die gleiche Vorgehensweise läßt sich auch bei kritischen Bauteilen in Vergasungsanlagen anwenden. In neuerer Zeit wurden Korrosionsschutzschichtsysteme für die Hochtempera-



DE99G2124

turanwendung in "reduzierenden" Atmosphären entwickelt, die sich über atmosphärisches Plasmaspritzen auf preiswerte warmfeste Stähle aufbringen lassen /1-4/. Die Schutzsysteme basieren auf den Elementen Al und Ti, die beide sehr stabile Oxide bilden und das darunterliegende Metall insbesondere in sulfidierend wirkenden "reduzierenden" Atmosphären gegen verstärkten Sulfidangriff schützen. Hauptbestandteil dieser Schutzschichten ist die intermetallische γ -TiAl-Phase, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient nahe bei demjenigen niedriglegierter warmfester Stähle liegt, so daß insbesondere auch ein Abplatzen dieser Beschichtungen als Folge von durch Temperaturwechsel induzierten Spannungen unterdrückt wird. Im Beitrag werden Ergebnisse zu Untersuchungen an solchen Schutzschichtsystemen in H_2S -Atmosphären vorgestellt und deren Schutzwirkung diskutiert.

Literatur

/1/ M. Schulte

Die Rolle von Deckschichtspannungen bei der Hochtemperatur-Sulfidierung von Stählen des Apparatbaus
Shaker Verlag, Aachen 1997

/2/ M. Schütze, M. Nöth

The Sulfidation Resistance of Several Fe- and Ni-Base Alloys and of Two Intermetallics in Atmospheres Containing H_2S at 400 - 700°C
Proc. 13 ICC, S. 1534 - 1542
Australasian Corrosion Association, Melbourne 1996

/3/ M. Schütze, M. Nöth

Materials for High Temperature Sulfidation Resistant Coatings
Proc. EUROCORR '97, S. 79-84
NKF, Oslo 1997

/4/ M. Schütze, M. Nöth

Protective Coatings for High Temperatures and High Sulfur-Low Oxygen Environments
Proc. CORROSION '98
NACE, Houston 1998

Rückstände aus der thermischen Abfallbehandlung: Abfall oder Rohstoff?

Horst Penttinghaus



DE012179377

Mineralogisches Institut der Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 236, 69120 Heidelberg

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
ITC/WGT-Technische Mineralogie, B342
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Die thermische Abfallbehandlung dient einmal der erheblichen Volumenreduktion durch die Überführung der organischen Anteile in Gase und Wasser, zum anderen einer Nutzung der dabei freigesetzten Energie. Die verbleibenden anorganischen Rückstände sind bezüglich ihrer Eigenschaften direkt mit den Prozeßtemperaturen des verwendeten Verfahrens, den Verweilzeiten und Stoffbewegungen im Wärmefeld verknüpft. Liegen die Temperaturen im Bereich bis um 1000°C, resultieren komplexe Gemenge einer Vielzahl von Phasen mit einem nur schwer quantifizierbaren sehr weiten Eigenschaftsspektrum. Die Folge davon ist, daß heute neben einer Nutzung in einem kompositen Versatzmaterial im Steinkohlebergbau die Hauptmengen deponiert werden müssen.

Mit der Einführung höherer Prozeßtemperaturen von 1200° bis 2000°C, etwa im SIEMENS-Schmel-Brenn-Verfahren, oder im THERMOSELECT-Verfahren, gewinnen die anorganischen Rückstände eine andere Bedeutung, da sie nun aus Schmelzen gebildet werden und nach dem Abkühlen als Gläser oder Glaskeramiken vorliegen. In dieser Form weisen die Rückstände ein enges und quantifizierbares Eigenschaftsspektrum auf, sie sind nun als Rohstoffe für eine vielfältige Verwendung optimierbar geworden. Die notwendigen Untersuchungen zu den stabilen Schmelzen im vorhersehbaren Zusammensetzungsraum und ihrem Kristallisationsverhalten beim Abkühlen sind weit fortgeschritten. Das gilt ebenso für das chemische Langzeitverhalten der resultierenden Gläser bzw. Glaskeramiken. Daraus lassen sich die für einen erfolgreichen Einsatz dieser neuen Rohstoffe erforderlichen Bewertungskriterien und Qualitätsskalen herleiten. Sie haben ihren Ursprung in den Erfahrungen mit der Charakterisierung von Gläsern und Glasprodukten zur Verfestigung hochradioaktiver Abfälle und deren Qualitätsmerkmalen. Die Merkmale der Rohstoffqualität lassen sich wie folgt umreißen:



DE99G2123

1. Homogenität (homogene Eigenschaften),
- 2.. Dispersion von Kristallarten,
3. Gehalt und Verteilung der ökotoxischen Elemente,
4. Ausmaß mechanischer Spannungen,
5. Hydrolytische Beständigkeit der Gläser und der Kristallarten,
 - Art der Sekundärphasen
 - Verteilung der ökotoxischen Elemente auf Sekundärphasen und Korrosionslösung
6. Kontaminationen (Relikte aus dem Schmelzprozeß).

Die Sicherstellung der Qualität erfolgt über die Abfallzusammensetzung und die Prozeßkontrolle. Dazu müssen Abfallmischung, Sauerstoffverfügbarkeit in der Schmelze und Verweilzeiten beachtet werden. Kontrolliertes Abkühlen zur Einstellung des Kristallisationsgrades und der Verteilung der ökotoxischen Elemente oder eine Formgebung am Ende des thermischen Verfahrens sind mögliche Optionen.

Bewertungskriterien bilden die Gefüge der Rohstoffe, ihr repräsentatives Volumen, der Phasenbestand und die physikalischen sowie chemischen Eigenschaften. Für die chemischen (hydrolytischen) Eigenschaften stehen aussagekräftige Methoden zur Verfügung, wie der SOXHLET-Test zur Bestimmung der Auflöseseinetik bei 100°C und die Standardtests für die Charakterisierung von Gläsern (DIN 12116, 12111 ..., DIN ISO 695, 712). Es ist ein besonderes Merkmal dieser Stoffgruppe, daß Auflösungsvorgänge homogen verlaufen und die Körper formtreu bleiben. Es erfolgt kein Kornzerfall.

Das Langzeitverhalten der neuen Rohstoffe ist vom speziellen Szenario der Verwendung abhängig. Nach umfangreichen temperatur- und zeitabhängigen Korrosionsexperimenten in offenen und geschlossenen Systemen ist es jetzt möglich, auch für die bei Raumtemperatur sehr langsam ablaufenden Reaktionen die Bildung und Abfolge von Sekundärphasen und den Verbleib der ökotoxischen Elemente weitgehend vorauszusagen.

Die besondere Bedeutung der neuen Rohstoffe liegt in der vielfältigen Verwendung. Sie reicht von Keramiken für Einsatzbereiche wie bei den Basaltschmelzprodukten, über Strahlsande bis zum Kiesersatz. Für die geochemische in situ -Sanierung könnten sie großräumig als Säurepuffer dienen.

Möglichkeiten der untertägigen Beseitigung und Verwertung von Rückständen
aus Verbrennungsanlagen in Salzbergwerken

Hartmut Behnen

Kali und Salz Entsorgung GmbH, Königstor 35, 34117 Kassel



DE012179386

1. Einleitung

Zum Schutz und zur Erhaltung unserer Umwelt kommt einer sicheren und ordnungsgemäßen Beseitigung umweltgefährdender und unvermeidbarer Abfälle eine immer größere Bedeutung zu.

Das Abfallgesetz der Bundesrepublik Deutschland bestimmt, daß die Vermeidung und Verwertung von Abfällen einen höheren Stellenwert als die Beseitigung haben sollen. Trotzdem wird es immer unvermeidbare und nicht verwertbare Abfälle geben, die dann möglichst umweltverträglich und schadlos zu beseitigen sind. Für die Beseitigung und Verwertung sind durch Kali und Steinsalzabbau entstandene Hohlräume hervorragend geeignet und von großer Bedeutung.

Die Rückstände aus Verbrennungsanlagen, insbesondere die Elektrofilterstäube und die Rauchgasreinigungssalze, können neben der untertägigen Beseitigung in einer Untertage-Deponie auch in untertägigen Hohlräumen für gezielte bergtechnische und bergsicherheitliche Maßnahmen verwendet und somit verwertet werden.

Sowohl bei der untertägigen Beseitigung als auch bei der untertägigen Verwertung sind Gesichtspunkte aus den Bereichen des Abfallrechts, des Bergrechts, des Immissionsschutzrechtes, des Wasserrechts, des Arbeitsschutzrechtes heranzuziehen.

2. Anforderungen an Abfälle zur Verwertung

Wenn ein Rückstand aus einer Verbrennungsanlage untertägig verwertet werden soll, sind folgende Schritte erforderlich: chemische Analyse / Deklaration, Prüfung auf Eignung, einzelstoffliche Zulassung.

Unter Berücksichtigung der bergtechnischen Zielsetzung und unter Beachtung der damit abzuleitenden Anforderungen an den Abfall zur Verwertung können für die Verwertung von bergbaufremden Rückständen im wesentlichen drei Verbringungstechniken angewendet werden. Dies sind die mechanische Förderung, die hydraulische Förderung und die pneumatische Förderung.

Jeder untertägigen Verwertungsaktivität müssen bergtechnische und grubensicherheitliche Zielstellungen, z.B. eine Verminderung oder Vergleichmäßigung von Konvergenzen, zugrunde liegen.

3. Untertage-Verwertungen der Kali und Salz-Gruppe

Die untertägige Verwertung von festen Abfällen erfolgt an vier Standorten.

Am Standort Hattorf, Philippsthal, werden vor allem Elektrofilterstäube und Rauchgasreinigungssalze aus Abfallverbrennungsanlagen für die untertägige Verwertung eingesetzt. Die in Silofahrzeugen angelieferten Stoffe werden in einer Konditionier- und Mischanlage unter Zugabe von Salzlösungen oder Wasser zu selbstaushärtenden Versatzmaterialien - Erzeugnissen - verarbeitet. Diese werden mittels Gabelstapler und Tieflader transportiert. Nach dem Einbringen unter Tage werden verbliebene Resthohlräume mit feuchtem Steinsalz verschleudert und somit die Anbindung des Verfüllmaterials an das Gebirge realisiert.



DE99G2 122

Am Standort Wintershall, Heringen, werden ebenfalls vorrangig Rückständen aus Verbrennungsanlagen verwertet.

Die Aschen werden in Silofahrzeugen angeliefert und in zwei Standsilos gefördert. Danach werden die Stoffe trocken in Big-Bags gefüllt und über einen Rütteltisch mechanisch vorverdichtet. Der Einbau der Big-Bags in die untertägigen Hohlräume erfolgt wie am Standort Hattorf.

Am Standort Unterbreizbach werden Rauchgasreinigungsrückstände aus Müllverbrennungsanlagen in bergtechnisch zu sichernden Kuppenabbauen verwertet.

Die angelieferten Stoffe werden in übertägige Standsilos gefüllt. Über Förderschnecken und eine Tandem-Sendeanlage werden die Abfälle dosiert über eine Zellenradschleuse in die Transportleitung übergeben.

Das Versatzmaterial wird pneumatisch direkt von über Tage bis zu den Kuppenhohlräumen gefördert und dort im Sturzversatz eingebracht

Auf dem Steinsalzwerk Bernburg werden zu verwertende Abfälle, wie z.B. Flugaschen aus kohlenbefeuerten Kraftwerken, Braunkohlenaschen, Bodenaushub, Bohrschlämme, REA-Gipse, Form- und Kernsande sowie Strahlmittelrückstände in einer übertägigen Misch- und Aufbereitungsanlage zu Versatzbaustoffen verarbeitet. Das fertige Versatzmaterial wird über eine gekapselte Bandanlage, eine Freifalleitung im Schacht und Muldenkipper zu den bergtechnisch zu sichernden Strossenabbauen, wo sie im Sturzversatz eingebracht werden, gefördert.

4. Untertage-Deponien der Kali und Salz Gruppe

Rückstände aus Verbrennungsanlagen, die nicht in eine der Untertage-Verwertungsanlagen eingebracht werden können, können in einer Untertage-Deponie beseitigt werden.

Die Untertage-Deponie Herfa-Neurode entspricht dem in der TA-Abfall, Teil 1. genannten UTD-Typ 1 mit allen dort genannten Merkmalen.

Das Grubenfeld Wintershall, zu dem die UTD gehört, liegt in der flachen Salzlagerstätte des Werrabekens, die eine Flächenausdehnung von rd. 1.100 km² hat. Das Gesamt-Salinar, das im Zechstein vor ca. 250 Mio. Jahren abgelagert wurde, hat eine Mächtigkeit von ca. 300 m und besteht im wesentlichen aus Steinsalz. Darin sind 2 Kalisalzlager eingebettet, die je etwa 2,5-3 m Mächtigkeit aufweisen. Nur die Kalilager werden auf dem Werk Wintershall abgebaut. Beide Lager sind durch rd. 60 m mittleres Werrasteinsalz getrennt. Das Salzgebirge wird überdeckt durch eine Wechsellagerung von Tonen und Dolomit, darüber steht Buntsandstein in einer Mächtigkeit von 300-600 m an. Vier zu der Wechsellagerung gehörende Tonschichten, zusammen ca. 100 m mächtig, dichten das Salzgebirge gegen den wasserführenden Buntsandstein ab. Diese Tonschichten sind plastisch und wasserdicht.

Zur Einlagerung gelangen vor allem die im Anhang C der TA Abfall, Teil 1. enthaltenen Abfallarten, die als Entsorgungshinweis in der Spalte UTD mit der Präferenz 1 bzw. 2 versehen sind.

Aber auch andere Abfälle, welche die Zuordnungskriterien für eine Einlagerung in übertägigen Sonderabfalldeponien nicht erfüllen, können in einer UTD eingelagert werden.

Im Hinblick auf die Arbeitssicherheit im Bereich des Deponiebetriebes und die Sicherheit des benachbarten Kalibetriebes müssen daher einzulagernde Abfälle eine Vielzahl von Bedingungen erfüllen, von denen hier nur die wichtigsten genannt werden sollen. Sie dürfen nicht explosiv sein, nicht selbstentzündlich,

nicht radioaktiv, nicht infektiös, nicht ausgasend, d.h. sie dürfen weder explosive noch sonstige Schadgase bilden, und sie müssen fest sein, d.h. sie dürfen keine freie Flüssigkeit enthalten. Für jeden einzelnen Abfall wird in Abhängigkeit von dessen Eigenschaften die Verpackung individuell festgelegt.

Die Anlieferung der Abfälle zur UTD kann wahlweise über die Straße per LKW oder über die Bahn erfolgen. Nach der Eingangskontrolle werden die Abfälle zum Schachttransport bereitgestellt bzw. direkt dem Schachttransport zugeführt. Unter Tage werden die Paletten mittels Sattelzugmaschine in das Einlagerungsfeld transportiert. Dort entladt ein Stapler die Transportfahrzeuge und stapelt die Abfälle zur Endlagerung ein.

In die UTD Herfa-Neurode eingelagerte Abfälle werden durch ein Mehrbarrieren-System abgeschlossen. Das Sicherheitsniveau der UTD Herfa-Neurode wird durch die hohe Qualität der natürlichen Barrieren bestimmt. Die für die eingelagerten Abfälle wichtigsten natürlichen Barrieren sind das umgebende gasdichte Salzgebirge und die das Salinar überlagernden Tonschichten. Hinzu kommen als technische Barrieren die Verpackung der Abfälle, die Trennung von Stoffgruppen, der Verschluss von Teilsfeldern, die Trennung von Gewinnungs- und Deponiebetrieb durch Dämme und am Ende die Schachtverfüllung. Die Schachtverfüllungen sind die letzten Barrieren, die die einzige Verbindung von den unter Tage im Salinar eingelagerten Abfällen zum Biozyklus verschließen.

Die Kapazität der UTD wird durch die Schachtförderanlage Herfa bestimmt. Die mögliche Jahreskapazität beträgt ca. 200.000 t. Insgesamt stehen rechnerisch unter Tage Hohlräume für weit mehr als 100 Jahre zur Verfügung. Durch laufenden Abbau der Kalilagerstätte kommen kontinuierlich weitere Hohlräume dazu.

Die Inbetriebnahme der planfestgestellten UTD Zielitz im Bundesland Sachsen-Anhalt am Standort des Kaliwerks Zielitz nördlich von Magdeburg erfolgte im Oktober 1995. Der Stoffkatalog und die Anforderungen an die Vorbehandlung und Verpackung der Abfälle ist mit denen der UTD Herfa-Neurode vergleichbar. Der Standort Zielitz zeichnet sich durch eine gute infrastrukturelle Einbindung aus, LKW- und Bahn-Anlieferungen sind möglich.

Nach Abschluß aller Kontrollen in der vorhandenen Eingangskontroll- und Umschlaghalle werden die palettierten Abfallgebände mit Elektrogabelstaplern in Rollcontainer verladen. Den Transport unter Tage vom Füllort in das Deponiefeld übernehmen Sattelzugmaschinen mit Schwanenhals. Die Einlagerung erfolgt mittels Gabelstapler.

Zusätzlich zu den natürlichen geologischen Barrieren werden analog Herfa-Neurode künstliche Barrieren zwischen den eingelagerten Abfallstoffen und der Biosphäre geschaffen.

Aufgrund der umfangreichen und hochwertigen Kalivorräte eröffnet sich auch hier eine langfristige Perspektive für einen Parallelbetrieb von Kalibergbau und Untertage-Deponie.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß durch Kali- und Steinsalzbergbau entstandene Hohlräume, die stand- und langzeitsicher sind, für die Verwertung und Beseitigung von Rückständen aus Verbrennungsanlagen hervorragend geeignet sind.

Untersuchungen zur Freisetzung von Alkalien aus festen, fossilen und biogenen Brennstoffen

T. Reichelt, C. Klaiber, H. Spliethoff, K. R. G. Hein

Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD), Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 23, 70569 Stuttgart



DE012179395

Zielsetzung

Alkaliverbindungen befinden sich in der mineralischen und organischen Phase fossiler und biogener Brennstoffen und werden bei höheren Verbrennungstemperaturen vermehrt in Form gasförmiger, niedermolekularer Verbindungen freigesetzt. Bei Abkühlung der Rauchgase kondensieren sie und tragen maßgeblich zur Verschlackung, Verschmutzung und Hochtemperaturkorrosion an Wärmetauscheroberflächen bei. Am IVD der Uni Stuttgart wurden mit verschiedenen fossilen (Braun- und Steinkohlen) sowie biogenen Brennstoffen Verbrennungs- und Entgasungsversuche unter definierten Temperaturen und Verweilzeiten durchgeführt. Durch eine detaillierte Analyse des Rohbrennstoffes sowie der Asche bzw. Pyrolyseprodukte konnte das Vorliegen der Alkalien, die wesentlichen Einflußparameter der Alkalienfreisetzung und deren Einbindungsform in den Verbrennungs- bzw. Entgasungsrückständen gezeigt werden. Die so gewonnenen Ergebnisse wurden mit Alkaligasmessungen verglichen, die an halbtechnischen Verbrennungsanlagen des IVD durchgeführt wurden. Das Ziel dieser Untersuchungen besteht einerseits in der grundlegenden, möglichst detaillierten Beschreibung des Freisetzungsprozesses der Alkalien und andererseits in der Entwicklung einer Analysenmethode, die durch Messungen im Labormaßstab, sichere Voraussagen über die zu erwartenden Alkaliemissionen in großtechnischen Feuerungsanlagen erlaubt. Solche Analysen sind z.B. von großer Bedeutung wenn die Auswirkungen eines Brennstoffwechsels in Kraftwerken oder die Mitverbrennung von Biomasse im Vorfeld beurteilt werden muß. Des weiteren können Synergieeffekte von Brennstoffmischungen bezüglich der Alkalienemission systematisch untersucht werden.

Methoden und Resultate

Insgesamt wurden 5 Kohlen und 2 Biomassen bei 6 verschiedenen Temperaturen unter oxidierenden und inerten Bedingungen untersucht. Die Ausgangsbrennstoffe und die Verbrennungs- bzw. Pyrolyserückstände wurden mittels Druckaufschluß in HNO_3/HF und anschließender Analyse durch Atomabsorptionsspektroskopie auf ihre Elementarzusammensetzung untersucht. Darüber hinaus wurde die qualitative und quantitative Einbindungsform der Alkalien und Erdalkalien in der Brennstoffmatrix sowie den Verbrennungs- bzw. Vergasungsrückständen bestimmt. Dazu kam eine am IVD weiterentwickelte Elutionsmethode zum Einsatz, die auf kleine Probenmengen optimiert wurde. Diese Ergebnisse wurden mit Alkaligasmessungen verglichen die im Rahmen mehrerer Meßkampagnen an einem halbtechnischen Flugstromverbrennungsreaktor des IVD gewonnen wurden.

Ergebnis

Für alle eingesetzten Brennstoffe konnte die Verbrennungs- bzw. Pyrolysetemperatur als wichtiger Parameter der Alkalienfreisetzung identifiziert werden. Es konnten brennstoffabhängige Temperaturbereiche bestimmt werden, in denen eine vermehrte Alkalienfreisetzung stattfindet. Diese Temperaturbereiche sind im wesentlichen von der Brennstoffart und Zusammensetzung abhängig.

Über ein breites Brennstoffband konnte eine systematisch stärkere Alkalienfreisetzung unter oxidierenden Bedingungen im Vergleich zur thermischen Umsetzung unter inerter Atmosphäre (Pyrolyse) festgestellt werden. Offensichtlich verbleiben organisch gebundene Alkalien unter inerten Bedingungen bis zu höheren Temperaturen in der Brennstoffmatrix, während unter oxidierenden Bedingungen die Freisetzung mit dem Abbrand der organischen Phase erfolgt.

In Übereinstimmung zur vermehrten Alkalienfreisetzung in bestimmten, brennstoffspezifischen Temperaturbereichen konnte eine deutliche Abnahme von wasserlöslichem Natrium und Kalium in der Asche festgestellt werden. Die in Form einfacher anorganischer Salze eingebundenen Alkalien werden bereits bei niedrigen Temperaturen freigesetzt, während mineralisch gebundene Alkalien erst im oberen Temperaturbereich ausgetrieben werden. Besonders bei jungen Kohlen und biogenen Brennstoffen erfolgt die Freisetzung von Alkalien und die Abnahme wasserlöslicher (=schwach gebundener) Alkalien bereits im unteren Temperaturbereich.

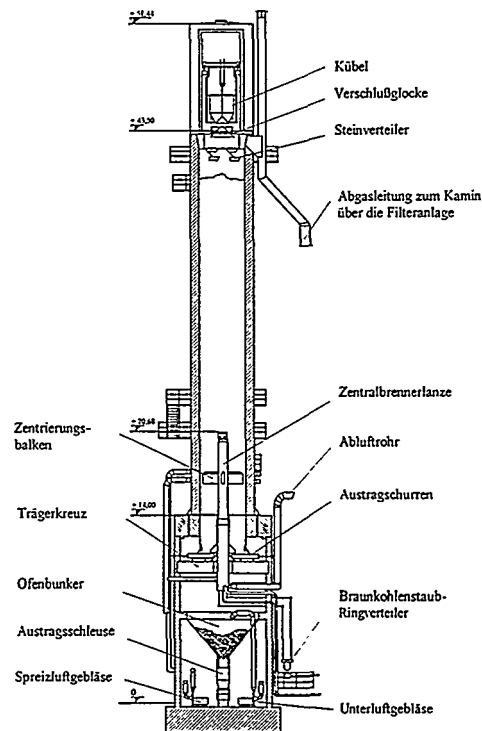
Der Vergleich der Laboruntersuchungen mit quantitativen in-situ Laserfluoreszenzmessungen gasförmiger Alkalichloride an einem halbtechnischen Flugstromreaktor des IVD zeigt eine gute Übereinstimmung.

Dipl.-Ing. Johannes Sticking (Vortragender)
Universität - GII - Paderborn, Fachgruppe Verfahrenstechnik
Pohlweg 55; 33098 Paderborn

Dipl.-Ing. I. Stolzheise
Sauerländische Kalkindustrie GmbH
Warburger Str. 23
59929 Brilon - Messinghausen

Entwicklung und Erprobung einer Brennerlanze für Schachtöfen der Kalkindustrie

Beim Kalkbrennprozeß werden Kalksteine (CaCO_3) durch thermische Dissoziation zu Branntkalk (CaO) und Kohlendioxid (CO_2) zersetzt. Verfahrenstechnisches Problem aller Schachtöfen ist hierbei die gleichmäßige Beaufschlagung des gesamten Ofenquerschnitts mit Brennstoff bzw. mit der zur Entsäuerung notwendigen Wärmeenergie. Aufgrund der unterschiedlichen Preisentwicklung von Koks, Braunkohle und Erdgas und der gestiegenen Qualitätsanforderungen an das Produkt Kalk besteht seit langem ein Interesse, die mit Koks befeuerten konventionellen Schachtöfen je nach Bedarf auf andere Befuerungssysteme umstellen zu können und dabei die Investitionskosten möglichst gering zu halten. Mit einer seit Jahren betriebenen verfahrenstechnischen Weiterentwicklung konventionell befeuerter Schachtöfen ist es der Sauerländischen Kalkindustrie GmbH (SKI) mit der Entwicklung und Erprobung einer zentral im Schachtöfen angeordneten Brennerlanze erstmalig gelungen, ihre Anlagen je nach Bedarf sowohl konventionell mit Koks, als auch mittels der Lanze mit Gas und/oder Braunkohle wirtschaftlich zu betreiben. Bei dem Brenner handelt es sich im wesentlichen um ein System von ineinander gesteckten Rohren. Das so aus hochwarmfesten austenitischen Stahl konstruierte Kammer-System ist für die Trennung und Führung einer Reihe unterschiedlicher Stoffströme verantwortlich. Die Brennerlanze ist zentral im Schachtöfen angeordnet, so daß der Brennstoff direkt in die Verbrennungszone der Kalksteinschüttung eingeblasen wird. In Verbindung mit einer ausgeklügelten Betriebsweise, das neben einer Temperaturüberwachung auch die Analyse der Abgase beinhaltet, wird unter Variation der Stoffströme eine überaus gleichmäßige Beaufschlagung des zentral befeuerten Schachtofens erreicht. Der produzierte Kalk entspricht in jeder Hinsicht höchsten Qualitätsanforderungen. Er zeichnet sich durch eine besonders hohe Reaktivität (Weichbrand) aus und gehört mit einem Rest- CO_2 -Gehalt von unter 3 Gew.-% zur Güteklasse I.



Die Einstellung thermodynamischer Gleichgewichte bei der Vergasung von Rest- und Abfallstoffen durch die Noell-Flugstromtechnologie

Manfred Schingnitz, Jürgen Görz

Noell-KRC Energie- und Umwelttechnik GmbH
Niederlassung Freiberg



DE012179401

Die Anforderungen an die Reingasqualität bei der Vergasung von Rest- und Abfallstoffen werden nicht nur durch die 17. Bundes-Immissionsschutzverordnung oder die Technische Anleitung Luft vorgegeben, sondern sind weitgehend von der Technologie der Weiterverarbeitung oder Anwendung des Synthesegases abhängig.

So ist bei Verbrennung des Vergasungsgases in Kesseln die Anwendung der 17. BImSchV logisch. Bei Einsatz im Gasmotor ist, wie bei Erdgas auch, die Einhaltung der Grenzwerte für Kohlenmonoxid und Stickoxide problematisch und nur durch zusätzliche Reinigungsstufen im Abgasweg hinter dem Gasmotor möglich.

In Bezug auf die zulässigen Konzentrationen an Staub, Halogenen und Schwermetallen sind die Grenzwerte der 17. BImSchV sinnvoll auf das gereinigte unverbrannte Synthesegas anwendbar.

Bei der stofflichen Verwertung des Synthesegase zur Erzeugung chemischer Zwischenprodukte wie Methanol, Ammoniak oder technischem Wasserstoff sind die zulässigen Schadstoffkonzentrationen durch die katalytisch geführten Feinaufbereitungs- und Syntheseprozesse festgelegt und teilweise bis zu zwei Zehnerpotenzen niedriger als nach der 17. BImSchV zugelassen.

Zur optimalen Auslegung der Gasreinigungs- und Konditionierungsanlagen sind die thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen nur teilweise aussagefähig, weil in Abhängigkeit von den thermodynamischen Bedingungen erhebliche Unterschiede zwischen theoretischen Berechnungen und tatsächlichen Ergebnissen vorliegen. Dazu werden Ergebnisse von Vergasungsversuchen in den Technikumsanlagen der Noell-KRC Energie- und Umwelttechnik GmbH, Niederlassung Freiberg, vorgestellt.



DE99G2 120

Fachtreffen Reaktionstechnik

Multifunktionale Reaktoren - ein integriertes Konzept für die innovative und alltägliche Reaktionsführung

Multifunktionale Reaktionsführungen streben eine synergetische Steigerung der Reaktorleistung durch Integration einer weiteren Prozeßfunktion in den Reaktionsapparat an. Die möglichen Leistungsverbesserungen beschränken sich nicht nur auf wesentliche reaktionstechnische Kennzahlen, wie etwa Umsatz, Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute, sondern können auch eine Reihe anderer wichtiger Faktoren, wie Investitions- und Betriebskosten, Stabilität, Verfügbarkeit, Sicherheit und Flexibilität umfassen. Das entscheidende Bewertungskriterium besteht darin, daß die meist erhöhte Komplexität der Reaktionsführung durch die erzielten Begünstigungen für das Verfahren insgesamt eindeutig gerechtfertigt werden können, wobei die aktuelle industrielle Praxis üblicherweise als Maßstab dient.

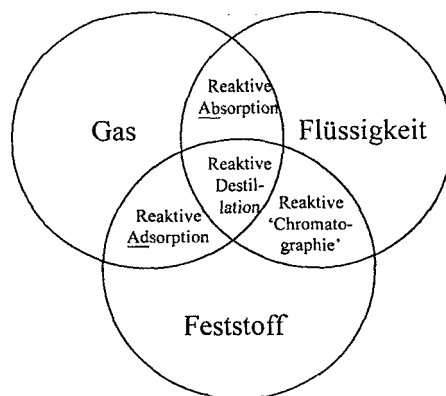
Die allgemeinste Definition eines multifunktionalen Reaktors schließt sowohl gängige Technologien, z.B. Rohrbündelreaktoren und Zeolith-Katalysatoren, als auch interessante Nischen-Anwendungen, z.B. Wärmeregenerator-Reaktoren, bekannte Forschungsobjekte, z.B. Membranreaktoren, und 'exotische' Reaktorkonzepte, z.B. katalytisch beschichtete Mikrowärmeaustauscher, membranumhüllte Katalysatorkörner und Elektrolysen mit integrierten Brennstoffzellen, ein, und bietet dem Reaktionstechniker zahlreiche bzw. aufschlußreiche Analogien und Einblicke an. Das Konzept hat sich als nützliches Hilfsmittel zur systematischen Reaktorauswahl sowie als Denkschablone zum Entwurf neuartiger Reaktoren und erweiterter reaktiver Trennverfahren erwiesen ([1], [2], [3]). Eine multifunktionale Betrachtungsweise hat sich vor allem bei der Eingliederung klar definierbarer, 'makroskopischer' Phänomene in die Reaktionsführung bewährt, weil in solchen Fällen die Vorgänge zuverlässig modelliert, und der geeignete Betriebsbereich sowie eventuelle Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren am leichtesten identifiziert werden können.

Im Laufe der letzten zehn Jahre konnte allerdings ein Abschwächen der ursprünglichen multifunktionalen Ansätze zu Gunsten einfacher Bifunktionalität, d.h. Reaktoren mit einer einzigen zusätzlichen Trennoperation, beobachtet werden. Dadurch wurde nur ein geringer Anteil des Potentials zur gezielten Engpaßbeseitigung und Entwicklung neuer Reaktoren anhand der systematischen Gegenüberstellung unterschiedlicher Reaktortypen erschlossen. Die Bezeichnung multifunktionale Reaktionsführung wird oft lediglich zum Sammelbegriff für spezialisierte und meist stoffspezifische Reaktorsysteme ohne Berücksichtigung irgendwelcher Allgemeingültigkeit degradiert.

Telefon 0231/755-2697
Fax 0231/755-2698
Email agar@chemietechnik.uni-dortmund.de

Gebäude CT-G1, Raum 616
Campus Nord, Emil-Figge-Str. 66
D-44227 Dortmund

zu erreichen mit der
S-Bahn-Linie S1 oder S21
Haltestelle Dortmund-
Universität



Zur Wiederbesinnung auf eine eher grundlegende, jedoch noch übersichtliche Gesamtbetrachtung könnte beispielsweise das abgebildete einfache Klassifizierungsschema dienen. Die dreidimensionale Erweiterung durch einen zusätzlichen Kreis für eine zweite flüssige Phase schließt sowohl die reaktive Extraktion als auch komplexere Reaktionsführungen, wie etwa begaste Reaktoren mit Phasentransferkatalyse, ein. Weiterhin können multifunktionale Reaktionsführungen mit einer überkritischen Phase in diesen Rahmen aufgenommen werden. Anhand dieses Musters lassen sich die Möglichkeiten und Grenzen verschiedener, multifunktionaler Reaktoren durch Erwägung der Ähnlichkeiten und der Abweichungen deutlich erkennen.

Die geschilderte Analyse enthüllt einige interessante Anregungen für neuartige Reaktionsführungen, z.B. reaktive Destillation mit dynamischer Stoffspeicherung in Zwischenbehältern, chromatographische Reaktionsführung mit Temperaturgradienten, Reaktoren mit Umschaltungen zwischen überkritischen und zweiphasigen Verhältnissen, usw. usw. Besonders vielversprechend erscheinen nach wie vor integrierte adsorptive Trennoperationen, weil das Adsorptionsmittel als Fremdstoff einen zusätzlichen Freiheitsgrad im System eröffnet und einen selektiven Eingriff im Konzentrationsprofil ohne unerwünschte Schlupfeffekte zwischen den beteiligten Phasen ermöglicht. Die Verwendung wird allerdings durch die inhärent diskontinuierliche Fahrweise und die oft geringen Konzentrationen begrenzt.

Eine weitere gravierende Unzulänglichkeit bisheriger Überlegungen stellt der Mangel an objektiven Bewertungen der vorgeschlagenen multifunktionalen Reaktoren sowohl untereinander als auch gegenüber dem aktuellen Stand der Technik dar. Die technischen und wirtschaftlichen Erfolgchancen der jeweiligen Konzepte wurden bislang kaum, wenn überhaupt, erörtert. Zur Durchführung von Veresterungsreaktionen findet man beispielsweise in der Literatur kombinierte Reaktorbetriebsweisen mit Destillation, Strippen, Permeation und Adsorption, wobei die Verfasser sich weder mit den Alternativen noch mit üblichen Schaltungen getrennter Reaktions- und Aufarbeitungsstufen quantitativ auseinandersetzen.

Zur Ausarbeitung industrieller Eignungskriterien sollten die Erfolgsaussichten einer multifunktionalen Reaktionsführung anhand von wenigen charakteristischen, leicht zugänglichen Kennzahlen schon in einem frühen Stadium möglichst objektiv und überschlägig bewertet werden. Auf diese Weise kann man häufig klare Hinweise zum passenden Einsatzbereich erhalten. Membranreaktoren eignen sich beispielsweise ausgezeichnet für Bioreaktoren, weil die langsame Membrandiffusion hier den üblichen Reaktionsgeschwindigkeiten besser angepaßt ist, und weil man bei den herrschenden Betriebstemperaturen auf die ganze Vielfalt der Polymermembranen zurückgreifen kann.

Die realisierbaren Leistungssteigerungen hängen maßgeblich von einer guten Abstimmung zwischen den Anforderungen der Reaktionsführung und denjenigen der sekundären 'Unit-Operation'-Funktion ab. Häufig werden aber Trennverfahren und Reaktion ziemlich willkürlich eingetopft, in der schlichten Hoffnung, daß sich irgendwelche Synergien ergeben. Die räumliche Verteilung der Funktionalitäten innerhalb des Reaktors leistet jedoch einen entscheidenden Beitrag zur Durchführbarkeit und Effektivität der multifunktionalen Reaktionsführung, z.B. die bewußte Lokalisierung der katalytischen Aktivität im mittleren Abschnitt und die Verstärkung der Wärmespeicherung in den Endzonen des Wärmergenerator-Reaktors. Diese interne Strukturierung nimmt bei komplexeren Reaktionsapparaten, z.B. Membranreaktoren mit integrierter Wärmeaustauschfläche, einen noch höheren Stellenwert ein. Bei heterogenkatalytischen multifunktionalen Reaktoren könnte man auch die gezielte örtliche Verteilung der katalytischen Aktivität und der sekundären Katalysatoreigenschaften, z.B. Permselektivität, Oberflächendiffusion, im Korn ausnutzen, die durch neue Anfertigungstechnologien der Mikroreaktionstechnik in den letzten Jahren zugänglich geworden sind.

Handlungsbedarf besteht ebenfalls bei der Formulierung allgemeiner, physikalisch-chemisch fundierter Modellansätze, die das modifizierte Verhalten der einzelnen Schritte im kombinierten System und eventuell unter dynamischen Betriebsbedingungen beschreiben können, sowie bei der Entwicklung problemorientierter Versuchsmethoden, die zuverlässige und übertragbare kinetische Parameter liefern.

Nach einer kurzen Schilderung des Konzepts eines multifunktionalen Reaktors und einiger Entwicklungen aus den vergangenen Jahren auf diesem Gebiet (z.B. [4]) wird dessen Anwendung anhand eines neuen Entwurfs zur Reaktionsführung bei der HCN-Synthese im Gasaufheizungsregenerator-Reaktor illustriert. Anschließend folgt eine Zusammenstellung der derzeitigen Mängel sowie der Maßnahmen zu deren Behebung und möglicher Zukunftsperspektiven. Ziel ist die Erstellung eines nützlichen reaktionstechnischen Werkzeugs, das als Ergänzung zu Strategien der Reaktorauswahl seinen berechtigten Platz einnehmen kann.

[1] *Chem. Ing. Tech.* **60**(10):731-741 (1988)

[2] *Chem. Engng. Sci.* **47**(9-11):2195-2206 (1990)

[3] *Chem. Ing. Tech.* **69**(5):613-622 (1997)

[4] *Chem. Engng. Sci.* **49**(24A):4029-4065 (1994)

Nutzen und Grenzen von Chromatographischen Reaktoren als integrierte Produktionsverfahren

Dr.-Ing. Jochen Strube (Vortragender), Dipl.-Ing. Markus Meurer, Prof. Dr.-Ing. H. Schmidt-Traub*

Dr. Michael Schulte, Dr. Reinhard Ditz#

* Universität Dortmund, Lehrstuhl für Anlagentechnik, Emil-Figge Str. 70, D-44221 Dortmund

Merck KGaA, LPRO CHROM, Frankfurter Str. 250, D-64271 Darmstadt

Zielsetzung

Biotransformationen haben in den letzten Jahren einen hohen Stellenwert bei der Herstellung organisch-chemischer Produkte eingenommen, wobei es jedoch nur wenige wirtschaftliche Übertragungen in den Produktionsmaßstab gibt. Kombiniert man die biochemische Umsetzung mit einer chromatographischen Trennoperation in einem Apparat, ist es in vielen Fällen möglich, sowohl den Umsatz und die Produktivität des Reaktionsschrittes als auch die Trennleistung des Chromatographie-Verfahrens signifikant zu erhöhen.

Das optimierte Reaktorkonzept soll im Labormaßstab realisiert und zur Beurteilung seines Langzeitverhaltens über einen längeren Zeitraum betrieben werden.

Methoden

Neben der Einsparung von Investitionskosten können sowohl der Umsatz reversibler oder kinetisch gehemmter Reaktionen als auch die Selektivität einer Reaktion durch das ständige Entfernen einer oder mehrere Produktkomponenten aus der Reaktionszone gesteigert werden. Für den Einsatz als Produktionsverfahren ist neben Batch-Apparaten, die im wesentlichen aus einer mit einer chromatographischen und katalytisch wirksamen Packung gefüllten Einzelsäule bestehen, die Realisierung kontinuierlicher chromatographischer Reaktoren nach dem Simulated-Moving Bed Prinzip besonders vielversprechend.

Für die Anwendung chromatographischer Reaktoren als Produktionsverfahren ist ausschlaggebend, in welchen Grenzen homogen gemischte Packungen aus Feststoffpartikeln unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften realisiert werden können und welche Alternativen zur Herstellung integrierter Reaktor- und Trennsäulen existieren.

Am Beispiel einer enzymatischen Reaktion wird ein chromatographischer Reaktor als kontinuierliches Produktionsverfahren ausgelegt und soll im präparativen Maßstab betrieben werden.

Hierzu müssen in Vorarbeiten Techniken zum reproduzierbaren Packen gemischter Adsorbens- und Katalysatorpackungen entwickelt werden und ein Prozeßmodell implementiert werden. Die Komplexität des Verfahrens und die Vielzahl der Betriebs- und Prozeßparameter erfordern es, die Reaktorauslegung und die anschließende Betriebsoptimierung durch gezielte Simulationsstudien zu unterstützen.

Ergebnisse

Das Konzept, die Modellparameter der integrierten Chromatographie- und Reaktor-Säulen mit wenigen systematischen Versuchen an einer analytischen HPLC-Anlage konsistent zu vermessen, wird vorgestellt.

Prozeßsimulationen erlauben es, Auslegungsregeln für das chromatographische Reaktorkonzept zu entwerfen und die Reaktordimensionierung gezielt zu unterstützen. Im Vortrag werden Grenzen und Nutzen integrierter Trenn- und Reaktionssysteme im Vergleich zu konventionellen Verfahren anhand von Beispielen abgeleitet und beurteilt.

Reaktive Trennprozesse: Chemisorption von Kohlendioxid und nitrosen Gasen

Dipl.-Ing. Bernd Ohlmeier, Prof. Dr.-Ing. Andrzej Górak, Dr.-Ing. Stefan Meckl*

Universität GH Essen, Universitätsstraße 15, 45117 Essen

* BASF AG, Technische Entwicklung, ZET/FD-L540, 67056 Ludwigshafen

Die Absorption ist neben der Rektifikation eines der wichtigsten thermischen Trennverfahren. Dabei handelt es sich bei den meisten Absorptionen um Chemisorptionsprozesse, bei denen Reaktion und Stofftransport gleichzeitig in einer Kolonne stattfinden. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, Absorptionsprozesse detailliert zu modellieren, um Diffusions- und Reaktionswechselwirkungen berücksichtigen zu können.

Weiterhin trifft man bei fast allen industriellen Anwendungen auf Multikomponentensysteme, deren thermodynamisches Verhalten nur in den seltensten Fällen ideal zu beschreiben ist. Daraus resultiert eine komplexe Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten [1]. Aus diesen Gründen wird zur Modellierung des Stofftransportes der Maxwell-Stefan-Ansatz verwendet. Aufgrund der Entkopplung von thermodynamischen und diffusiven Wechselwirkungen lassen sich Stofftransportparameter verlässlicher vorausberechnen. Die Absorptionskolonne wird gemäß dem Stoffaustauschmodell bilanziert. Durch Verwendung von Stofftransportkorrelationen kann nun ein prädiktives Modell erstellt werden, das sich neben der Optimierung von bestehenden Anlagen auch zur Auslegung eignet.

Das entwickelte Modell wird auf die Absorption nitroser Gase in sauren Lösungen und von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen übertragen. Die Absorption nitroser Gase stellt ein komplexes Stoffsystem aus zehn Komponenten dar, deren Konzentrationen teils durch Parallelreaktionen, teils durch Folgereaktionen miteinander verbunden sind. Für die Absorption nitroser Gase sind bereits erste Ergebnisse vorgestellt worden [2]. Diese werden um Betrachtungen des Einflusses der Stoffübergangsparameter, der Phasengrenzfläche und der Reaktionskinetik erweitert. Anhand der Absorption für Kohlendioxid werden die Ergebnisse an einem zweiten Stoffsystem überprüft. Abschließend werden die Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten verglichen.

- [1] Taylor, R., Krishna, R.: *Multicomponent Mass Transfer*, 1993, Wiley & Sons
- [2] Ohlmeier, B., Wiesner, U., Górak A.: *Modellierung reaktiver Absorptionsprozesse am Beispiel der Absorption nitroser Gase*, Poster auf der GVC Jahrestagung 1997

Ein integrierter Ansatz für die Synthese, das Design und die Optimierung von Reaktivdestillationsprozessen

Prof. Dr. Andrzej Gorak
Universität GH Essen
Fachbereich Maschinenwesen
Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik
D-45117 Essen

Dr.-Ing. Gerhard Schembecker
Lehrstuhl für Technische Chemie A
Fachbereich Chemietechnik
Universität Dortmund
D-44221 Dortmund

Die Reaktivdestillation als chemische Reaktion mit überlagerter Stofftrennung hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Industrielle Verfahren beweisen, daß die Integration der Prozeßschritte Reaktion und Destillation wirtschaftliche Vorteile bringen kann im Vergleich zu konventionellen Prozessen. Allerdings fehlt derzeit eine Entwicklungsmethodik, nach der gegebene Reaktionssysteme systematisch auf ihre Eignung zur Umsetzung in Reaktivdestillationskolonnen untersucht werden können. Modelle zur Simulation und Optimierung derartiger Kolonnen sind ebenfalls nur in beschränktem Umfang verfügbar, da insbesondere der für eine hinreichend genaue Beschreibung des Kolonnenverhaltens wichtige Effekt des Stoffübergangs oft unberücksichtigt bleibt.

Die Europäische Union fördert daher seit dem 01.01.1996 ein Forschungsprojekt mit der Zielsetzung, die beschriebenen Lücken zu füllen. Ein Konsortium aus 4 Universitäten und 5 industriellen Partnern erarbeitet eine integrierte Vorgehensweise für das Design, die Synthese und die Optimierung von Reaktivdestillationsprozessen. Darüber hinaus wird die entwickelte Methodik in Computerprogramme überführt, um das zusammengetragene Wissen in einfacher Form nutzen und verbreiten zu können. Zahlreiche Experimente in Labor- und Technikumskolonnen dienen dabei nicht nur zur Überprüfung der Ergebnisse der Computerprogramme, sondern auch zur Parameterbestimmung für die verwendeten Modelle.

Der Vortrag soll die Zielsetzung des Forschungsvorhabens erläutern und stellt darüber hinaus die nach ca. 75 % der Bearbeitungszeit erreichten Ergebnisse dar. Im Einzelnen werden die folgenden Softwaredmodule vorgestellt:

- **SYNTHESISER**

Dieses Modul hat zur Aufgabe, ausgehend von eher qualitativen Angaben über das vorliegende Reaktionssystem eine Aussage zu treffen, ob eine Reaktivdestillation wirtschaftlich interessant erscheint. Ist dies der Fall, werden unter Einbeziehung des destillativen Trennverhaltens der Komponenten im Reaktionsgemisch Konzentrationsbereiche für die zu erwartenden Produkte abgeschätzt. Hinweise auf das Design der Reaktionskolonne, z.B. die Verwendung mehrerer Feeds, werden ebenfalls gegeben.

- **DESIGNER**

Dieses Modul dient der Simulation und Optimierung einer Reaktivdestillationskolonne. Im Rahmen des Projektes wurden Modelle erarbeitet, die das Verhalten der chemischen Komponenten innerhalb des reaktiven Trennapparates beschreiben. Einbezogen werden reaktionstechnische Aspekte, das thermodynamische Verhalten der Stoffe sowie Fragestellungen des Stoffübergangs und der Hydrodynamik. In Abhängigkeit von den Eingangsgrößen erlaubt das Modul die Simulation der Reaktionskolonne und die Bestimmung der Produktqualitäten.

- **PREDICTOR**

Das Programmpaket PREDICTOR verbindet die Module DESIGNER und SYNTHESISER unter einer gemeinsamen Oberfläche und erlaubt eine integrierte Untersuchung und Modellierung von Reaktivdestillationsprozessen. Die vom Modul SYNTHESISER erarbeiteten Vorschläge für das Design der Reaktivdestillationskolonne fließen direkt in die Simulation des Prozesses mit Hilfe des Moduls DESIGNER ein. Schnittstellen zu Datenbanken liefern die für die Bearbeitung notwendigen Stoffdaten sowie Parameter für die verwendeten Modelle. Graphische Ausgaben visualisieren die Simulationsergebnisse.

ALKYLATION OF BIPHENYL OVER γ - Al_2O_3 IN GAS PHASE WITH
METHANOL:
AN ALTERNATIVE ROUTE TO 4,4'-DIMETHYLBIPHENYL

S. Dubuis, R. Doepper and A. Renken

Institute of Chemical Engineering, Swiss Federal Institute of Technology, CH-1015 Lausanne
(Switzerland)

Polynuclear aromatic hydrocarbons are envisaged as raw materials for advanced products such as liquid crystal polymers and heat-resistant polymers. The synthesis of 4,4'-dialkylbiphenyl is usually carried out with conventional protic Friedel-Crafts catalysts and involves many problems from the chemical as well as from the economical-technical point of view. The 4,4'-dimethylbiphenyl is a valuable intermediate for the preparation of biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid. The 4,4'-dimethylbiphenyl is easier to oxidize than the usual 4,4'-diisopropylbiphenyl produced by shape-selective catalytic isopropylation of biphenyl with propene. The pathway with shape selective catalyst to obtain a selective C_2 - or C_1 -substitution of biphenyl involves the use of complex alkylating agents. Industrial processes with such reagents are difficult to envisage.

The alkylation of biphenyl in the gas phase over γ - Al_2O_3 with methanol could be an alternative route to form 4,4'-dimethylbiphenyl. The reaction was carried out in a fixed bed tubular reactor under atmospheric pressure. The methylation begins to occur above 600 K. The first step of the methylation produces the three expected isomers of methylbiphenyl. Under 850 K, the 4-methylbiphenyl is always the most favoured isomers with a relative selectivity above 50% where the thermodynamic equilibrium predicts a selectivity under 30%. An important concentration of methanol is necessary to obtain a significant biphenyl reaction. Biphenyl interacts with the methanol adsorbed on the catalyst. The reaction scheme seems to correspond to an Eley-Rideal mechanism.

A compromise has to be found between the process efficiency and the selectivity. An increase of the methylation rate is obtainable by high temperature and high methanol concentration, but these two factors also induce an increase of the biphenyl cracking that leads to the formation of penta- and hexamethylbenzene.

At 700 K, with a molar fraction of 0.5 in methanol and of 0.05 in biphenyl in nitrogen, the second methylation occurs and the cracking represents less than 10 percent of the biphenyl reaction. Eight isomers of dimethylbiphenyl are produced. The 4,4'-dimethylbiphenyl presents the second relative selectivity (0.19) among the different dimethylbiphenyl isomers. The selectivity of 3,4-dimethylbiphenyl is equal to 0.32.

A kinetic study of the methylation of biphenyl over γ - Al_2O_3 will be presented.

References

1. G. Takeuchi, Y. Shimoura and T. Hara, Appl. Catal. A, 137(1996) 97-91
2. D. Vergani, Shape-Selective Alkylation of Biphenyl over Zeolite Catalysts, (Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 1995)
3. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, 2134-2135, 1997
4. C. Brechtelsbauer, Selektive heterogen-katalysche Synthese von para-methylierten Biphenylen, (Thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 1997)
5. A.E. Palomares, G. Eder-Mirth and J.A. Lercher, J. Catal., 168(1997) 442-449

Integrierte Chemische Prozesse

G. Emig, Universität Erlangen-Nürnberg

Der Begriff „Integrierte Chemische Prozesse“ ist bisher in der Literatur nicht klar definiert oder festgelegt. Besonders die Abgrenzung zu dem schon eindeutig definierten Begriff der „Multifunktionalen Reaktoren“ (vgl. die Übersichtsbeiträge von U. Hoffmann (1997) und D.W. Agar (1988) in der CIT) ist schwierig, bzw. der Übergang ist fließend.

Bei den Integrierten Chemischen Prozessen geht es um die Integration von bislang getrennten Funktionen eines Gesamtprozesses zu einer Prozeßeinheit. Nach dieser Definition sind Multifunktionale Reaktoren eine Subklasse von Integrierten Chemischen Prozessen. Ein Multifunktionaler Reaktor ist nämlich ein Reaktionsapparat, in dem neben dem chemischen Reaktionssystem simultan eine oder mehrere physikalische Operationen - meist aus der Klasse der thermischen oder mechanischen Grundoperationen - ausgeführt wird. Eines der bekanntesten Beispiele ist die Reaktivdestillation.

Der Begriff der Integrierten Chemischen Prozesse muß aber weitergefaßt werden und nicht auf die Reaktion, bzw. den Reaktor alleine beschränkt bleiben. So kann man auch mehrere Grundoperationen gleichzeitig in einen Apparat integrieren.

Im Zusammenhang mit Integrierten Chemischen Prozessen wird in der Literatur auch der Begriff „Process intensification“ oder „Process innovation“ benutzt. Hinter diesen Begriffen verbirgt sich eine Philosophie, durch die auf Grund gründlicher Analyse von chemischen Prozessen Prozessverbesserungen oder neue Prozessvarianten vorgeschlagen werden, die dann zu preisgünstigeren, kompakteren und sichereren Anlagen bei gleichzeitiger Verbesserung der Produktqualitäten führen sollen. Diese Philosophie verlangt als ein zentrales Element die Verfügbarkeit einer Auswahl von Integrierten Chemischen Prozessen bzw. der Subklasse von multifunktionalen Reaktoren, um gegenüber konventionellen Prozessen einen Innovationssprung zu erreichen. Auf diesem Gebiet, auf dem sich die chemische und verwandte Industrie bisher nur zögerlich engagiert, wurden in den letzten 3 Jahren zwei internationale Konferenzen veranstaltet, die letzte gerade im Oktober 1997 in Antwerpen. Dort wurde in eindrucksvollen Beispielen gezeigt, wie durch „Process intensification“ Entwicklungssprünge bei Anlagen bzw. Verfahren möglich sind.

In dem vorliegenden Beitrag soll versucht werden, eine Klärung des Begriffes Integrierte Chemische Prozesse herbeizuführen. Dazu sollen Beispiele für Prozeßinnovationen durch Integrierte Chemische Prozesse aus verschiedenen Bereichen der chemischen Technik vorgestellt werden. Dabei muß die Anwendung von Integrierten Chemischen Prozessen einer Strategie für den Gesamtprozeß folgen, die sicherstellt, daß Anlagen mit Integrierten Chemischen Prozessen gegenüber konventionellen Verfahren deutliche Verbesserungen vorweisen können. Nur so kann sichergestellt werden, daß die Möglichkeiten der Integrierten Chemischen Prozesse in der industriellen Technik stärkere Beachtung finden.

Effektive Energieintegration bei endothermen Hochtemperaturprozessen mittels eines monolithischen Gegenstromreaktors

J. FRAUHAMMER*, G. EIGENBERGER*, L. V. HIPPEL[†] UND D. ARNTZ[†]

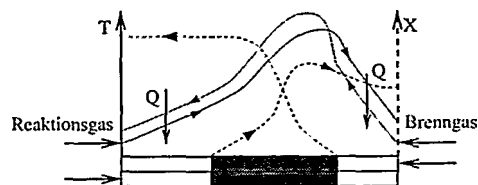
*Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart
Böblinger Str. 72, 70199 Stuttgart

[†]DEGUSSA AG, Abt. SC-FE-IC
Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau

Inhalt des Vortrages: Zielsetzung, Methoden, Ergebnisse

Endotherme, gleichgewichtslimitierte Synthesereaktionen müssen aus thermodynamischen und kinetischen Gründen bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt werden. Aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen sollten die heißen Reaktionsgase nach erfolgter Reaktion unter Rückgewinnung der thermischen Energie abgekühlt werden.

Ein neuer Ansatz, die endotherme Synthesereaktion direkt mit einer exothermen Verbrennungsreaktion zu koppeln, ist der monolithische Gegenstromreaktor. Der Monolith integriert dabei die Teiloperationen Reaktionsgasaufheizung (Energieeintrag), chemische Umsetzung und Wärmerückgewinnung in einem Apparat. Dazu wird ein Monolith derart präpariert, daß benachbarte Kanäle in entgegengesetzter Richtung von Brenngas bzw. Reaktionsgas durchströmt werden können. Die durch das Brenngas freiwerdende Verbrennungswärme wird im Bereich des Reak-



tionsgaseintritts an das kalt einströmende Reaktionsgas übertragen. Dabei wird das Reaktionsgas erwärmt, während sich das abreagierte Brenngas zum Austritt hin abkühlt und den Monolithen kalt verläßt. Die übertragene Reaktionswärme der Verbrennung wird im Reaktionsgas zum Teil durch die endotherme Umsetzung gebunden. Ein anderer Teil wird in Richtung des Reaktionsgasaustritts unter Abkühlung an das kalt einströmende Brenngas übertragen, das sich dabei aufheizt.

Durch den internen rekuperativen Wärmetausch ist eine autotherme Betriebsweise möglich, und im Prozeß sind Temperaturen weit über der adiabaten Temperaturerhöhung des Gesamtreaktionssystems erreichbar.

Der monolithische Gegenstromreaktor ist ein typischer multifunktionaler Apparat und stellt eine Weiterentwicklung der Reaktorkonzepte von Borsekov und Matros dar, bei denen ein Festbett als regenerativer Wärmetauscher wirkt. Das Reaktorverhalten erweist sich durch die direkte Wärmekopplung beider Gasströme als sehr komplex.

Die Funktionsfähigkeit des Gegenstromkonzepts konnte experimentell nachgewiesen werden. Ein vertieftes Verständnis des Systemverhaltens wurde durch umfangreiche Simulationsstudien gewonnen. Dabei zeigte sich, daß das System durch eine gezielte Trennung der Funktionen Wärmetauscher und Reaktor innerhalb des Apparates durch axiale Strukturierung des Monolithen mit katalytisch aktiven und inerten Zonen hinsichtlich Umsatz und Energieeinsatz effektiv optimiert werden kann. Die erzielten Ergebnisse zeigen interessante Perspektiven hinsichtlich der Einsparung von Energie- und Investitionskosten auf.

Analyse dynamischer reaktionskinetischer Systeme mit Neuronalen Netzen und hybriden Modellen

H.-J. Zander^{1,2}, R. Dittmeyer¹, J. Wagenhuber²

¹ Lehrstuhl für Technische Chemie I, FAU Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 3,
91058 Erlangen

² Siemens AG, Zentralabteilung Technik, Otto-Hahn-Ring 6, 81737 München

Zielsetzung:

Die Anwendung datengetriebener Methoden wird zur Zeit sehr intensiv in der Literatur diskutiert. Hoher Datenbedarf und schlechte Generalisierungsfähigkeit solcher black-box-Modelle stellen jedoch in vielen Fällen ein Hauptproblem für praktische Anwendungen dar. Hybride Modelle, bei denen vorhandenes physikalisch-chemisch formulierbares Prozeßwissen mit datengetriebenen Modellteilen kombiniert wird, zeichnen sich demgegenüber durch einen erheblich reduzierten Datenbedarf sowie durch verbesserte Generalisierungseigenschaften aus. Ziel der vorgestellten Arbeit ist die Anwendung solcher hybriden Modelle auf Beispiele aus dem Bereich der chemischen Reaktionstechnik, insbesondere ein Vergleich der hiermit erzielten Ergebnisse mit den Ergebnissen einer klassischen physikalisch begründeten Modellierung auf einer breiten experimentellen Grundlage. Hierzu wurde ein Verfahren zur Analyse dynamischer Systeme entworfen, das besonders für die Parameterschätzung in hochkorrelierten Modellen mit vielen Parametern (Neuronale Netze) geeignet ist und in ein entsprechendes Computerprogramm umgesetzt. Mit Hilfe dieses Programms wurde eine Reihe von Daten aus verschiedenen Anwendungsbeispielen modelliert.

Methoden und Resultate:

Im einzelnen wurden folgende Reaktionssysteme untersucht:

1. *Pyrolyse von Essigsäure zu Keten*

Hier wurde ein Neuronales Netz an simulierte Meßwerte eines industriellen Prozesses angepaßt. Dabei wurden sehr kurzlebige Zwischenprodukte als quasistationär betrachtet und nicht reaktive Nebenprodukte zu einer inerten Pseudokomponente gelumpt. Das Neuronale Netz ist in der Lage, die Daten mit guter Genauigkeit zu beschreiben. Der Datenbedarf zum Trainieren des Netzes erwies sich allerdings trotz dieser Vereinfachungen als hoch.

2. *Pyrolyse von Ethan*

Bei diesem Beispiel wurden Daten aus einem stationären Labor-Rohrreaktor mit einem hybriden und einem physikalischen Modell modelliert. In beiden Fällen wurde die Reaktordynamik physikalisch, d.h. auf der Basis der geltenden Differentialgleichungen beschrieben. Bei der hybriden Variante wurden die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten durch ein Neuronales Netz repräsentiert, wobei die Stöchiometrie des Reaktionssystems durch eine Vorstrukturierung des Netzes berücksichtigt wurde. Es zeigte sich, daß der komplexe

Reaktionsablauf, der über meßtechnisch nicht erfaßte radikalische Zwischenstufen verläuft, mit einfachen physikalischen Modellen nur unzureichend beschrieben wird, während das hybride Modell, das keine speziellen Annahmen über den Reaktionsverlauf enthält, eine bessere Anpassung bietet.

3. Heterogen katalysierte Dehydrierung von Propan zu Propen

Hier wurden Messungen in einem Labor-Festbettreaktor durchgeführt, die eine deutliche Desaktivierung des Katalysators während des Versuchslaufes zeigten. Auch dieses Reaktionssystem wurde mit einem hybriden Modell beschrieben, wobei lediglich das Desaktivierungsverhalten der Reaktion durch ein Neuronales Netz modelliert wurde. Der Vergleich der Ergebnisse für das hybride und ein klassisches Modell bestätigt erneut die Vorzüge des hybriden Modells in bezug auf die erreichbare Modellgüte bei vergleichbaren Generalisierungseigenschaften.

4. Basisch katalysierte Ethoxylierung von Dodecanol

Dieser Modellprozeß der Fettalkoholethoxylierung wurde zum Vergleich mit einem physikalischen, einem neuronalen und einem hybriden Modell beschrieben. Das hybride Modell erlaubt eine bessere Anpassung als das physikalische Modell, gleichzeitig weist es im Gegensatz zum reinen Neuronalen Netz eine vergleichbar gute Generalisierungsfähigkeit auf.

5. Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol in einem Kreislaufreaktor

Hier wurden experimentelle Daten aus einem gradientenfreien Kreislaufreaktor modelliert. Kennzeichnend für dieses System ist ebenfalls ein zeitliches Abklingen der Katalysatoraktivität, wobei die Situation dadurch kompliziert wird, daß auch thermische Reaktionen eine Rolle spielen. Auch bei diesem Beispiel läßt sich zeigen, daß die Kombination von physikalisch motivierten Modellen und Neuronalen Netzen zu einer besseren Beschreibung der Meßdaten führt als der Einsatz der reinen Modelltypen.

Ergebnis:

Ein Vergleich der Modelle zeigt die typischen Stärken und Schwächen der einzelnen Modelltypen: Ein physikalisches Modell findet seine Grenzen oft in der Komplexität des Problems. Notwendige Vereinfachungen führen zu Modellfehlern. Mit einem adäquat trainierten Neuronalen Netz kann dieses Problem umgangen werden. Die Probleme hier liegen jedoch oft in dem hohen Datenbedarf oder einer unbefriedigenden Generalisierungsfähigkeit des Netzes. Eine Lösung bieten hybride Modelle: Vorhandenes Vorwissen wird in das Modell soweit wie möglich eingebaut, nur die verbleibenden unbekannten Zusammenhänge werden neuronal modelliert. Damit sinkt die Komplexität der Modelle erheblich, was zu einer besseren Generalisierungsleistung bei vermindertem Datenbedarf führt.

Chemische Umsetzungen in überkritischen Fluiden

Michael BUBACK

Lehrstuhl Technische und Makromolekulare Chemie an der
Georg-August-Universität, Tammannstraße 6, 37077 Göttingen

In überkritisch fluider Phase kann durch Variation von Druck und Temperatur die Dichte kontinuierlich über den weiten Bereich von gasförmigen bis hin zu flüssigkeitsähnlichen Zuständen variiert werden. Es lassen sich hierbei erhebliche Veränderungen der thermophysikalischen, dielektrischen und Transport-Eigenschaften bewirken. Die aus dem erreichbar hohen, aber auch durchstimmbaren Lösevermögen in überkritischer Phase resultierenden Anwendungen zeigen sich eindrucksvoll in der überkritischen Fluid-Extraktion und Fluid-Chromatographie. Chemische Umsetzungen in überkritisch fluider Phase werden, sieht man von der Ethen-Hochdruckpolymerisation ab, in geringerem Umfang ausgeführt. Dabei sprechen vielfältige Gesichtspunkte für eine verstärkte Nutzung überkritischer Fluide als Lösungs- und Reaktionsmittel: (1) Druck- und Temperaturvariation im überkritischen Zustand machen aus *einer* Substanz eine Fülle von Reaktionsmedien mit anpaßbarer Dichte, Dielektrizitätskonstante und Viskosität; (2) die Nutzung des überkritisch fluiden Bereichs bis zu hohen Temperaturen und Drücken ermöglicht die gezielte Beeinflussung der Reaktivität und Selektivität chemischer Prozesse; (3) von besonderer Bedeutung sind die guten Lösungseigenschaften überkritischer Phasen, die homogene Reaktionsführung erlauben, gleichzeitig aber - bei oft nur maßvoller Zustandsänderung - die für eine Abtrennung des Produkts gewünschte Phasentrennung ermöglichen. Dieser Aspekt ist auch für Reaktionen von Feststoffen bedeutungsvoll und für Reaktionen mit Gasen; (4) über die Beeinflussung des Phasenverhaltens im überkritisch fluiden Zustand ergeben sich auch Chancen, Fluidphasenreaktionen zu lenken, indem Zustandsbedingungen so gewählt werden, daß gewünschte Produkte unlöslich sind; (5) diffusionskontrollierte Prozesse können in überkritisch fluider Phase erheblich beschleunigt werden. Dies gilt auch für die Begünstigung des Stofftransports über Phasengrenzen; (6) weitere, für die Durchführung chemischer Prozesse vorteilhafte Gesichtspunkte sind die hervorragenden Wärmeübertragungs-Eigenschaften überkritischer Fluide; (7) mit CO₂ und mit H₂O stehen zwei unbedenkliche Fluidmaterialien zur Verfügung.

Die Punkte (1) bis (7) gelten allgemein für Fluidphasen-Umsetzungen, und es ist jeweils das Ziel, für einen speziellen Prozeß eine möglichst große Zahl der vorteilhaften Aspekte optimal zu verknüpfen. Bei radikalischen Polymerisationen ergibt sich ein weiterer bedeutender Vorteil: Da die Eigenschaften des Produkts durch die Kinetik und somit durch die jeweiligen Reaktionsbedingungen festgelegt werden, besteht die Möglichkeit,

durch Polymerisation in einem weiten überkritischen Zustandsgebiet, ausgehend von einem Monomeren oder einer speziellen Monomermischung, eine Vielfalt von sehr unterschiedlichen polymeren Produkten herzustellen.

Neben den genannten vorteilhaften Perspektiven chemischer Reaktionsführung in überkritisch fluider Phase müssen auch die Begrenzungen und Schwierigkeiten gesehen werden. Sie resultieren aus den teils ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen mit erhöhten oder sogar hohen Drücken und Temperaturen, und es können unter den extremen Bedingungen erhebliche Probleme bei der Auswahl geeigneter Reaktorwerkstoffe auftreten. Eine besondere Herausforderung stellt angesichts der in sehr weiten Bereichen durchstimmbaren Eigenschaften fluider Medien das Auffinden optimaler Prozeßparameter dar. Die hiermit verbundenen Schwierigkeiten lassen sich bei Verfügbarkeit von Modellierungsstrategien für die Kinetik, das Phasenverhalten und eventuell auch für die Transportkoeffizienten wesentlich einschränken.

Es werden Beispiele für die Durchführung chemischer Prozesse in überkritisch fluider Phase diskutiert, wobei radikalische Polymerisationen in reaktiver fluider Phase, aber auch in überkritisch fluidem CO_2 im Mittelpunkt stehen. Soweit es die Zeit erlaubt, wird noch auf polymeranaloge Umsetzungen in überkritisch fluiden Medien hingewiesen.

Untersuchungen zum Synthesepotential in überkritischem Wasser

Dipl.-Ing. P. Krammer, Dipl.-Ing. S. Mittelstädt, Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie
Institut für Chemische Technologie, Chemische Technologie I
Petersenstr. 20, D-64287 Darmstadt

Zielsetzung

Wasser spielt bei vielen chemischen Reaktionen als Lösungsmittel, Reaktionspartner und / oder Katalysator eine sehr wichtige Rolle. Es ist billig, nicht toxisch, weder brennbar noch explosiv und umweltverträglich. Bei höheren Temperaturen zeigt sich Wasser als äußerst reaktiver Partner. Insbesondere in der Nähe des kritischen Punktes können durch kleine Temperatur- und Druckvariationen die Eigenschaften der wäßrigen Reaktionsmischung gezielt eingestellt und somit der Chemie angepaßt werden, ohne daß man das Lösungsmittel Wasser wechseln muß. Um das Synthesepotential von überkritischem Wasser zu eruieren, wurden Hydrolyse- und Dehydratisierungsreaktionen an verschiedenen Modellsubstanzen im nah- und überkritischen Wasser im Temperaturbereich von 250 bis 450 °C und im Druckbereich von 25 bis 32 MPa untersucht. Die meisten Untersuchungen in SCW wurden bisher entweder in sehr kleinen Batchkesseln oder Rohrreaktoren durchgeführt, so daß Wandeffekte nicht immer sicher auszuschließen sind. Aus diesem Grunde wurde für unsere Untersuchungen zum Synthesepotential im SCW eine kontinuierliche Anlage mit „technischen“ Dimensionen aufgebaut und getestet.

Methoden

Das Kernstück der Hochdruckapparatur bildet ein 1 m langer Rohrreaktor aus Inconel 625. Die Anlage ist für folgende Betriebsbedingungen ausgelegt:

- Druck bis maximal 50 MPa
- Temperaturen bis 500 °C
- Volumenströme von 0,3 bis 3 L h⁻¹
- Verweilzeiten zwischen 6 bis 400 s

Das Wasser und die organische Komponente werden jeweils mit einer Membranpumpe getrennt dosiert, aufgeheizt und vor dem Rohrreaktor vermischt. Der Reaktor wird mit Hilfe eines elektrisch beheizten Zwei-Zonen-Rohrofens auf der gewünschten Betriebstemperatur gehalten. Nach Kühlung und Entspannung über ein zweistufiges Regelventil und einen Überströmer erfolgt die Trennung der Flüssig- und der Gasphase in einem gekühlten Phasenscheider aus Glas. Die Analyse der Reaktionsausträge erfolgte via GC-MS bzw. GC-FID. Um die für eine Quantifizierung der ausgewählten Modellsubstanzen notwendige Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erzielen, wurde eine Probeaufgabetechnik entwickelt, mit der es gelingt, die anfallenden wäßrigen Proben (Wassergehalt > 90 % (g g⁻¹)) vorzuverdampfen und ohne weitere Vorbehandlung direkt in die Chromatographiesäule aufzugeben.

Ergebnisse

Folgende Reaktionen wurden untersucht:

- Hydrolyse von Ethylacetat, Acetonitril, Benzonitril und Acetamid.
- Dehydratisierung von Butandiol, Acrolein und Acetoncyanhydrin.

Die Einzelergebnisse werden vorgestellt und diskutiert. Die Versuche haben gezeigt, daß viele der untersuchten Hydrolyse- und Dehydratisierungsreaktionen ohne zusätzliche Hilfsstoffe und Katalysatoren, wie Säuren oder Basen, in überkritischem Wasser hoch selektiv und mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute ablaufen.

Hydrolytische Reaktionen in überkritischem Wasser zum Schadstoffabbau

Barbara Misch, Gerd Brunner

TU Hamburg-Harburg, Thermische Verfahrenstechnik D- 21071 Hamburg, Germany

Nahe- und überkritisches Wasser ($T_{krit.} = 374^{\circ}\text{C}$, $P_{krit.} = 22.1 \text{ MPa}$) ist ein ausgezeichnetes Lösemittel für organische Komponenten. Darüber hinaus stellt es ein ideales Reaktionsmedium dar, um die organische Kontamination zu oxidieren, da Sauerstoff vollständig löslich in dem Reaktionsgemisch ist.

Beim Einsatz von extern eingeschleustem Sauerstoff und künstlicher Kontamination zeigte sich, daß innerhalb einer Verweilzeit von 60 s im Rohrreaktor die gesamten Schadstoffe oxidiert werden konnten.

Um den hohen apparativen Aufwand der Sauerstoffeinschleusung zu umgehen, wurde eine neuartige Apparatur entwickelt, die Sauerstoff in-line bereitstellt. Nach dem Vorbild der alkalischen Wasserelektrolyse wurde eine Elektrolysezelle konzipiert, deren Betriebsbereiche bei 22-25 MPa und max. 350°C liegen. Als Kathode wird das Edelstahlhochdruckrohr verwendet, die Anode wird als Stab in den Reaktionsraum mittels einer Zündkerze eingebracht. Unedle Anodenmaterialien zeigen nach kurzem Betrieb Oberflächenkorrosionsmerkmale, aus diesem Grund sind Gold- und Platinstäbe bevorzugte Anoden. Abbaubestimmende Parameter sind neben Druck und Temperatur die Leitfähigkeit der Lösung und die angelegte Spannung.

Die Elektrolysezelle wurde mit einer kontinuierlich arbeitenden Extraktionsapparatur gekoppelt. Organisch kontaminierte Feinkornfraktionen wurden so kontinuierlich im Gleichstrom extrahiert. Die belastete wäßrige Phase wurde im Anschluß sofort der Oxidation unterworfen. In dieser Modifikation konnte die Reinigung von kontaminiertem Boden vollständig in einem Schritt beobachtet werden.

Ein weiteres Einsatzfeld sind belastete Abwässer. Aus der Wollwäsche stand ein Zentrifugenwasser zur Verfügung, dessen Abbau anhand des Summenparameters TOC analysiert wurde.

Weiterhin wurde sogenanntes Grau- und Bilgenwasser dem Prozeß unterworfen. Diese Abwässer entstehen unvermeidbar auf jedem Schiff und stellen in der Beseitigung Probleme dar.

Simulation hydrothermaler Diffusionsflammen zur Auslegung einer Hochdruckbrennkammer

B. Michelfelder , W. Eckl, Dr. N. Eisenreich, U. Heiberger, Dr. Th. Hirth, M. Weindel

Fraunhofer Institut für Chemische Technologie,
Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7, 76327 Pfinztal

Zielsetzung:

Die überkritische Hydrothermalverbrennung wurde zuerst 1986 am Institut für Chemische Technik von Professor E. U. Franck an der Universität Karlsruhe untersucht. Eine erste spektroskopische Charakterisierung der Flamme erfolgte damals in Zusammenarbeit mit dem ICT.

Der Inhalt dieser Arbeit ist die Untersuchung von laminaren, diffusionsgesteuerten Flammen in überkritischem Wasser unter stationären Bedingungen. Um diese zu realisieren, war eine geeignete Verbrennungszelle, welche ein kontinuierliches Zu- und Abführen der Fluidkomponenten erlaubt, zu entwickeln.

Methoden und Resultate:

Zur Ermittlung einer optimalen Reaktorgeometrie kam ein Strömungssimulationsmodell zur Auslegung von Brennkammern unter Bedingungen des überkritischen Wassers zur Anwendung. Basis der Brennkammerauslegung bildet ein modifiziertes 2-dimensionales Computerprogramm CAST (M. Peric, Strömungsmechanik Universität Erlangen, G. Scheuerer, Gesellschaft für Reaktorsicherheit, Garching). Für laminare Strömungen löst es die Navier-Stokes-Gleichungen. Für turbulente Strömungen werden die mit der Reynoldszahl gemittelten Gleichungen in Verbindung mit dem $k-\epsilon$ Turbulenzmodell von Launder und Spalding verwendet.

Zur Berechnung von Verbrennungsvorgängen war eine Modifikation des Programms erforderlich. Dabei wird die Reaktion bei Erreichen einer bestimmten Mischung von Brennstoff und Oxidator als gegeben angenommen (Ansatz: gemischt = verbrannt, Noll (1992)).

Zur Berücksichtigung der Eigenschaften von Fluiden unter hohem Druck wurden zusätzlich Effekte wie Auftrieb und variable Stoffgrößen implementiert. Um den trotz laminarer Strömung lokal auftretenden turbulenten Transportvorgängen Rechnung zu tragen kamen Methoden zum Einsatz, die unter dem Begriff „künstliche Viskosität“ zusammengefaßt werden können.

Ergebnis:

In diesem Vortrag wird zunächst der benutzte Computercode erläutert und erste Simulationen hydrothermaler Flammen mit dem für überkritische Verbrennung modifiziertem Programm CAST, sowie die realisierte Anlage mit Hochdruckbrennkammer zur kontinuierlichen Verbrennung in überkritischem Wasser vorgestellt. In der Brennkammer wurden hydrothermale Flammen bei unterschiedlichen Drücken erzeugt und deren Geometrie in Abhängigkeit der Eintrittsgeschwindigkeit beobachtet. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen aus der Simulation verglichen und diskutiert. Die Simulation liefert zur Auslegung von Brennkammergeometrien ausreichende Übereinstimmung mit dem Experiment.

Vergleichende Experimente zur Hochdruckverbrennung in überkritischem Wasser und Kohlendioxid

A. Kruse, H. Ederer, C. Mas, H. Schmieder

Institut für Technische Chemie; Bereich Chemisch Physikalische Verfahren;
Forschungszentrum Karlsruhe; Postfach 3640; 76021 Karlsruhe

Die überkritische Naßoxidation (Supercritical Water Oxidation) ist ein weltweit bearbeitetes Verfahren zur Totaloxidation von Abfällen unterschiedlicher Herkunft. Die industriell umfangreich genutzte überkritische Extraktion mit Kohlendioxid (Lebensmitteltechnologie) wird als Verfahren zur Schadstoffabtrennung am Institut entwickelt. Eine optimale Entsorgung der Schadstoffe wäre dann erreicht, wenn es gelingt, diese direkt im Extraktionsmittel CO_2 zu verbrennen, d.h. Schadstoffabtrennung und Verbrennung als integriertes Verfahren zu realisieren.

Experimente zur Oxidation in Kohlendioxid wurden durchgeführt um festzustellen, ob sich das Medium zur Schadstoffverbrennung grundsätzlich eignet und welche Unterschiede sich zur überkritischen Naßoxidation ergeben. Zur Oxidation in Kohlendioxid sind Untersuchungen anderer, unter relevanten Bedingungen sind uns bisher nicht bekannt geworden. Die überkritische Naßoxidation ist schon in zahlreichen Experimenten in der gleichen Laboranlage untersucht worden und zwar bei dem selben Druck und ähnlichen Temperaturen. Inwieweit Wasser bei der überkritischen Naßoxidation auch als Reaktant und nicht nur als Reaktionsmedium agiert ist nicht eindeutig geklärt.

Die vergleichenden Oxidations-Experimente wurden mit Methanol, Ethanol und Toluol als Modellsubstanzen in Kohlendioxid, Wasser und Kohlendioxid-Wasser-Gemischen in der mit einem Rohrreaktor ausgerüsteten kontinuierliche Laboranlage bei 25 MPa zwischen 300-600°C und mit Verweilzeiten bis zu mehreren Sekunden durchgeführt. In der Gasphase wurde online der O_2 -, CO_2 - und CO -Gehalt gemessen. Proben der Gasphase und der wäßrigen Phase wurden gaschromatographisch analysiert, zusätzlich wurde der TOC-Gehalt der wäßrigen Lösung bestimmt.

Die erreichten Umsätze bei der Hochdruckoxidation in Kohlendioxid sind ähnlich vollständig wie bei der SCWO, gelegentlich sogar besser. So wurden für Methanol und Ethanol bei überstöchiometrischen Sauerstoffangebot bezüglich des TOC-Gehaltes Umsätze von über 99,99% und für Toluol von über 98% gemessen.

Folgende signifikante Unterschiede wurden zwischen der Oxidation in Kohlendioxid zur Oxidation in Wasser gefunden, die hier am Beispiel der Modellsubstanz Methanol diskutiert werden: Eine Mischung von 1,6 mol/h Methanol, 20 mol/h Luft und 8 mol/h Kohlendioxid "zündet" bei ca. 430°C, d.h. es kommt zu einer sich selbst durch die Wärmetönung beschleunigenden Kettenreaktion. Wird das Kohlendioxid durch Wasser ersetzt, "zündet" die Mischung bei ca. 445°C, also bei höherer Temperatur. Die Unterschiede in der Zündtemperatur sind wahrscheinlich allein durch die unterschiedlichen Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit der Mischung erklärbar. Es wurden aber auch Unterschiede im Reaktionsverlauf, die bei Temperaturen unterhalb des Zündpunktes (langsame, "kalte" Verbrennung) untersucht wurden, beobachtet: Bei der Oxidation mit Wasserezusatz wurde z.B. deutlich weniger CO gefunden, als bei der Verbrennung in reinem CO_2 , was durch die Konversion des CO, d.h. durch die Reaktion von CO mit Wasser zu Wasserstoff und CO_2 erklärt werden kann.

Um das unterschiedliche chemische Verhalten und den Einfluß der physikalischen Eigenschaften verstehen zu können, wird an einem Modell gearbeitet, das sowohl die detaillierten chemischen Vorgänge als auch den Wärmeübergang beinhaltet. Die ersten Ergebnisse der Modell-Rechnungen werden im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen im Vortrag vorgestellt.

Die Experimente mit Modellsubstanzen zeigen, daß die Hochdruckoxidation in Kohlendioxid auch für die technische Umsetzung interessant ist. Inwieweit das Verfahren für reale Extrakte geeignet ist, soll in zukünftigen Experimenten geklärt werden.

Entwicklung eines kontinuierlichen Strömungsrohr-Reaktors im Labormaßstab

Xavier Marcarian^{1,2}, Andreas Maurer¹, Thorsten Hofe³, Axel H. E. Müller¹

¹Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz, Wolderweg 15, 55099 Mainz;

²E.N.S.I.C., Institut Polytechnique de Lorraine, F-54001 Nancy

³PSS Polymer Standards Service GmbH, Wöhlerstr. 2-6, 55023 Mainz

Ein Strömungsrohr ermöglicht die kontrollierte Durchführung sehr schneller Reaktionen (Halbwertszeiten im Millisekunden- bis Sekundenbereich). Neben der Untersuchung der Kinetik schneller Reaktionen (wie z.B. Enzymreaktionen oder ionischer Polymerisationsreaktionen) kann der Strömungsrohr-Reaktor auch zur kontrollierten und kontinuierlichen Synthese technisch interessanter Produkte, z.B. bestimmter Polymere, eingesetzt werden. Das Prinzip basiert auf der Mischung von mindestens zwei Reaktionslösungen in einer speziell konstruierten Mischdüse und anschließender chemischer Reaktion in einem Kapillarrohr. Die Verweilzeit der Reaktionslösung im Kapillarrohr entspricht der Reaktionszeit und ist über Rohrlänge und -durchmesser und/oder die Flußgeschwindigkeit variabel zwischen 2 ms und 20 s einstellbar.

Die hier vorgestellte Version des Strömungsrohrs basiert auf einer umfassenden Weiterentwicklung des Konzeptes von G. V. Schulz et al.¹ Es ist ein vollständig modular aufgebautes Gerät, unter Verwendung handelsüblicher HPLC-Komponenten, mit 2 - 4 Büretten (à 70 ml) aus Präzisionsglas und elektronisch gesteuertem Motor. Die Konstruktion erlaubt es, bis zu drei aufeinanderfolgende Reaktionen, wie es z. B. für die Synthese von Blockcopolymeren wichtig ist, durchzuführen. Durch die spezielle Konstruktion der Mischdüse (Vierdüsentangentialmischer) werden Mischzeiten von unter 0,5 ms erreicht. Diese Mischzeiten wurden durch die Methode der konkurrierenden Reaktionen bestimmt.

Gegenüber einem herkömmlichen diskontinuierlichen Rührkesselreaktor bietet das Strömungsrohr eine wesentlich bessere Temperaturkontrolle chemischer Reaktionen. In Misch- und Abbruchdüsen, sowie an beliebigen Stellen des Rohres können hierzu Thermoelemente angebracht werden.

Bei kinetischen Untersuchungen kann die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Analyse des Produkts (Gravimetrie, Chromatographie, Spektroskopie, Konduktometrie, ...) oder kalorimetrisch erfolgen. Das Betreiben des Strömungsrohres im "Stopped-Flow"-Modus, in Kombination mit schnell ansprechenden spektroskopischen Detektoren erlaubt darüber hinaus auch die spektroskopische Bestimmung der Kinetik und die spektroskopische Untersuchung von Zwischenprodukten. Hierbei wird nach Erreichen eines stationären Fluß (Mindestreaktionszeit 5 ms) die Pumpe gestoppt und die Lösung in einer Meßzelle (UV-Vis; IR,...) spektroskopisch untersucht.

Das Strömungsrohr stellt somit ein nützliches Werkzeug für eine Vielzahl von synthetischen, kinetischen, spektroskopischen und mechanistischen Fragestellungen dar. Es werden Beispiele aus der Kinetik der anionischen Polymerisation (mit Halbwertszeiten bis 10 ms)^{2,3} und zur Synthese von Blockcopolymeren³ vorgestellt.

¹ G. Löhr, B.J. Schmitt, G.V. Schulz, *Z. Physik. Chemie, N.F.* 78, 177 (1972)

² D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Macromolecules*, 30, 1869 (1997)

³ A. Maurer, X. Marcarian, A.H.E. Müller, C. Navarro, B. Vuillemin, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 38(1), 467 (1997)

Modellierung von Batch-Prozessen — Vergleich klassischer, neuronaler und hybrider Modelle am Beispiel der Ethoxylierung von Dodecanol

H.-J. Zander^{1,2}, R. Dittmeyer¹, J. Wagenhuber²

¹Universität Erlangen-Nürnberg
Lehrstuhl für Technische Chemie I
Egerlandstr. 3
91058 Erlangen

²Siemens AG
Zentralabteilung Technik
Otto-Hahn-Ring 6
81737 München

Zielsetzung:

Reaktionskinetische Modelle werden sowohl für die online-Optimierung existierender als auch für das scale-up zur Auslegung neuer chemischer Produktionsanlagen benötigt. Die Erstellung physikalisch-chemischer Modelle ist dabei oft mit zeit- und kostenaufwendigen Untersuchungen zum Reaktionsablauf verbunden. Datengetriebene Modelle wie Neuronale Netze benötigen keine speziellen Kenntnisse über den Reaktionsablauf und bieten sich in solchen Fällen als kostengünstige Alternative an. Liegen teilweise Kenntnisse über den Reaktionsablauf vor, empfehlen sich *hybride* Modelle, bei denen physikalisch motiviertes Teilwissen mit Neuronalen Netzen kombiniert wird. Ziel der vorgestellten Untersuchungen ist ein Vergleich der verschiedenen Modelltypen anhand eines industriell relevanten Reaktionssystems. Neben der Prozeßkinetik kommt dabei der Modellierung von anwendungstechnischen Produktqualitätseigenschaften besondere Bedeutung zu, weil für deren Abhängigkeit von den Prozeßbedingungen in vielen Fällen keine fundierte physikalische Modellvorstellung existiert. Als Reaktionssystem wurde die alkalisch katalysierte Ethoxylierung von Fettalkoholen zur Herstellung nichtionischer Tenside untersucht, wobei jedoch an Stelle der industriell üblichen Fettalkoholgemische ein chemisch einheitlicher Ausgangsstoff, Dodecanol, verwendet wurde, um eine quantitative Bestimmung der Produktverteilung mittels HPLC noch mit vertretbarem Aufwand zu ermöglichen. Ein entscheidendes Qualitätsmerkmal solcher Tenside ist der Trübungspunkt, der über den zulässigen Bereich der Einsatztemperatur entscheidet.

Methoden:

Die Ethoxylierungsreaktion wurde in einem halbkontinuierlichen Rührkesselreaktor experimentell untersucht. Während des Versuchsablaufs wurden aus dem Reaktor Proben entnommen, die mittels HPLC quantitativ analysiert und deren Trübungspunkte ebenfalls bestimmt wurden. Weiterhin wurden Druck, Temperatur, Dosierung und Rührerdrehzahl als Online-Signale aufgezeichnet.

Aus den Messungen wurde die Reaktionskinetik abgeleitet. Dabei zeigte sich, daß die meßbare Reaktionsgeschwindigkeit der Gas-Flüssigreaktion trotz Verwendung eines Turbinen-Gaseintragsrührers vom Stoffübergang beeinflusst wird.

Zur Modellierung dieses Systems kamen physikalische Modelle, Neuronale Netze sowie auch hybride Modelle zum Einsatz. Die Modellierungsergebnisse erlauben einen detaillierten Vergleich bzw. eine Bewertung der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Ansätze.

Ergebnis: Der Vergleich zeigt die typischen Stärken und Schwächen der einzelnen Modelltypen: Das physikalische Modell, das sowohl die Reaktion als auch den Stoffübergang beinhaltet, kann bei vertretbarem Aufwand nicht alle in Lösung befindlichen Spezies bzw. Säure-Base-Gleichgewichte berücksichtigen. Die notwendige Vereinfachung führt zu Modellfehlern. Mit einem adäquat trainierten neuronalen Netz kann dieses Problem umgangen werden. Die Probleme hier liegen jedoch in der unbefriedigenden Generalisierungsfähigkeit des Netzes, vor allem bei geringer Zahl von Meßdaten. Bringt man die Tatsache, daß es sich hier um eine Kettenreaktion handelt, zusammen mit der Annahme, daß die Alkoholate erheblich reaktiver sind als die Alkohole, in ein hybrides Modell ein, wobei man die Lage der Säure-Base-Gleichgewichte mit einem Neuronalen Netz modelliert, so gelingt es, die Vorzüge beider Modelltypen zu kombinieren. Ergebnis ist ein Modell, das dem Neuronalen Netz in Bezug auf die Anpassung der Meßdaten ebenbürtig ist, und gleichzeitig eine dem physikalischen Modell vergleichbare Generalisierungsleistung aufweist, ohne daß hierfür ein erhöhter Datenbedarf erforderlich ist.

Datengetriebene und hybride Modellierung und deren Anwendung zur Regelung chemischer Prozesse

J. Wagenhuber, J. Horn, H.-J. Zander

Siemens AG, Zentralabteilung Technik, IK 4
Otto-Hahn-Ring 6, D-81730 München

Eine Methode zur Adaption eines Prozeßmodells mittels integraler Daten (zeitliche Verläufe oder örtliche Profile) wird vorgestellt. Anhand der Modellierung einer Ethoxylierungsreaktion wird gezeigt, daß hybride Modelle, die datengetriebene Ansätze und physikalisches Vorwissen kombinieren, sowohl rein physikalischen als auch rein neuronalen Modellen überlegen sind. In einer zweiten Anwendung wird anhand einer Polymerisation gezeigt, daß die Adaption eines Prozeßmodells nach diesem Verfahren auch innerhalb einer geschlossenen Regelschleife möglich ist. Durch Einsatz des so gewonnenen Modells innerhalb einer modellbasierten Regelung konnte ein wesentlich verbessertes Regelverhalten erreicht werden.

1 Zielsetzung

Die Modellbildung für chemische Prozesse oder Reaktionssysteme wird vor allem für Reaktionen mit komplexer Kinetik erschwert. Datengetriebene Verfahren wie Neuronale Netze eignen sich daher zur Beschreibung von Kinetiken mit unbekannter, funktionaler Form. Durch Vorstrukturierung eines Neuronalen Netzes mit a-priori Wissen (z.B. bezüglich der Stöchiometrie einer Reaktion) werden hybride Modelle, die chemisches Vorwissen mit dem datenorientierten Ansatz der Neuronalen Netze verbinden, erzeugt.

In dieser Arbeit wird ein Verfahren vorgestellt, das die Adaption eines Prozeßmodells mittels integraler Daten, wie zeitliche Verläufe oder örtliche Profile, ermöglicht. Ziel dieser Methode ist die effektive Modellierung einer chemischen Reaktion oder eines chemischen Prozesses. Die Verwendung eines solchen Modells innerhalb einer modellbasierten Regelung verbessert die Regelgüte wesentlich.

2 Methode

Adaptiert wird ein dynamisches System, das in Form einer gewöhnlichen Differentialgleichung vorliegt. Die Abweichung zwischen Modellprognose und Meßdaten wird mittels eines Fehlerfunktions (z.B. Summe der Fehlerquadrate) quantifiziert. Durch Lösung eines adjungierten Randwertproblems wird der Gradient der Fehlerfunktion bezüglich der Modellparameter bestimmt. Die Adaption der Parameter erfolgt dann über ein gradientenbasiertes Optimierungsverfahren.

3 Ergebnisse

3.1 Modellierung der Ethoxylierung von Dodecanol

Modelliert wurde die Verteilung der Kettenlängen der verschiedenen Ethoxylierungsstufen des Dodecanols in Abhängigkeit vom Umsatz X (entspricht einer Zeitkoordinate) von Ethylenoxid. Verwendet wurden HPLC-Daten aus einem Laborexperiment des Lehrstuhls für Technische Che-

mie I (Prof. Emig, Dr. Dittmeyer, Dipl.-Ing. Zander) in Erlangen. Relevante Spezies für die Modellierung sind Ethylenoxid (EOX), Dodecanol und Ethoxylate des Dodecanols. Für die differentielle Änderung der Konzentrationen c nach dem Umsatz X des Ethylenoxids gilt folgende allgemeine Form

$$\frac{dc}{dX} = \frac{F(c, X)}{\sum_j j \cdot F_j(c, X)} \quad (1)$$

Der Nenner in (1) trägt dabei der Erhaltung der EOX-Moleküle, i.e. $dX = \sum_j j \cdot dc_j$, Rechnung. Aktiv beteiligt an der Reaktion sind jedoch nicht die alkoholischen Formen der Dodecanol-Ethoxylate sondern deren Alkoholate. Beide Formen stehen dabei untereinander in einem komplizierten Säure-Base-Gleichgewicht. Ein Vergleich zwischen berechneten Verläufen $c(X)$ und Labormessungen basierend auf Molenbrüchen wurde für folgende Modellansätze durchgeführt: Physikalisch

$$\frac{dc_0}{dX} = -\frac{\alpha c_0}{\nu}, \quad \frac{dc_1}{dX} = \frac{\alpha c_0 - \gamma c_1}{\nu}, \quad \frac{dc_j}{dX} = \gamma \frac{c_{j-1} - c_j}{\nu}$$

mit $\nu := \alpha c_0 + \gamma(1 - c_0)$.

Die Modellierung des komplexen Säure-Base-Gleichgewichts ist analytisch nur unter stark vereinfachenden Annahmen möglich und wird über eine algebraische X -Abhängigkeit der Größen α , γ erreicht.

Neuronal

$$\frac{dc}{dX} = \frac{\mathcal{NN}(c, w)}{\sum_j j \cdot \mathcal{NN}_j(c, w)}$$

Hybrid Im physikalischen Modell werden α , γ jeweils durch ein neuronales Netz (mit den Molenbrüchen c als Inputs) ersetzt

$$\alpha \mapsto \mathcal{NN}_1(c, w), \quad \gamma \mapsto \mathcal{NN}_2(c, w).$$

Die Konstruktion dieser Modelle basiert auf der Annahme, daß die EOX-Konzentration nur in erster Ordnung in die Reaktionsgleichungen eingeht, d.h. daß sich der Umsatz X in Gl. (1) wegläßt. Dies wird durch Testmodellierungen mit dem allgemeinen System (1), das keine höhere Güte im Vergleich zum neuronalen Modell aufweist, bestätigt. Durch Verwendung nur eines Teils der Meßdaten für die Modelladaption konnten Modellgüte und Generalisierungsleistung

3. Ergebnisse

der verschiedenen Ansätze bewertet werden. Ein Vergleich für die o.a. Modellvarianten ist in Tabelle 1 dargestellt. Als

	Rel. Modellfehler	Generalisierung
Physikalisch	100	gut
Neuronal MLP/RBF	44/62	keine
Hybrid	80	gut

Tabelle 1: Performancevergleich verschiedener Modelle für die Ethoxylierung von Dodecanol (relativer Modellfehler in beliebigen Einheiten).

Fazit ergibt sich, daß der rein neuronale Ansatz die kleinste Modellabweichung zeigt, jedoch wegen fehlender Generalisierung unbrauchbar ist. Das physikalische Modell zeigt eine gute Generalisierung, wird jedoch (bei identischer Generalisierungsleistung) in der Güte noch vom hybriden Modell übertroffen. Ein Grund dafür ist die inadäquate Darstellung des der Kettenreaktion vorgelagerten komplexen Säure-Base-Gleichgewichtes aller Ethoxylierungsstufen untereinander im physikalischen Modell. Die quasistatische Modellierung dieses Gleichgewichts, das sich extrem schnell einstellt, führt zu einer merklichen *Nichtlinearität* in der Reaktionsdynamik, die vom hybriden Modell abgebildet werden kann.

3.2 Verbesserung der Regelgüte für eine Batch-Polymerisation

Bei der Anwendung der datengetriebenen Modellierung zur Prozeßführung muß die Verfügbarkeit der Meßdaten berücksichtigt werden. Speziell soll die Modellierung anhand der Daten aus dem Normalbetrieb des Prozesses ohne zusätzliche Systemanregung erfolgen. Die Meßdaten beschreiben also das Systemverhalten innerhalb des (beispielsweise mit einem konventionellen PID-Regler) geschlossenen Regelkreises, d.h. in der Umgebung der Solltrajektorie. Mittels der vorhergehend beschriebenen dynamischen Modellierung kann hieraus das Systemmodell gewonnen werden, das die Grundlage für den Entwurf einer modellbasierten Regelung bildet. Hier wird speziell die Methode der Feedback-Linearisierung verwendet. Die Vorgehensweise gliedert sich also in drei Schritte:

- Messung der Zustandsgrößen des geregelten Prozesses
- Lernen der (zeitkontinuierlichen) Systemdynamik anhand der Meßdaten
- Entwurf einer Feedback-Linearisierung auf der Grundlage der gelernten Systemgleichungen

Untersucht wird die Temperaturregelung des Batchreaktors nach Soroush und Kravaris. Das Reaktormodell berücksichtigt vier Zustandsgrößen: Monomerkonzentration C_m , Initiatorkonzentration C_i , Reaktortemperatur T und Manteltemperatur T_j . Eingangsgröße u ist die Heiz-/Kühlleistung, Ausgangsgröße y die Reaktortemperatur. Die Zustandsgleichungen sind von der Form

$$\dot{C}_m = f_1(C_m, C_i, T),$$

$$\dot{C}_i = f_2(C_m, C_i, T),$$

$$\dot{T} = f_3(C_m, C_i, T) + k_1(T_j - T),$$

$$\dot{T}_j = k_2(T - T_j) + k_3 u.$$

Neben der Struktur werden auch die Konstanten k_1 , k_2 und k_3 als bekannt vorausgesetzt, die nichtlinearen Funktionen f_1 , f_2 und f_3 dagegen als unbekannt. Die Temperaturen seien zeitkontinuierlich meßbar, die Konzentrationen zeitdiskret durch Probenentnahme und Laboranalyse.

Zur Regelung der nichtlinearen Strecke wird ein P-Regler verwendet. Die Messung der Zustandsgrößen erfolgt für einen Batch: Bei einer Batchdauer von 6h werden Messungen der Konzentrationen im 30min-Takt und kontinuierliche Messungen der Temperaturen durchgeführt.

Für eine Modellierung in der Umgebung der Solltrajektorie kann beispielsweise der reduzierte Ansatz

$$\dot{C}_m = NN_1(C_m)$$

$$\dot{T} = NN_1(C_m) NN_2(C_m) + k_1(T_j - T)$$

$$\dot{T}_j = k_2(T - T_j) + k_3 u$$

verwendet werden. Hierbei wird auf eine explizite Modellierung der Initiatorkonzentrations- und Temperaturabhängigkeit von Monomerumsatz f_1 und skalierten Reaktionswärme f_3 verzichtet, da entlang der Solltrajektorie sowohl die Initiatorkonzentration als auch die Reaktortemperatur als Funktion der Monomerkonzentration ausgedrückt werden kann. Der spezielle Ansatz für die skalierte Reaktionswärme ist durch den physikalischen Zusammenhang von Monomerumsatz und Reaktionswärme motiviert.

Zum Lernen der Systemdynamik werden Meßwerte der Monomerkonzentration im 30min-Takt und der Reaktortemperatur im 1min-Takt zugrundegelegt, wobei die Neuronalen Netze NN_1 und NN_2 als 1-8-1 MLP und 1-4-1 MLP angesetzt werden. Nach Abschluß des Trainings stimmen die resultierenden Verläufe der beiden betrachteten Zustandsgrößen mit den Meßwerten überein. Somit erlaubt dieser reduzierte Ansatz eine gute Approximation der Systemdynamik.

Die Anwendung der Feedback-Linearisierung liefert

$$u = \frac{v - b_0 L_f^0 h - b_1 L_f^1 h - b_2 L_f^2 h}{b_2 L_g L_f h}$$

mit

$$L_f^0 h = T,$$

$$L_f^1 h = NN_1 NN_2 + k_1(T_j - T),$$

$$L_f^2 h = \left(\frac{\partial NN_1}{\partial C_m} NN_2 + NN_1 \frac{\partial NN_2}{\partial C_m} \right) NN_1 - k_1(NN_1 NN_2 + k_1(T_j - T)) + k_1 k_2(T - T_j),$$

$$L_g L_f h = k_1 k_3.$$

Durch die Feedback-Linearisierung wird eine deutliche Verringerung des Regelfehlers gegenüber der konventionellen Regelung erreicht. Weiterhin wird eine gute Übereinstimmung des Systemverhaltens mit dem linearen Referenzsystem erzielt.

Verhalten von katalytisch aktiven Metallen gegenüber überkritischen wäßrigen Lösungen

Dipl.-Ing. Claudia Kaul, Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel

Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie
Institut für Chemische Technologie, Chemische Technologie I
Petersenstr. 20, D-64287 Darmstadt

Zielsetzung

Wasser ist das ökologisch verträglichste Lösungsmittel für chemische Reaktionen (z.B. Redoxreaktionen, Hydrolysen, Dehydratisierungen). Viele organische Substanzen (z.B. Kohlenwasserstoffe) und Gase (z.B. Sauerstoff) sind in Wasser aber oft nur wenig löslich, so daß unter „Normalbedingungen“ keine Einphasenreaktionen möglich sind. Dieses Verhalten ändert sich in der Nähe des kritischen Punktes (374 °C, 220 bar). In diesem sog. nahekritischen Bereich lassen sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften der wäßrigen Lösungen (z.B. Löslichkeiten, Dichte, Viskosität und Dielektrizitätskonstante) durch geringe Veränderung von Druck und Temperatur über große Bereiche variieren. Ein Hemmnis, welches dem technischen Einsatz der Chemie in überkritischem Wasser entgegensteht, ist die Materialproblematik. Zum einen sind es die hohen Anforderungen an das Reaktormaterial auf Grund der physikalischen Belastung (hoher Druck *und* hohe Temperatur). Des weiteren wirkt überkritisches Wasser in Anwesenheit von Sauerstoff, Halogen- und Schwefelverbindungen korrosiv auf den Werkstoff des Reaktormantels sowie auf die Reaktoreinbauten (Heterogenkatalysatoren, Trägermaterialien, Auskleidungen). Das Ziel des Projektes ist es daher, die Korrosionsmechanismen und das Katalyseverhalten von anorganischen Materialien (Co, Cu, Ir, Ag, Ni, Pd, Pt sowie einige ihrer Oxide) unter dem Einfluß von überkritischen wäßrigen Lösungen als Funktion von Temperatur, Druck, chemischer Zusammensetzung und Strömungsgeschwindigkeit zu untersuchen.

Methoden

Die Untersuchungen werden in einer kontinuierlichen Hochdruckapparatur (Temperaturen bis zu 500 °C und Drücke bis 500 bar) durchgeführt, deren Kernstück ein gradientenfreier Rührkesselautoklav aus Inconel 625 (Wandstärke 12 mm, Volumen 250 ml) mit metallischer Dichtung ist. Die Experimente wurden im Temperaturbereich von 310 bis 450 °C und im Druckbereich von 250 bis 450 bar durchgeführt, die Versuchsdauer lag zwischen 24 und 96 h. Die Proben wurden vor und nach der Behandlung charakterisiert (Gravimetrie, Lichtmikroskop, REM, EDX, XRD, TPR, TG/DTA u.a.) und die wäßrigen Reaktoraussträge via AAS analysiert.

Ergebnisse

In reinem überkritischen Wasser sind, bis auf Nickel, alle untersuchten Übergangsmetalle stabil. Bei Verwendung von sauren und sauerstoffhaltigen wäßrigen Lösungen sind bei allen Materialien mit Ausnahme von Iridium mehr oder weniger starke Korrosionserscheinungen nachzuweisen. Die wichtigsten Einzelergebnisse werden vorgestellt und diskutiert.

Mikroverkapselung von Partikeln in einer Wirbelschicht unter Anwendung überkritischer Fluide

M. Niehaus, U. Teipel, H. Krause, *W. Weisweiler

Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT),

J.-v.-Fraunhofer-Str. 7, 76327 Pfinztal

*Universität Karlsruhe, Institut für Chemische Technik (ICT), 76128 Karlsruhe

In einem Wirbelschichtreaktor wurden Glaspartikeln mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 56 μm mit einem Fettsäureester verkapselt. Die Verkapselung erfolgte durch Eindüsung einer Lösung aus überkritischem Kohlendioxid mit dem Wachs in die Wirbelschicht. Eine Charakterisierung der Beschichtungen durch Messung der Partikelgrößen sowie durch Einsatz verschiedener mikroskopischer Verfahren zeigt, daß die Herstellung intakter und regelmäßig angeordneter Schichten bis zu einer Dicke von 0,5 bis 3 μm möglich ist. Die mittels REM-Aufnahmen erhaltenen mittleren Aerosolpartikeldurchmesser von 3 bis 5 μm legen daher den Schluß nahe, daß die dünnen und regelmäßigen Beschichtungen durch eine Verformung des Aerosols beim Auftreffen auf die Partikeln ermöglicht werden.

Untersuchungen der Abscheideeffektivität zeigen, daß trotz der offensichtlich großen kinetischen Energie der Aerosolpartikeln bei einer Höhe der Wirbelschicht von 8,5 cm bis zu 90 Prozent des erzeugten Wachs-Aerosols zum Schichtaufbau beitragen. In guter Übereinstimmung mit der ermittelten Abscheideeffektivität ergeben Berechnungen des partikelbezogenen Auftreffgrades eine hauptsächlich durch Trägheitskräfte bedingte Aerosolabscheidung.

Enantioselektive enzymatische Hydrolyse von 3-Hydroxysäureestern im Zwei-Phasen-System Wasser / überkritisches Kohlendioxid

Thorsten Hartmann¹, Eckhard Schwabe¹, Markus Tservistas¹, Axel Pahl², Thomas Scheper¹

1 Institut für Technische Chemie der Universität Hannover, Callinstraße 3, 30167 Hannover

2 Institut für Organische Chemie der Universität Hannover, Schneiderberg 1b, 30167 Hannover

Kontakt: Thorsten Hartmann, Institut für Technische Chemie der Universität Hannover,
Callinstraße 3, 30167 Hannover
Tel.: 0511/762-2381 Fax: 0511/762-3004
eMail: hartmann@mbox.iftc.uni-hannover.de

Bei der Entwicklung von neuartigen Lösemitteln, insbesondere für enzymatische Reaktionen, traten überkritische Fluide in den letzten Jahren verstärkt in den Vordergrund des Interesses. Der große Vorteil von überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel liegt in dessen Ungiftigkeit und Nichtbrennbarkeit im Gegensatz zu konventionellen organischen Lösemitteln wie Dichlormethan, Methanol, n-Hexan oder Diethylether. Desweiteren ist es preisgünstig und umweltschonend, es wird als GRAS (Generally Regarded As Safe)-Substanz eingestuft. Seine niedrige kritische Temperatur von 31°C macht es zu einem idealen Lösemittel für enzymatische Reaktionen. Ebenso sind die guten Transporteigenschaften von SCCO₂ (supercritical carbon dioxide) zu erwähnen. In gewissem Rahmen läßt sich die Dichte von CO₂ und somit die Löslichkeit von Substanzen durch Variation von Druck und Temperatur variieren. Möglich wird daher auch eine einfache Abtrennung von Produkten durch Druckreduzierung.

In diesen Arbeiten wird neben einer Möglichkeit zur Extraktion von Aromastoffen mit SCCO₂ die enantioselektive enzymatische Hydrolyse von verschiedenen 3-Hydroxysäureestern an der Phasengrenzfläche überkritisches CO₂ / Wasser untersucht. Es werden eine Esterase und mehrere Lipasen verwendet. Das Ziel ist neben der Optimierung einiger Reaktionsparameter die enantioselektive Anreicherung eines Esterenantiomers. Dabei erfolgt neben der Reaktion eine gleichzeitige Extraktion des angereicherten Esters.

3-Hydroxysäureester finden Anwendung in der pharmakologischen Industrie als Synthesebausteine für Naturstoffe und Arzneimittel.

Im Vergleich zu den ebenfalls in n-Hexan durchgeführten Versuchen war eine erfolgreiche Reaktion und Extraktion in SCCO₂ möglich. Die höchsten Enantioselektivitäten wurden mit den Lipasen „Lipase PS“ von Amano, einer Lipase aus *chromobacterium niscornum*, aus *alcaliynes species* und mit der immobilisierten Lipase „Lipozyme“ erzielt. Desweiteren zeigten sich gute Ergebnisse mit der Esterase aus *mucor miehei*.

Quellung, Imprägnierung und Modifizierung von Polymeren in überkritischem Kohlendioxid

O. Muth, G. Mohr, Th. Hirth (Fraunhofer Institut Chemische Technologie)
H. Vogel (Technische Universität Darmstadt)

Fh-ICT, Josef von Fraunhofer Str. 7, 76327 Pfinztal

Ziel

Die außergewöhnlichen Lösungseigenschaften von überkritischem Kohlendioxid (scCO_2) wurden bislang hauptsächlich zu Extraktionszwecken im analytischen und technischen Maßstab verwendet. Dagegen ist der reziproke Prozeß, eine Instruktion bzw. eine Imprägnierung, bis auf Untersuchungen zur Färbung von Polyester mit überkritischem Kohlendioxid, relativ wenig erforscht. Ziel der vorzustellenden Arbeiten ist die eingehende Untersuchung der Wechselwirkung von überkritischem Kohlendioxid unter hohen Drücken und Temperaturen mit diversen Polymeren. In anwendungsnahen Beispielen soll gezeigt werden, wie sich bestimmte Polymere mit scCO_2 quellen, imprägnieren und modifizieren lassen.

Methoden

Es wird eine einfache Methode vorgestellt, mit der ohne großen technischen Aufwand Aussagen über die Sorption und Desorption von überkritischem Kohlendioxid in diverse Polymersubstrate getroffen werden können. Mit gravimetrischen Daten ist es möglich, die Sorptionskinetik, die Desorptionskinetik sowie Sorptionsisothermen zu bestimmen und daraus bei bestimmten Polymeren (PVC) Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Die thermodynamischen und kinetischen Messungen dienen dazu, das Quell- und Imprägnierungsverhalten von Polymeren abzuschätzen. Diese Arbeiten werden durch mikroskopische Untersuchungen abgerundet.

Weiterhin soll das Anwendungspotential von scCO_2 bei Imprägnierungen an einigen Beispielen näher demonstriert werden:

Dazu werden Polymersubstrate zunächst mit einer Lösung aus Vinylmonomeren und radikalischen Initiatoren in scCO_2 für bestimmte Zeit behandelt. Anschließend wird der Druck rasch abgesenkt und durch Temperaturerhöhung eine radikalische Polymerisation eingeleitet. Als Resultat werden, je nach Imprägnierungs- und Polymerisationsbedingungen, oberflächenmodifizierte Polymersubstrate oder Polymermischungen, sogenannte Polymerblends, erhalten. Der soeben vorgestellte Prozeß zur Modifizierung von Polymeren wird mit Ergebnissen der Arbeiten der Imprägnierung von Polycarbonat (PC), Polyvinylchlorid (PVC) und Polytetrafluorethylen (PTFE) mit Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Styrol vorgestellt.

Ergebnis

Eine Vielzahl von Polymeren lassen sich in scCO_2 quellen, dazu gehören Polymethylmethacrylat (PMMA), PC, PVC, Low Density Polyethylen (LDPE), Polypropylen (PP) und Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Sättigungskonzentration ist stark von Druck und Temperatur sowie vom Polymer abhängig, sie schwankte bei 50 °C und 400 bar von 3,5 % (PTFE) bis 32 % (PMMA). Die äußere Erscheinung von scCO_2 -behandelten Polymeren ist ebenfalls sehr unterschiedlich: Teilweise tritt Verformung infolge abgesenkter Glas temperatur auf (PMMA), andererseits werden aus transparenten Proben infolge von Mikroblassen trübe Proben (PVC). Die Polarität des Quellungsmittels scCO_2 spielt nur eine unwesentliche Rolle, wichtiger scheinen Wechselwirkung auf molekularer Ebene zu sein

wie Lewis Säure-Base-Komplexe, da unpolare Polymere wie PTFE, PE und PP eine geringere Affinität zu dem als unpolar einzustufenden scCO_2 zeigten.

Mit Hilfe von scCO_2 lassen sich Polymerblends darstellen, die auf herkömmlichen Wege nicht zugänglich sind. So wurden PVC/PMAA bzw. PC/PMAA - Blends (PMAA = Polymethacrylic-acid, Polymethacrylsäure) hergestellt, ohne auch nur in die Nähe der Schmelztemperatur von PVC zu gelangen. Das PMAA ist wasserlöslich und nicht unzersetzbar schmelzbar und liegt dabei vermutlich als separate Phase vor, was noch durch weitere Untersuchungen belegt werden muß. Die auf diese Weise modifizierten Proben zeigten zum Teil vollständige Benetzbarkeit gegenüber Wasser.

PTFE ließ sich mit dieser Methode nicht so gut modifizieren, was zum Teil an der geringen Quellbarkeit liegen dürfte.

An modifizierten PC-Proben ließ sich gut nachweisen, daß es mit der oben genannten Methode sehr gut möglich ist, Polymerblends mit Mischungsgradienten herzustellen, welcher hauptsächlich von den Imprägnierungsbedingungen abhängig ist.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten ist eine eingehende Charakterisierung der Polymerblends notwendig, um in Zukunft gezieltere Modifizierungen vorzunehmen. Die Vorteile dieser Methode sind:

- geringe thermische Belastung der Substrate
- stufenlose Modifizierungen von der Oberfläche bis hin zur Volumenphase
- Darstellung von neuen Polymerblends

Die Arbeiten liefern Anhaltspunkte für die Integration in bestehende Polymerverarbeitungstechniken und ermöglichen den Zugang zu neuen Produkten.

Hydrolyse von Biopolymeren in Wasser und Kohlendioxid

K. Liu und G. Brunner

Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Verfahrenstechnik II
Eißendorferstr. 38 / 21073 Hamburg

Die Hydrolyse von Biopolymeren, z. B. Glucose, Cellulose, Stärke, wird bereits seit mehr als einem Jahrhundert untersucht. Viele frühere Studien befaßten sich mit der Rolle der Glucosehydrolyse bei der Verfärbung von Zuckerlösungen. [Wolfrom et al., 1948; Singh et al., 1948; Newth, 1951; Menick, 1962]. Die Hydrolyse von Fructose, Saccharose und Xylose wurde von Antal und Mitarbeitern untersucht [Antal und Mok, 1988; Antal et al., 1990, 1991]. Modell und Mitarbeiter waren die ersten, die die Hydrolyse und das Reformieren der Glucose in überkritischem Wasser und fast überkritischem Wasser untersuchten [Amin et al., 1975; Woerner, 1976; Modell, 1985]. Tester und Mitarbeiter haben den Glucoseabbau im überkritischen Bereich (246 bar, 425-600°C) untersucht. [Tester et al., 1995]. Als Modell der Abfallbehandlung wurde die Hydrolyse der Cellulose in überkritischen und unterkritischen Wasser untersucht. [Skaates et al., 1981; Bobleter und Bonn, 1983; Mok et al. 1992; Aral 1994]. Das wirtschaftlich wichtige Biopolymere Stärke wird noch kaum im nahkritischen Bereich untersucht.

Die Versuche wurden in einem aus Inconel 600 bestehendem Rohrreaktor durchgeführt. Er war 4,02m lang, hatte ein Innendurchmesser von 6 mm und wurde von vier Heizschnüren beheizt, deren Temperatur von einem Temperaturregler geregelt wurde. Das mit Stickstoff bzw. Sauerstoff vorbehandelte Wasser wurde mit einer Pumpe durch einen Vorwärmer zum Mischungspunkt gefördert. Am Mischpunkt floß die Biopolymersuspension und das Kohlendioxid durch einen Kapillarverteiler in den Reaktor. Damit wurde die gleichmäßige Verteilung der Stoffe gewährleistet. Danach floß die Lösung durch einen gekühlten Doppelrohrwärmeübertrager, um dann in einem Druckhalteventil entspannt zu werden. Während des Versuches wurden Proben an fünf verschiedenen Stellen des Reaktors entnommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Einflußfaktoren auf den Abbau von Glucose, löslicher Stärke und unlöslicher Stärke mittels unterkritischem Wasser und Kohlendioxid untersucht. Die Versuche wurden im Temperaturbereich von 200 bis 380 °C und im Druckbereich von 70 bis 240 bar durchgeführt. Der Einfluß durch Zugabe von Kohlendioxid, Sauerstoff und Säure wurde untersucht. Die Konzentration der Biopolymere wurde von 0,2 bis 10 Gew.% und die Reaktionsdauer von 30 sec. bis 8 min. variiert. Die Konzentration der Abbauprodukte, z.B. 5-Hydroxymethyl-furfurol und Zucker wurden mittels zwei verschiedenen HPLC-Verfahren bestimmt. Dadurch wurde der zeitliche Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkten ermittelt. Darüber hinaus wurden die kinetischen Daten berechnet. Es wurde fest gestellt, daß das Hauptabbauprodukt der Glucose 5-Hydroxymethyl-furfurol ist. Für den Abbau der löslichen Stärke stellen Glucose und 5-Hydroxymethyl-furfurol die wichtigsten Produkte dar. Dagegen wurden bei der Hydrolyse der unlöslichen Stärke neben Glucose und 5-Hydroxymethyl-furfurol auch unbekannte Stoffe und andere Zucker z. B. Fructose und Maltose erzeugt.

Enzymreaktionen in überkritischem Kohlendioxid

A. Overmeyer, G. Brunner

TU Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Verfahrenstechnik II, 21071 Hamburg

Enzyme sind außer in ihrem „natürlichen“ Medium Wasser auch in unpolaren Lösungsmitteln katalytisch aktiv. Damit werden enzymkatalysierte Reaktionen von wasserunlöslichen, unpolaren Stoffen in einer Phase möglich. Das Enzym selbst löst sich nicht in unpolaren Medien und wird deshalb leichter zurückgewinnbar.

Wie schon in anderen Bereichen etabliert, stellt überkritisches CO₂ eine Alternative zu organischen Lösemitteln dar. Der Vorteil gasähnlicher Stofftransportkoeffizienten bei flüssigkeitsähnlichem Lösevermögen verspricht für katalytische Umsetzungen vor allem eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Seine volle Attraktivität erlangt überkritisches CO₂ als Reaktionsmedium jedoch erst in der Kombination aus Reaktion und anschließender Produktaufbereitung. Lösemittel und Reaktionspartner lassen sich aufgrund des über Druck und Temperatur veränderbarem Löseverhalten gut voneinander trennen. Für Kohlendioxid sprechen gute Verfügbarkeit, physiologische Unbedenklichkeit, sowie Umwelt- und Sicherheitsaspekte.

Enzymreaktionen kommen dann zum Zuge, wenn die hohe Selektivität des Enzymes gefragt ist. Ein sinnvoller Einsatzbereich ist das weite Feld der chiralen Verbindungen, weil Enzyme in der Lage sind gezielt auf eines der optischen Enantiomere katalytisch zu wirken. Die Racemattrennung ist eine Anwendung der enzymkatalytischen Verfahren, welche am ehesten den hohen Aufwand einer Anwendung von überkritischem CO₂ rechtfertigen kann.

Es konnte die Stabilität und Aktivität von immobilisierten Enzymen in CO₂ bei hydrostatischen Drücken bis 400 MPa bestimmt werden. Die untersuchten Enzyme erwiesen sich bis in extreme Druckbereiche als stabil und zeigen keine Aktivitätsverluste unter in den für überkritisches CO₂ üblichen Betriebsbedingungen.

Lipasen wurden benutzt, um durch eine enantioselektive Umesterung racemische Gemische anzureichern. Die Batch-Reaktionen wurden sowohl in organischen Lösemitteln als auch in überkritischem CO₂ durchgeführt. Bei Letzterem lag der Druckbereich in der Hochdrucksichtzelle zwischen 10 und 20 MPa und der Temperaturbereich zwischen 40 und 60°C. Enantiomerenüberschuß und Umsatz wurden experimentell bestimmt und die Daten korreliert. Es gelang die Enantioselektivität und die Gleichgewichtskonstante zu bestimmen. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Reaktionsmedien organisches Lösemittel und überkritisches CO₂ wurden verglichen.

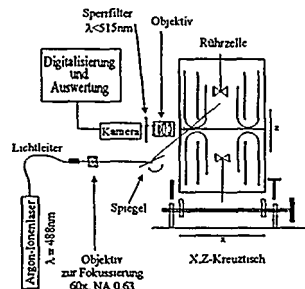
Die Arbeiten werden fortgeführt unter dem stärker verfahrens- und reaktionstechnischem Hintergrund einer kontinuierlichen Reaktionsführung mit integrierter Produktabscheidung. Im kontinuierlichen Betrieb läßt sich durch die fortlaufende Entnahme eines Produktes verhindern, daß die ebenfalls enzymkatalysierte Rückreaktion einsetzt. Diese Gleichgewichtseinstellung verhindert im Batch-Betrieb hohe Enantiomerenüberschüsse. Die Abscheidebedingungen für die gezielte Abtrennung der Produkte aus dem überkritischen CO₂ werden mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen in einem weiten Temperatur- und Druckbereich untersucht. Das unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten wichtige Kriterium der Langzeitstabilität der Enzyme unter Betriebsbedingungen kann in Dauerversuchen beobachtet werden.

Einleitung

Die Ermittlung von Stoffübergangskoeffizienten über Phasengrenzen spielt in der technischen Chemie, wie auch in der Biotechnologie eine wichtige Rolle. Die Messung der Stoffkonzentrationen direkt an der Phasengrenze, die für Berechnungen und Modellierungen bekannt sein muß, ist jedoch problematisch oder oft unmöglich. Das hier vorgestellte Meßsystem ermöglicht die nicht invasive Messung von Stoffkonzentrationen in einem Abstand von wenigen Mikrometern zur Phasengrenze.

Meßprinzip

Das System basiert auf einer Fluoreszenzmessung. In den Phasen werden Fluoreszenzfarbstoffe gelöst, deren Fluoreszenzintensität von der Konzentration des transportierten Stoffes abhängt (z.B. Zink). Das an der Phasengrenze entstehende Konzentrationsprofil wird so in ein Intensitätsprofil umgewandelt. Die Fluoreszenz wird durch einen Argon-Ionlaser angeregt, der durch ein Spiegelsystem in die Rührzelle eingekoppelt wird. Dadurch wird selektiv nur die Fluoreszenz in dem Volumenelement angeregt, welches durch die Optik ortsaufgelöst auf die Restlichtverstärkerkamera abgebildet wird. Nur so ist eine scharfe Abbildung der Phasengrenze und der Konzentrationsprofile möglich. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe digitaler Bildverarbeitung.

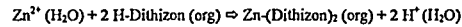


Apparativer Aufbau

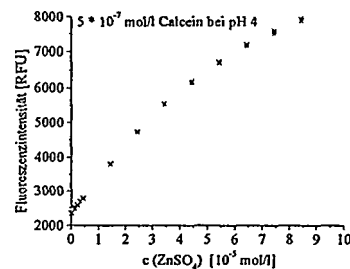
Die Messungen erfolgen in einer Rührzelle nach Nitsch, die bei den Untersuchungen von Transportprozessen breite Anwendung findet. Die Abbildung erfolgt durch ein spezielles Objektiv mit einem sehr großen Arbeitsabstand (10 mm) und einem Auflösungsvermögen von 1 µm (N.A. 0,4). So ist gewährleistet, daß die Messung im hydrodynamisch exakt definierten Bereich der Hauptströmungen erfolgt. Um optische Messungen an der Phasengrenze durchführen zu können, wurde eine planare, speziell beschichtete Glasscheibe in den Mantel eingebaut.

Messungen an Extraktionssystemen

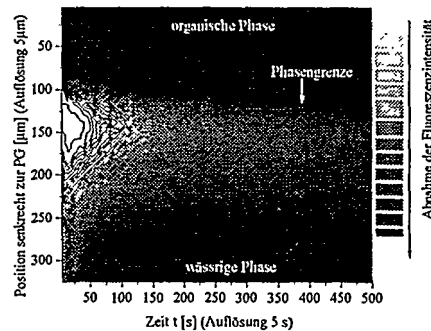
Es wurden Untersuchungen zur Reaktivextraktion von Zink aus der wässrigen Phase in die organische Phase mittels eines Komplexbildners (Dithizon) als Modellsystem begonnen.



Zur Bestimmung der Zinkkonzentration in der wässrigen Phase wird Calcein (ein Fluoresceinderivat) verwendet, das Metallionen unter Verstärkung der Fluoreszenz komplexiert:



Die Extraktion der Zinkionen in die organische Phase wird anhand der Abnahme der Fluoreszenz detektiert. Mit Hilfe der Konzentrationsprofile an der Phasengrenze kann die Berechnung von Stoffübergangskoeffizienten und die Bestimmung der Kinetik der Extraktion erfolgen. Es wurde dieses System ausgewählt, da es bereits eingehend charakterisiert wurde und daher gute Vergleichsmöglichkeiten gegeben sind. Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch die Intensitätsprofile, welche sich im oben beschriebenen Extraktionssystem an der ruhenden Phasengrenze in Abhängigkeit von der Zeit ausbilden. Der Verlauf der Fluoreszenzintensität ist proportional der Zinkkonzentration.



Alexander Grahn
Forschungszentrum Rossendorf, e.V.
Schönfeld-Weißig, b. Dresden

Strömungsinstabilitäten bei chemischen Reaktionen an fluiden Phasengrenzen

Das Auftreten spontaner Grenzflächenkonvektion und -turbulenz beim Stoffübergang über fluide Phasengrenzen führt im Vergleich zum rein diffusiven Stofftransport zu einem Vielfachen des Stoffübergangs zwischen den Phasen. Zwei Mechanismen führen zu Konvektion und Turbulenz an fluiden Phasengrenzen, die Marangoni-Instabilität und die Rayleigh-Taylor-Instabilität. Die erste wird durch Grenzflächen-spannungsgradienten, letztere durch inverse Dichtegradienten angetrieben.

Es wurden qualitative Experimente zu verschiedenen Grenzflächenreaktionen durchgeführt. Die Versuche fanden in einer zweidimensionalen Geometrie (Kapillarspalt) statt. Zwei nicht miteinander mischbare Lösungsmittel werden im Kapillarspalt übereinander geschichtet. Die eigentlichen Edukte liegen in den Phasen in gelöster Form vor und gehen beim Phasenwechsel eine exotherme chemische Reaktion ein. Dabei kommt es zu solutal und thermisch getriebenen Konvektionsbewegungen. Mit Hilfe des Schattenschlierenverfahrens werden die Transportvorgänge visualisiert. Es kamen die Hydrolyse und die Veresterung von Acetylchlorid, die Neutralisierung von Essigsäure mit Natriumhydroxid sowie reaktionsfreie Stoffübergänge zur Anwendung.

Neben der Reaktion wurden die verwendeten Lösungsmittel variiert. Insbesondere wurden durch Verwendung von Cyclohexan und Bromcyclohexan Experimente möglich, bei denen sich die organische Phase einmal oberhalb, ein anderes Mal unterhalb der wässrigen Phase befand. Dadurch konnte untersucht werden, welchen Einfluß die Schwerkraft auf die Instabilitäten hat.

Bei der Hydrolyse von Acetylchlorid wurde dieses im organischen Lösungsmittel vorgelegt. Die Reaktion findet beim Übergang in die wässrige Phase statt. Im Fall von Cyclohexan als Lösungsmittel wurde eine dichtegetriebene Rayleigh-Taylor-Instabilität nachgewiesen (Bild 1, Pfeil markiert Richtung des Stoffüberganges). Im Verlauf der Reaktion entstehen Essigsäure und Salzsäure. Durch den Übergang des Acetylchlorids an das Wasser sinkt die Dichte der oberen Phase. Damit entsteht eine instabile Dichteschichtung, die zur Konvektionsbewegung führt. Essigsäure und Salzsäure erhöhen dagegen die Dichte der wässrigen Phase unmittelbar unterhalb der Phasengrenze, so dass auch hier eine instabile Dichteschichtung entsteht. In beiden Phasen zeigen sich ähnliche Konvektionsstrukturen.

Bei Verwendung von Bromcyclohexan konnte die wässrige Phase über die organische geschichtet und in der ersten eine stabile Dichteschichtung erzeugt werden, da Essig- und Salzsäure die Wasserphase unmittelbar über der Grenzfläche schwerer als das darüber befindliche reine Wasser machen (Bild 2).

Beim reaktionsfreien Übergang eines höhermolekularen Tensids aus der organischen in die wässrige Phase sind Dichteeffekte von untergeordneter Bedeutung. Es

bilden sich vielmehr Konvektionszellen vom Marangoni-Typ heraus (Bild 3). Weitere experimentelle Ergebnisse werden im Vortrag vorgestellt.

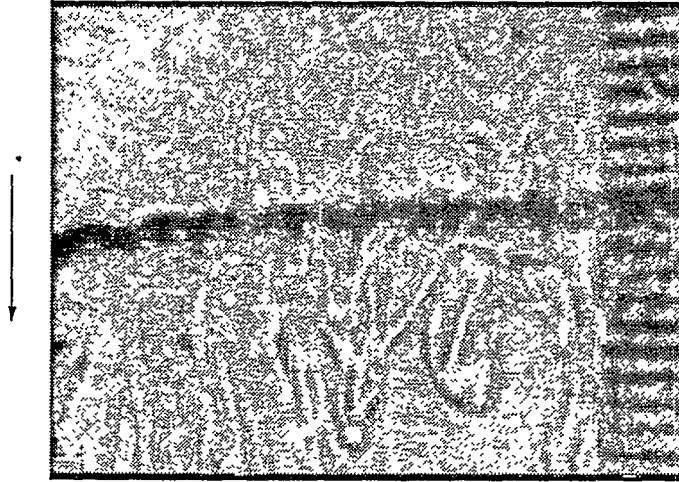


Bild 1. 1M Acetylchlorid/ Cyclohexan (obere Phase.), Wasser (untere Phase).

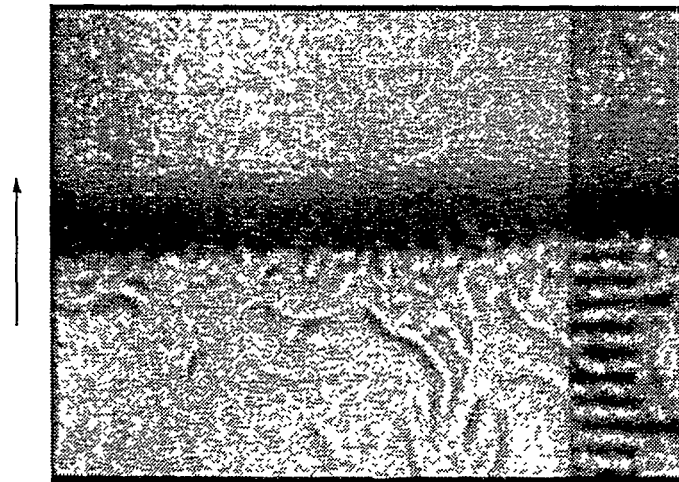


Bild 2. Wasser (o. Ph.), 1M Acetylchlorid/ Bromcyclohexan (u. Ph.).

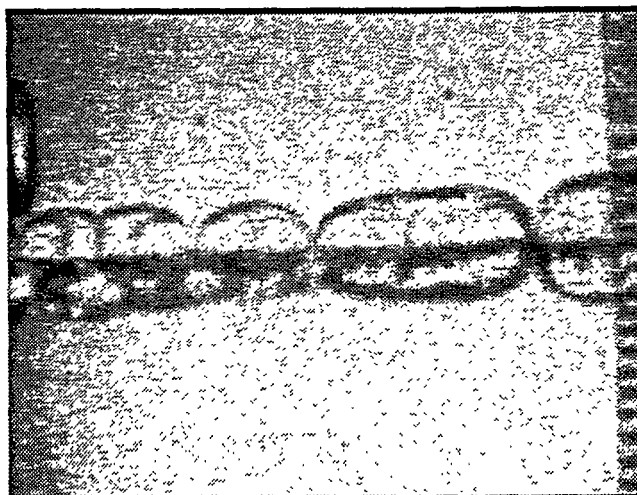


Bild 3. 2% Na-Laurylsulfat/ i-Pentanol (o. Ph.) - Wasser (u. Ph.).

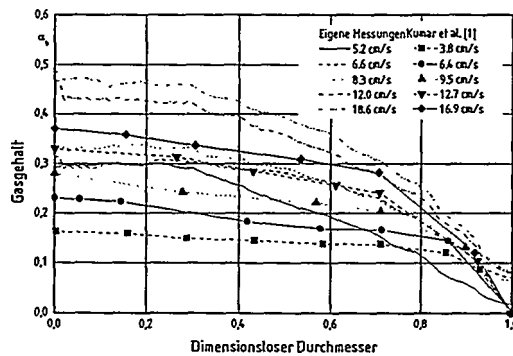
Tomographische Messung der lokalen Phasenanteile in Blasensäulen

Dipl.-Ing. D. Schmitz (Vortragender), Prof. Dr.-Ing. D. Mewes
 Institut für Verfahrenstechnik, Universität Hannover
 Callinstraße 36, 30167 Hannover

Blasensäulen haben für zahlreiche Gas-Flüssigkeitsreaktionen weite Verbreitung gefunden. Sie werden in der biologischen Verfahrenstechnik z.B. für Fermentationsprozesse und der biologischen Abwasserreinigung oder in der chemischen Verfahrenstechnik z.B. für Hydrierungen und Polymerreaktionen eingesetzt. In allen Fällen ist die Kenntnis der lokalen Phasenanteile von Flüssigkeit und Gas von großem Interesse.

Mit Hilfe der elektrischen Tomographie ist es möglich die lokalen Phasenanteile mit hoher örtlicher und zeitlicher Auflösung zu messen. Der tomographische Sensor wird in einen Reaktor mit einem Durchmesser von 315 mm eingebaut. In dem Reaktor wird Kohlendioxid in Wasser bei einem Druck von 12 bar und einer Temperatur von 10°C gelöst. Die Viskosität der Flüssigkeit wird durch Zusatz von Polyvinylpyrrolidon (Luviscol®) im Bereich von 1mPas bis 200mPas variiert. Für eine plötzliche Druckabsenkung wallt das Gemisch im Behälter auf und es kann zu einem zweiphasigen Ausströmen aus dem Behälter kommen. Bevor der Gemisch-

spiegel die Austrittsöffnung erreicht wird diese wieder geschlossen. Infolge des Druckanstiegs fällt das zweiphasige Gemisch in sich zusammen. Durch ein periodisches Öffnen und Schließen der Entlastungsöffnung wird der Behälterdruck schließlich auf Umgebungsdruck abgesenkt. Durch das periodische Entlasten ist es möglich in kurzer Zeit ein Maximum an Gas aus der Flüssigkeit zu entlösen. Durch die Variation der axialen Einbauhöhe des Sensors im Reaktor werden Informationen über die lokalen



Mittlerer Gasgehalt als Funktion des dimensionslosen Radius im Vergleich zu Meßwerten von Kumar et. al.

len Phasenanteile über die gesamte Höhe des Reaktors erhalten.

In Voruntersuchungen wird der tomographische Sensor in einer transparenten Blasensäule eingesetzt. Hierfür ist keine Beeinflussung der Strömung durch den Sensor festzustellen. Im Bild ist der mittlere Gasgehalt als Funktion des dimensionslosen Radius dargestellt. Die Messungen werden für Wasser und Luft unter Umgebungsdruck durchgeführt. Die Meßwerte zeigen eine gute Übereinstimmung mit Meßwerten von Kumar et. al.

Kumar, S.B., Moslemian, D. and Dudukovic: Gas-holdup measurements in bubble columns using computed tomography, *AIChE Journal*, 43, 1414 (1997)

Wärme- und Stoffübergang in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten

DIPL.-ING. STEFAN HEINRICH, PROF. DR.-ING. HABIL. LOTHAR MÖRL

Institut für Apparate- und Umwelttechnik

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, D-39106 Magdeburg

Lösungen, Suspensionen oder Schmelzen werden zunehmend in Wirbelschichtsprühgranulationsanlagen getrocknet. Vorteile sind, daß bei sehr gutem Wärme- und Stoffübergang neben der Trocknung des Feststoffes aus der Flüssigkeit ein beeinflussbares, rieselfähiges, annähernd kugelförmiges und gleichzeitig weitestgehend staubfreies Endprodukt erzielt wird. Darüber hinaus läßt sich durch teilweise oder vollständige Gaskreislaufführung das Verfahren energetisch günstig einsetzen. Ein bisheriges Problem, das die Auslegung derartiger Anlagen teilweise mit einem hohen Risiko behaftet, besteht in der Einbringung der Flüssigkeit.

Vorgestellt werden experimentelle Untersuchungen an einer in Gaskreislaufführung betriebenen Wirbelschichtanlage des IAUT mit einem Durchmesser von 400 mm im Schichtbereich. Mittels einer speziellen Sonde wurde die räumliche Temperatur- sowie Luftfeuchteverteilung in der Schicht in Abhängigkeit von Form, Art und Ort der Eindüsung, dem Flüssigkeitsmassenstrom, der Lufteintrittstemperatur, dem Luftmassenstrom sowie von Art und Menge des Schichtmaterials gemessen.

Am Ort der Eindüsung tritt die Luft in Kontakt mit der auf den Partikeln befindlichen Flüssigkeit, verdunstet diese, wodurch die Temperatur der Fluidisierungsluft fällt. Die Geschwindigkeit dieses Abfalls ist vom Feststoff und vom Partikeldurchmesser abhängig. Es bildet sich eine mittlere relativ konstante Schichttemperatur aus, während es nach Durchströmen des Anströmbodens zur schnellen Absenkung der Lufttemperatur kommt. Die Ursache hierin liegt im Wärmeaustausch der heißen Eintrittsluft mit den kühleren Partikeln bzw. in der Partikelkonvektion. Zur Überprüfung dieser Phänomene wurden zwei hinsichtlich ihrer Wärmeleitfähigkeit verschiedene Anströmböden verwendet.

Die Meßergebnisse werden mit physikalisch begründeten Modellrechnungen aus Stoff- und Energiebilanzen verglichen. Bei Vernachlässigung der stationären Wärmeleitung im Korn ist ein Wärmeübergang Korn-Flüssigkeitsfilm, Korn-Fluidisierungsluft und Fluidisierungsluft-Flüssigkeitsfilm definierbar. Von Bedeutung ist die Existenz eines ortsabhängigen Partikelbenetzungsgrades, mit dem sich die Luftfeuchte und Luftenthalpie sowie die Flüssigkeitskonzentration ändert. Die vielfache Annahme der homogenen Fluidisierung des Feststoffes wird durch axiale und radiale Dispersionskoeffizienten ergänzt. Die Strahlkontur und die innerhalb dieser auftretende ortsabhängige Intensität des Flüssigkeitsstrahles wird durch mathematische Gleichungen in Abhängigkeit von den untersuchten Einflußgrößen beschrieben.

Besonders für thermolabile Güter ist interessant, daß das gesamte Temperaturniveau der Wirbelschicht durch eingetauchte Düsen gesenkt wird.

Zweiphasenströmung und Schaumbildung in Membranelektrolysezellen

Carola Schneider

Forschungszentrum Rossendorf, Institut für Sicherheitsforschung,
Postfach 510119, 01314 Dresden

Membranzellen für elektrochemische Reaktionen unter Bildung gasförmiger Produkte (z.B. Cl_2 , O_2 , H_2) unterscheiden sich von herkömmlichen Blasensäulenreaktoren durch:

- eine kontinuierliche Zunahme des Gasvolumenstroms über die Zellenhöhe
- die Bildung relativ kleiner Gasbläschen im Vergleich zu Gasverteilern, wobei das Gas an der festen Oberfläche der Elektroden aus den im flüssigen Elektrolyten gelösten Ionen entsteht
- hohe Konzentrationen gelöster anorganischer Elektrolyte, die bekanntlich zu einer Behinderung der Koaleszenz führen.

Aufgrund dieser Besonderheiten geht die Blasenströmung bei ausreichend hoher Gasproduktion in Richtung Zellenkopf in eine Schaumzone über.

Die Nachbildung einer Elektrodenreaktion mit Gasentwicklung wird durch die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid an Platin realisiert. Anhand von axialen Gasgehaltsverteilungen werden die Strömungsverhältnisse in einer zylindrischen und in einer rechteckigen Versuchsanordnung beschrieben. Die zylindrische Versuchszelle besteht aus einem Plexiglasrohr mit einem Innendurchmesser von 52 mm. Der Katalysator ist ein zentral angeordnetes, mit Platin beschichtetes Titanrohr von 16 mm Außendurchmesser. Katalysator und Säule haben eine effektive Arbeitshöhe von 1,2 m. Die Versuchszelle mit rechteckigem Querschnitt wurde zur besseren Annäherung an die Verhältnisse von originalen Elektrolysezellen aufgebaut. Die beide Anordnungen stehen bei gleicher Arbeitshöhe in einem Volumenverhältnis von 1:3, wodurch Aussagen zum Scale-up möglich werden. Die rechteckige Versuchszelle verfügt über einen gerippten Katalysator, der die originale Gestalt der Elektrode annähernd wiedergibt.

Die kontinuierliche Zusp eisung des flüssigen Eduktes erfolgt am Boden der Versuchszellen. Die Reaktionsprodukte werden über Kopf abgezogen und einem Zyklonabscheider zugeführt. Durch die Konzentration der Wasserstoffperoxids im Feedstrom und durch die Prozeßtemperatur wird der gewünschte Gasvolumenstrom eingestellt. Der volumetrische Gasgehalt der Dispersion und das axiale Gasgehaltsprofil werden mittels neun über die Zellenhöhe angeordneten Differenzdruckaufnehmern gemessen.

In Bild 1 sind axiale Gasgehaltsprofile der beiden Zellen dargestellt. Bei kleinen Gasbelastungen dominiert der Bereich der Kleinblasenströmung (Gasgehalte < 60%). Der volumetrische Gasgehalt steigt zunächst annähernd linear mit der Säulenhöhe an. Hiernach geht die Kurve in einen degressiven Verlauf über. Ein solches Verhalten ist für eine heterogene Blasenströmung mit konstanter Schwarmaufstiegsgeschwindigkeit charakteristisch. Innerhalb der Schaumzone, bei Gasgehalten von ca. 60% bis ca. 70% bildet sich ein Plateau im axialem Gasgehaltsprofil heraus. Hier wird unabhängig von der örtlichen Gasvolumenstromdichte der Mehreintrag an Gas durch Koaleszenzereignisse aus dem betreffenden Volumenelement vollständig ausgetragen. Im Zellenkopf ist ein weiterer Anstieg des Gasgehalts zu verzeichnen. Im untersuchten Lastbereich werden hier Gasgehalte von bis zu 84% gemessen. Bei gleicher Zellenleistung werden in der flachen Zelle kleinere Gasgehalte erhalten als in der zylindrischen Anordnung. Dieses Verhalten wird auf die durch die Jalousieform der Katalysators bedingte bimodale Blasengrößenverteilung der Primärblasen zurückgeführt.

Mittels Gammadensitometrie wurde in der flachen Zelle das Gasgehaltsprofil senkrecht zum Katalysator für 5 Höhenpositionen gemessen. Entgegen dem visuellen Eindruck bleibt der Gasgehalt entlang der Zellentiefe konstant, Bild 2. Ein Gasgehaltsgradient wird in unmittelbarer Nähe des Katalysators erwartet (Bereich konnte hier meßtechnisch nicht erfaßt werden). Riser- und Downcomerzone der Zirkulationsströmung der Flüssigkeit werden mit LDA-Messungen lokalisiert.

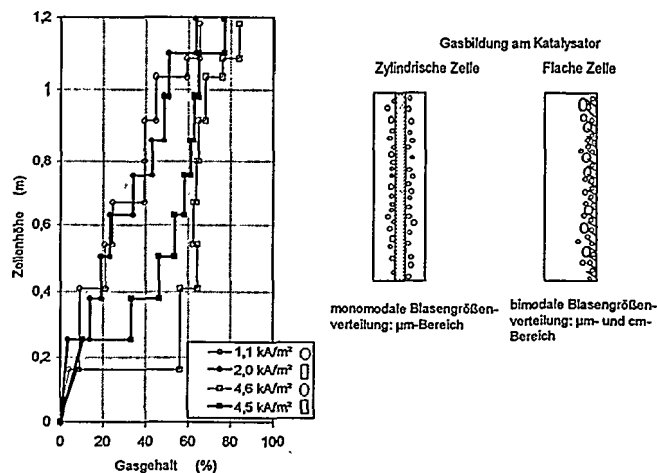


Bild 1: Axiale Gasgehaltsprofile in der zylindrischen (O) und in der flachen (□) H_2O_2 -Zelle

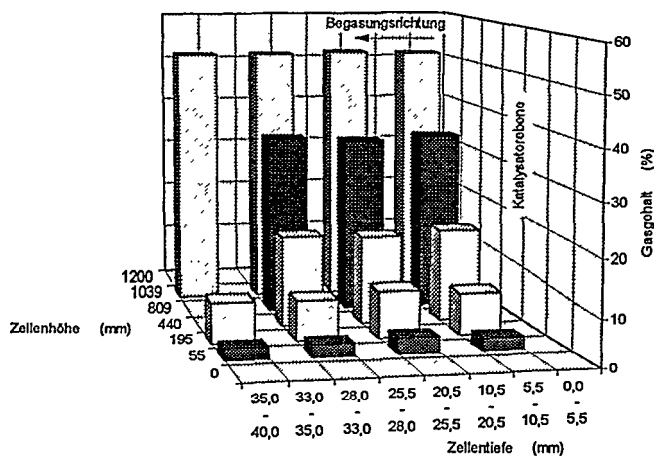


Bild 2: Gasgehaltsprofile in der flachen H_2O_2 -Zelle senkrecht zum Katalysator

Messungen zur Rotationssymmetrie in gasdurchströmten Hohlstrang-Katalysatorschüttungen eines Kombinationsreaktors

Dipl.-Ing. Th. Hülsmann, Dr. R. Lange, Prof. Dr. R. Adler

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachbereich Verfahrenstechnik
Lehrstuhl für Reaktionstechnik
06099 Halle / Saale

Am Lehrstuhl wurde eine erste Ausbaustufe einer automatisierten Kombinationsreaktoranlage im Technikum errichtet, mit der zunächst Wärmetransportvorgänge in unterschiedlichen Katalysatorschüttungen untersucht werden. Widersprüchliche Aussagen in der aktuellen Fachliteratur zur Modellierung des Wärmetransportes in katalysatorgefüllten Rohrreaktoren mit und ohne Reaktion veranlaßten uns, eigene Messungen mit einer neuartigen Versuchstechnik durchzuführen. Diese Untersuchungen dienen in Verbindung mit reaktionskinetischen Messungen zur Bereitstellung *konsistenter* Parametersätze für die Einschätzung der Vorhersagegenauigkeit eines Reaktormodells für die partielle o-Xyloloxidation an Hohlstrangkatalysatoren.

Im Vortrag wird über erste experimentelle Ergebnisse, speziell zur Problematik der Rotationssymmetrie, berichtet. Es ist bekannt, daß diese bei der Modellierung des Wärmetransportes und des Reaktionsablaufes vorausgesetzt wird, obwohl sie in der von der Kugelgestalt abweichenden, realen Partikelschüttung nicht ohne weiteres gegeben sein muß.

Die Messungen erfolgen in Reaktorsegmenten von 32,50 und 80 mm Durchmesser unterschiedlicher Länge, die mit Ringen aus Steatite (Mg-Silikat) von 7 mm Außendurchmesser gefüllt sind, im Rep-Zahlbereich von 5 bis 1500.

Die Einschätzung der Rotationssymmetrie erfolgt anhand von Temperaturmessungen, die an unterschiedlichen radialen und axialen Positionen direkt in der Katalysatorschüttung nahezu ohne Störung vorgenommen werden. In Analogie zum möglichen Ablauf von exothermen und endothermen Reaktionen erfolgen für jeden Rohrdurchmesser die Messungen für die Abkühlung und Aufheizung eines Luftstromes.

Im Vortrag werden die verwendete Meßtechnik insbesondere zur störungsfreien und genauen Platzierung der Meßsonden und die erhaltenen Meßergebnisse zur Rotationssymmetrie erläutert. Es werden Schlußfolgerungen für die mathematische Modellierung gezogen.

Ermittlung fluiddynamischer Kenngrößen aus Verweilzeituntersuchungen am Differential-Kreislauf-Reaktor

Dipl.-Ing. G. Reisener, Dr.-Ing. B. Rennert, Prof. Dr.-Ing. R. Adler

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Fachbereich Verfahrenstechnik

Lehrstuhl für Reaktionstechnik

06099 Halle / Saale

Der Differential-Kreislauf-Reaktor eignet sich für reaktionskinetische Messungen bei heterogen-katalytischen Reaktionen und sollte dazu mit möglichst geringen Temperatur- und Konzentrationsgradienten betrieben werden (sog.) gradientenfreier Laborreaktor). Dieses erreicht man bei hohen Kreislaufverhältnissen um die Katalysatorschüttung und idealer Durchmischung (ideales Rührkesselverhalten) außerhalb von dieser.

Bei Differential-Kreislauf-Reaktoren mit innerem Kreislauf, der bevorzugten Reaktorvariante, ist es schwierig, das für die unverfälschte Arbeitsweise so wichtige Kreislaufverhältnis und die Abweichung vom idealen Rührkesselverhalten experimentell zu ermitteln. Dies gilt insbesondere dann, wenn man dem Katalysatorraum einschließlich dem Durchmischungsorgan bewegt.

Im Vortrag wird eine neue Methode erläutert, wie man diese beiden Parameter nur aus Verweilzeituntersuchungen, also ohne Messungen im Inneren des Reaktors selbst, ermitteln kann.

Grundlage dafür ist ein instationäres Rührkesselkaskadenmodell mit Rückführung, das zunächst numerisch sehr aufwendig gelöst werden muß (Systemverhalten am Eintritt hängt wegen der Rückführung vom Austrittsverhalten ab) und dann anschließend mit einem Parameterschätzprogramm angepaßt wird. Die Dispersion des Eingangsimpulses für die Verweilzeitmessungen sollte dabei berücksichtigt werden.

Es erfolgt eine Veranschaulichung der Methode am Beispiel des Mehrschichtreaktors [1], wobei

- die Durchmischung,
- der Gasdurchsatz,
- die Reaktionstemperatur sowie
- die Orte der Zusp eisung und des Gasausganges

variiert werden.

[1] J. Nelles, F. Mey u. R. Adler: Chem. Techn. 39 (1987) 328

Effektive Misch- und Multiphasen- Dispersionsprozesse in Mikroreaktoren

V. Hessel, W. Ehrfeld, K. Golbig, H. Löwe, Th. Richter

Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, Carl-Zeiss-Str. 18-20, D-55129 Mainz, Germany

Tel.: +49-6131-990-372, Fax: +49-6131-990-205, e-mail: hessel@imm-mainz.de

Abstract

Unterschiedliche Kontaktierungsprinzipien für die Erzeugung von Flüssig/Flüssig-Mischungen, Flüssig/Flüssig-Emulsionen und Gas/Flüssig-Dispersionen in miniaturisierten Systemen werden vorgestellt.

Die Mischqualitäten von statischen Mikromischern, die sich in strukturellen Details unterscheiden, wurden charakterisiert. Dabei wurden sowohl Einzelmischer als auch Mischerarrays mit 10 parallelisierten Mischeinheiten gemessen und ein Vergleich zu makroskopischen Referenzsystemen gezogen. Es zeigte sich, daß Mikromischer mindestens über eine vergleichbare, meist aber deutlich bessere Mischqualität verfügen als konventionelle Systeme, obwohl sie im laminaren Bereich eingesetzt werden. Darüber hinaus wurde der Einfluß von Ungleichverteilungen der Einzelflüsse in den parallelisierten Mischeinheiten auf die resultierende Gesamtmischqualität analysiert. Beide Ergebnisse wurden zu strukturellen Details der Mischer korreliert. Das dadurch mögliche Redesign verschiedener Strukturelemente des Mixers führte zu einer deutlichen Verbesserung der Mischqualität, die über den gesamten Flußbereich bis zu Durchsätzen von mehreren l/h bei relativ niedrigen Druckverlusten von etwa 1 bar für wäßrige Medien nahezu konstant ist.

Die Kombination eines Mischsystems mit miniaturisierten Blasensäulen wurde als eine Möglichkeit zur Gas/Flüssig-Dispergierung untersucht. Die so hergestellten Dispersionen von Gasen in Flüssigkeiten wiesen allgemein deutlich kleinere Gasblasen und größere Grenzflächen-zu-Volumen-Verhältnisse auf als vergleichbare makroskopische Referenzsysteme mit ähnlichen Abmessungen im Ein- und Auslaßbereich. Durch geeignete Wahl von Prozeßparametern (z.B. Durchfluß, Gas-Holdup, Viskosität) konnte eine besondere Form der Blasenströmung erzeugt werden, für die uns kein makroskopisches Analogon bekannt ist. Die hochgeordnete Struktur war die Folge einer sehr einheitlichen Blasengrößenverteilung im Bereich von $100 - 200 \pm 30 \mu\text{m}$ je nach Wahl der Prozeßparameter. Die Ordnung erzwang einen gleichmäßigen Fluß, so daß sich eine sehr enge Verweilzeitverteilung im anschließenden Kanalsystem einstellte. Im Gegensatz dazu wurden für makroskopische Referenzsysteme nur Pfropfen- bzw. Annular-Strömungen beobachtet.

Die Kontaktierung von miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten ergibt langzeitstabile Emulsionen. Analog zu den Untersuchungen zu den Gas/flüssig-Dispersionen wird der Einfluß von Prozeßparametern auf die Tropfengröße und das Grenzflächen-zu-Volumen-Verhältnis untersucht.

Mikroreaktionssysteme aus metallischen Materialien

Th. Richter, W. Ehrfeld, K. Gebauer, K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, A. Wolf

Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, Carl-Zeiss Str. 18-20, D-55129 Mainz, Germany
Tel.: 06131 / 990 - 415, Fax: 06131 / 990 - 205, e-mail: richter@imm-mainz.de

Abstract

Die Mikrostrukturierung einer Vielzahl verschiedener Materialien eröffnet in jüngster Zeit auch für Chemie und Verfahrenstechnik neue Perspektiven. Mikrosysteme für die chemische Reaktionsführung ermöglichen die Durchführung eines Spektrums makroskopisch nicht realisierbarer Reaktionsbedingungen. In letzter Zeit tritt zunehmend die industrielle Relevanz von Mikroreaktoren in den Vordergrund der Entwicklungen. In diesem Zusammenhang seien hier insbesondere heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen genannt.

Dieser Reaktionstyp stellt vor allem hinsichtlich chemischer und thermischer Beständigkeit besondere Anforderungen an das Reaktormaterial. Zudem ermöglichen Mikroreaktoren aufgrund ihres großen Verhältnisses von Kanaloberfläche zu Fluidvolumen eine effektive Beeinflussung des Wärmehaushalts bzw. des axialen Temperaturprofils. Daher ist oftmals der Einsatz metallischer Reaktormaterialien von Vorteil. Die bekannten Strukturierungsverfahren der Mikrotechnik ermöglichen die Realisierung verschiedener (auch metallischer) Mikroreaktorkomponenten in großer Strukturvielfalt. Hierbei kommen z.B. elektrolytisch abscheidbare Metalle (z.B. Nickel, Kupfer, Silber, Gold oder verschiedene Legierungen) zum Einsatz. Auf diese Weise kann die Reaktionszone auch direkt in katalytischem Material gefertigt werden, was für den Wärmeübergang aus der Reaktionszone heraus von Vorteil sein kann. Weiterentwickelte feinwerktechnische Verfahren sowie verschiedene Verfahrenskombinationen ermöglichen mittlerweile auch die Mikrostrukturierung "klassischer" Materialien der chemischen Reaktionstechnik, wie z.B. in der chemischen Industrie eingesetzte Apparatestähle.

Es werden Beispiele metallischer Mikroreaktoren und ihrer Komponenten vorgestellt. Im Rahmen eines durch das BMBF geförderten Verbundprojekts wurde ein Mikroreaktor zur Durchführung der Synthese von Ethylenoxid entwickelt und realisiert. Hierfür wurde eine Kombination verschiedener Mikrostrukturierungsverfahren angewandt und so die einzelnen Reaktorkomponenten in unterschiedlichen Materialien realisiert.

Weiterhin werden einzelne Systemkomponenten für den Einsatz in miniaturisierten Reaktionssystemen vorgestellt, die mit Hilfe der LIGA-Technik, verschiedener Verfahren der Mikrofunktenerosion und neuartiger Kombinationen verschiedener Verfahrensschritte hergestellt werden. Mit einer Kombination von LIGA-Technik und Mikrofunktenerosion beispielsweise können Prägestempel hergestellt werden, die die Realisierung von Mikrostrukturen in prägbaren Metallen (z.B. Al) ermöglichen und so die für Mikroreaktoren und ihre Komponenten zugängliche Materialpalette deutlich erweitern.

Fachtreffen Innovative Trenntechnik: Zeolithe

"Einsatzmöglichkeiten und -grenzen der Regeneration beladener Adsorbentien durch Mikrowellenenergie"

*Dipl.-Ing. D. Bathen / Prof. Dr.-Ing. H. Schmidt-Traub
Lehrstuhl für Anlagentechnik, Fachbereich Chemietechnik,
Universität Dortmund, 44221 Dortmund*

1. Zielsetzung

Die Kosten adsorptiver Verfahren zur Lösungsmittelrückgewinnung werden entscheidend durch den Verfahrensschritt der Desorption bestimmt, da dieser nicht nur den Adsorptions-Desorptions-Zyklus sondern auch den Aufwand für die nachgeschalteten Verfahrensschritte (z.B. Kondensation) stark beeinflusst. Insbesondere die industriellen Standardverfahren der Wasserdampf- und der Heißgas-Desorption führen zu einem beträchtlichen Aufwand für die nachgeschaltete Wertstoffrückgewinnung. Im Vergleich zu diesen Verfahren verspricht der Einsatz der Mikrowellentechnologie aufgrund des konzentrierten und sehr selektiven Energieeintrags spezifische Vorteile.

Zielsetzung des durchgeführten Forschungsprojektes ist es, den Prozeß der Mikrowellendesorption wissenschaftlich zu untersuchen und gleichzeitig mögliche Potentiale (und Einschränkungen) für die industrielle Anwendung dieses Verfahrens zu ermitteln.

2. Methoden der Untersuchung

Am Lehrstuhl für Anlagentechnik der Universität Dortmund wurde eine Versuchsanlage aufgebaut, an der die Mikrowellendesorption an diversen Stoffsystemen untersucht werden kann. Im Rahmen des Vortrags sollen die Ergebnisse der Versuche mit folgenden Stoffen präsentiert werden:

Adsorbentien:	Zeolith DAY (DEGUSSA AG), Zeolith NaX (Bayer AG), Silicagel/Aktivkohle ENVISORB (Engelhard GmbH)
Adsorptive/Lösungsmittel:	Ethanol, Propanol, Aceton, Essigsäureethylester, Toluol, Cyclohexan

3. Ergebnis

Für die Anwendung der Mikrowellendesorption ist die Auswahl des Adsorbens von entscheidender Bedeutung. Es können anhand der Versuchsergebnisse drei Fälle unterschieden werden:

1. Nichtdealuminierte Zeolithe des X- und Y-Typs zeigen bei Bestrahlung mit Mikrowellen eine verstärkte Neigung zu katalytischen Reaktionen. Im Regelfall ist eine spontane Abreaktion des Lösungsmittels zu hochsiedenden Verbindungen zu beobachten, was zur Zerstörung der gesamten Schüttung führen kann.

2. Dealuminierte Zeolithe sind für Mikrowellen fast transparent. Daher hängt die Effizienz des Energieeintrags entscheidend vom Dipolmoment des adsorbierten Lösungsmittels ab. Während polare Adsorptive effizient desorbiert werden können, verbleiben bei der Desorption unpolare Stoffe hohe Restbeladungen in den Poren des Adsorbens.

3. Aktivkohlehaltige Adsorbentien absorbieren einfallende Mikrowellenstrahlung in ihrer eigenen Struktur. Dies hat zwei Konsequenzen: Zum einen ist die Effizienz des Energieeintrags und somit die Effizienz der Desorption praktisch unabhängig von der Art des adsorbierten Lösungsmittels. Auch unpolare Adsorptive können gut desorbiert werden. Zum anderen reduziert dieser Effekt die Eindringtiefe der Mikrowellen in die Schüttung, so daß bei Verwendung aktivkohlehaltiger Adsorbentien nur kleinere Schüttungsdurchmesser regeneriert werden können.

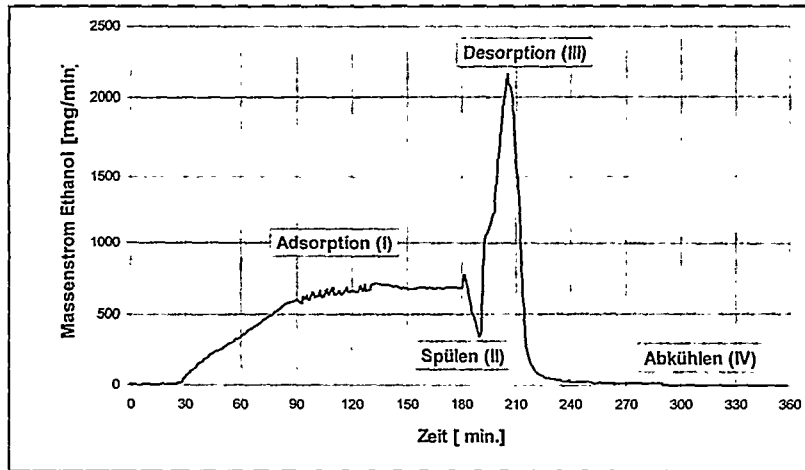


Abb. 1: 4 Phasen der Adsorptions-Desorptions-Versuche

Adsorptionsgleichgewichte von Gasgemischen an MFI-Typ-Molekularsieben

Heike Imer und Eckhard Buß

Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie, Linnéstr. 3, 04103 Leipzig

Bei der Adsorption von Gasgemischen kann die energetische Heterogenität der eingesetzten Adsorbentien die Adsorptionsgleichgewichte stark beeinflussen und häufig zu einem nichtidealen Adsorptionsverhalten führen. Die angestrebte Vorausberechnung derartiger Gemischgleichgewichte auf der Grundlage der experimentell bestimmten Reingas-Adsorptionsisothermen ist oftmals problematisch. Zuverlässige und allgemeingültige Berechnungsmethoden stehen noch nicht zur Verfügung, unter anderem auch weil bisher kaum systematische Untersuchungen zur Aufdeckung von Korrelationen zwischen Adsorbensheterogenität und dem daraus resultierenden Gemischadsorptionsverhalten durchgeführt wurden. Ziel dieser Arbeit war es deshalb, durch vergleichende Messungen von Adsorptionsgleichgewichten an isostrukturellen Zeolithen mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis bzw. Kationengehalt, nähere Informationen zum Einfluß der energetischen Heterogenität zu gewinnen.

Die experimentellen Untersuchungen wurden dementsprechend für zwei zeolithische Molekularsiebe vom MFI-Typ, Silikalit und einem Na-ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 170$), durchgeführt, wobei als Adsorptive CH_4 , CF_4 , CO_2 und C_2H_4 zum Einsatz kamen. Mit Hilfe einer Mikrosorptionswaage bzw. einer Flow-Desorptions-Apparatur wurden die Reingas-Adsorptionsisothermen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 50 °C und Drücken bis 20 bar sowie ausgewählte binäre Adsorptionsgleichgewichte bei einer Temperatur von 25 °C für jeweils zwei konstante Gesamtdrücke von 1 bzw. 10 bar bestimmt.

Die Meßergebnisse zeigen, daß die Gemischadsorption am Silikalit, der auf Grund fehlender Kationen als nahezu energetisch homogen angesehen werden kann, oft annähernd ideal verläuft und folglich mit der Theorie der ideal adsorbierten Lösungen (IAS-Theorie) vorausberechnet werden kann. Bei höheren Beladungen führt aber offenbar der partielle Ausschluß der größeren Molekülsorte eines Gasgemisches von Teilen des Porenvolumens zu Abweichungen vom idealen Verhalten. Die im Na-ZSM-5 vorliegenden Kationen stellen im Vergleich zum übrigen Zeolithgerüst relativ starke Adsorptionszentren dar, so daß eine signifikante energetische Heterogenität zu verzeichnen ist. Daraus resultiert, daß insbesondere bei der Adsorption von Gemischen, die Moleküle mit Quadrupolmomenten (CO_2) enthalten, Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten. Die Eignung verschiedener Berechnungsmodelle für die Vorhersage der Gemischgleichgewichte auf der Basis der Reingas-Adsorptionsisothermen wird getestet.

Konsequenzen von Wendepunkten im Verlauf der Isothermen für die Auslegung und Optimierung von Adsorptionsprozessen

A. Seidel-Morgenstern¹, C. Heuer², H. Kniep³

¹ Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Verfahrenstechnik, D-39106 Magdeburg

² Novartis Pharma AG, CH-4002 Basel

³ Hoechst AG, CR&T, D-56926 Frankfurt

Für die Auslegung und Optimierung von Adsorptionsprozessen zur Trennung von Stoffgemischen ist die Kenntnis der Gleichgewichtszusammensetzung eine entscheidende Größe. Abweichungen von dieser Zusammensetzung sind die wesentliche Triebkraft für den Trennprozeß. Bei konstanten Temperaturen wird das Gleichgewicht durch die Adsorptionsisothermen beschrieben, die explizit die Beladung des Adsorbens mit einer Komponente als Funktion der Konzentrationen aller Gemischkomponenten in der fluiden Phase beschreiben. Diese thermodynamischen Funktionen können für verschiedene Stoffsysteme sehr unterschiedliche Verläufe annehmen und müssen in der Regel experimentell bestimmt werden. Zur quantitativen Beschreibung von Adsorptionsisothermen wurde eine Vielzahl von Modellen entwickelt. Bei der Auslegung von Trennprozessen und für Abschätzungsrechnungen besitzt die auf einer Reihe idealisierender Annahmen basierende Langmuir-Gleichung nach wie vor eine herausragende Bedeutung.

Im Vortrag wird zunächst auf über das Langmuir-Konzept hinausgehende Theorien zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten hingewiesen, die z.B. die energetische Heterogenität der Feststoffoberflächen und Mehrschichteffekte erfassen. Einige dieser Theorien beschreiben in Übereinstimmung mit zahlreichen experimentellen Daten die Tatsache, daß im Verlauf der Adsorptionsisothermen Wendepunkte auftreten können.

Anschließend wird die Auswirkung von Wendepunkten in den Adsorptionsisothermen auf die Entwicklung der Konzentrationsprofile in Festbetten eingegangen. Zur Erläuterung wird die alle kinetischen Widerstände vernachlässigende Gleichgewichtstheorie verwendet. Dabei wird zunächst von der Elution eines in einem Trägergas oder einem Lösungsmittel dosierten Einzelstoffes ausgegangen. In Abhängigkeit von der Lage eines Wendepunktes im Verlauf der Isotherme und der Dosierkonzentration ergeben sich komplexe Elutionsprofile, die disperse und kompressive Fronten enthalten. Zur Illustration werden verschiedene experimentelle Beispiele für die Adsorption gelöster organischer Stoffe auf Chromatographieträgern gezeigt. Auf diesen Ergebnissen aufbauend werden Auswirkungen auf die Gemischtrennung dargestellt und illustriert.

Danach wird der Versuch unternommen, die für ein einzelnes Festbett diskutierten Konsequenzen von Wendepunkten im Verlauf der Isothermen auf Prozesse unter Verwendung mehrerer Festbetten zu übertragen. Dabei soll insbesondere das Simulierte Gegenstromverfahren betrachtet werden. Für die Auslegung dieses Prozesses ist eine thermodynamisch determinierte Region der vollständigen Trennbarkeit im Raum der beeinflussbaren Volumenströme eine wichtige Auslegungsgröße. Die Veränderung der Form und Größe dieser Region als Funktion der Konzentrationen bei Vorliegen von Isothermenwendepunkten wird analysiert.

Abschließend werden einige Bemerkungen zur Gültigkeit der auf der Grundlage der Gleichgewichtstheorie abgeleiteten Aussagen bei Berücksichtigung von den Konzentrationsprofilen verschmierenden kinetischen Effekten gemacht.

Adsorptive Trennung sauerstoffhaltiger Gasgemische an einem Naturzeolith

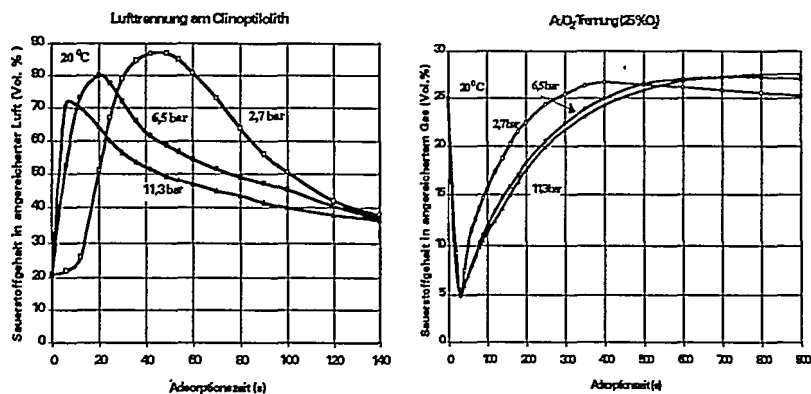
Autoren: Karel Ciahotný, Rudolf Steiner und Klaus Wecker

Anschrift: Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3
91058 Erlangen

Zielsetzung: Untersuchungen des Verhaltens des Naturzeolithen Clinoptilolith bei der adsorptiven Trennung sauerstoffhaltiger Gasgemische mit dem Ziel der Produktion sauerstoffangereicherter Gase

Methoden und Resultate:

Mit Hilfe einer Druckwechsel-Adsorptionsanlage wurden unterschiedliche Gasgemische (Luft und Ar-O₂) bei variablen Druckverhältnissen getrennt. Als Adsorbens wurde der Naturzeolith Clinoptilolith aus dem Lager Ničný Hrábovec in der Ostslowakei verwendet. Die Aktivierung erfolgte durch Erhitzen des Adsorbens in einem Inertgasstrom auf 400°C. Das Verhalten des Adsorbens in den o. a. Fällen ist in folgenden Diagrammen dargestellt.



Ergebnis: Der Naturzeolith Clinoptilolith ist in der Adsorptions-Druckwechseltechnik als Adsorbens zur Sauerstoffanreicherung der Luft einsetzbar. Das Adsorbens muß jedoch vorher durch Erhitzen aktiviert werden. Durch den Wasserdampfgehalt in der Luft erfolgt eine Deaktivierung des Adsorbens, die mit einer Verringerung des Trennvermögens verbunden ist.

Zeolithmembranen - Stand und Perspektive

J. Caro, M. Noack, P. Kölsch
Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V.
Rudower Chaussee 5, 12484 Berlin

Zielsetzung

Der international erreichte Stand bei der Entwicklung von Zeolithmembranen wird vorgestellt. Verschiedene Synthesewege werden bewertet. An Hand eigener Messungen und von Beispielen aus der Literatur sollen die Vorzüge und Probleme beim Einsatz von Zeolithmembranen in der Stofftrennung verdeutlicht werden.

Zeolithmembranen - Stand und Probleme

Ein gewisser Durchbruch scheint bei Zeolith A-Membranen erreicht worden zu sein, hier existieren bereits erste halbtechnische japanische Module auf Basis von Keramikröhren mit aufgewachsener Zeolith A-Schicht. Insbesondere zur Abtrennung von Wasser durch Pervaporation sind diese A-Membranen geeignet, Flußdichten von $5 \text{ kg/m}^2\text{h}$ bar werden angegeben.

Schätzungsweise $\frac{1}{4}$ aller F&E-Aktivitäten bei den Zeolithmembranen zielen aber auf ZSM-5 bzw. Silicalit-Membranen (MFI-Struktur). Als hochsilicatische Struktur ist MFI chemisch und thermisch stabiler als Zeolith A, auch die Porenweite von 0,55 nm liegt in einem interessanten Bereich. Die Präparation von MFI-Zeolithschichten scheint aber schwieriger zu sein. MFI-Kristalle besitzen eine anisotrope thermische Ausdehnung (a-Richtung: 21, b-Richtung: -22 und c-Richtung: $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$). Das thermische Ausbrennen von organischen Kristallisationshilfsmitteln (Template) beansprucht die Membran zusätzlich.

Neue Konzepte

Insbesondere sollen neue Konzepte vorgestellt und ihre Erfolgsaussichten eingeschätzt werden:

- Verwendung asymmetrisch gebauter keramischer Mikro- und Ultrafiltrationssubstrate zum Aufwachsen der Zeolithschicht.
- Gezieltes Seeding von Oberflächen, wobei die ex situ synthetisierten Seed-Kristalle (40 bis 70 nm) elektrostatisch angeheftet werden.
- Polykristallines Wachstum mit dem Ziel, daß sich die aufgrund der anisotropen thermischen Ausdehnung an den Korngrenzen aufbauenden mechanischen Spannungen bei kleinen Kristallen in Grenzen halten.
- Orientiertes Wachstum der Zeolithschicht mit y-Richtung der MFI-Kristalle (gerades Porensystem) senkrecht zur Oberfläche.
- Einsatz der templatfreien Synthese oder von Methoden, die organischen Kristallisationshilfsmittel bei tiefer Temperatur abzubrennen (Ozon).

Ergebnisse der Stofftrennung

- ⇒ Gemischbestandteile mit Moleküldurchmessern größer als die Porenweite der Zeolithmembran werden einfach ausgesiebt.
- ⇒ Im Fall von Gemischen, bei denen alle Komponenten sorbierbar sind, tritt nicht die erhoffte und aus den Einzelstoffpermeationsdaten vorausgesagte hohe Permselectivität auf. Das reale Trennverhalten liegt nahe den adsorptiven Gemischgleichgewichten.

Pervaporation und Dampfpermeation mit Zeolithmembranen zur Leistungssteigerung technischer Prozesse

Robert Rautenbach, Thomas Melin, Uwe Hömmerich und Stefan Sommer
Institut für Verfahrenstechnik, RWTH Aachen, Turmstr. 46, 52056 Aachen

Einführung

Pervaporation und Dampfpermeation setzen gegenwärtig Polymerkompositmembranen ein, wobei insbesondere die begrenzte Temperaturbeständigkeit der Polymere nachteilig ist. Diese liegen gegenwärtig beim Einsatz von Polymermembranen bei maximal 120°C. Anorganische Membranen hingegen gestatten höhere Arbeitstemperaturen, so daß in den letzten Jahren die Entwicklung von anorganischen Pervaporations- bzw. Dampfpermeationsmembranen vorangetrieben worden ist. Zeolithe sind aufgrund ihrer adsorptiven Eigenschaften ein aussichtsreiches Material für die Trennschicht solcher Membranen. Die z.Zt. verfügbaren Membranen sind temperaturbeständig bis etwa 200°C und können bei Drücken auf der Außenseite von bis zu 30 bar betrieben werden.

Entwässerung mit Zeolithmembranen

In Permeationsexperimenten wurde das Einsatzpotential der NaA-Zeolithmembran für gängige Lösungsmittelentwässerungen abgeschätzt. Auffällig ist vor allem die im Vergleich zu Polymermembranen wesentlich selektivere Trennung von Methanol und Wasser mit Zeolithmembranen, wo aufgrund der polaren Ähnlichkeit der beiden Komponenten Polymermembranen deutlich unterlegen sind. Versuchsreihen zur Isopropanolentwässerung bei 90°C und bei 120°C zeigen, daß schon bei 90°C deutlich bessere Ergebnisse als mit Polymermembranen erzielt werden. Eindrucksvoll ist jedoch die Leistungssteigerung um den Faktor 2 bis 2,5 bei einer Temperaturerhöhung auf 120°C, wo mit Flüssen bis zu 16 kg/m²h für die Pervaporation neue Größenordnungen erreichbar sind. Bei allen Versuchspunkten stellten sich Permeatreinheiten ein, die ebenfalls deutlich über den mit Polymermembranen erzielbaren Wasserkonzentrationen liegen.

Einsatz von Zeolithmembranen in Membranreaktoren

Neben dem Hybridprozeß Destillation/Pervaporation stellt die Kombination Reaktor und Pervaporation bzw. Dampfpermeation eine verfahrenstechnisch attraktive Alternative bei Veresterungs- oder Acetalisierungsreaktionen dar. Hier wird neben dem erwünschten Produkt Ester bzw. Acetal zusätzlich Wasser gebildet, welches in einem Membranreaktor kontinuierlich ausgeschleust werden kann. In Versuchsreihen wurde u.a. die homogen katalysierte Veresterung von Myristinsäure mit Isopropanol (IPA) zu Isopropylmyristat (IPM) und Wasser untersucht. Die Reaktion wird am Siedepunkt betrieben, so daß ein dampfförmiges Isopropanol/Wasser-Gemisch anfällt. Zur Gleichgewichtsverschiebung mittels Wasserauskreisung wurde der Reaktor durch ein Dampfpermeationsmodul mit einer Zeolithmembran (NaA-Typ) erweitert. Durch den selektiven Wasseraustrag konnte der Gleichgewichtsumsatzgrad der Säure von ca. 82% auf über 99% gesteigert und die Zeit zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes nahezu halbiert werden. Der Einsatz der Zeolithmembran minimiert darüber hinaus im Bereich der Feinstentwässerung den Alkoholverlust ins Permeat. Weiterhin bietet sich die Möglichkeit, zur Vermeidung einer feedseitigen Kondensation den Dampf leicht zu überhitzen. Im Gegensatz zu Polymermembranen, die auf eine solche Maßnahme mit deutlichen Flußeinbußen reagieren, bleiben die Permeatflüsse bei Zeolithmembranen konstant bzw. können sogar noch leicht gesteigert werden.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten mit Zeolithmembranen am IVT belegen, daß der Einsatz von Zeolithmembranen in der Pervaporation und Dampfpermeation durchaus attraktiv ist. Wichtig ist vor allem, solche Stellen in Prozessen zu identifizieren, wo die spezifischen Vorteile der Zeolithmembranen gezielt genutzt werden. Zur breiteren Anwendung in der chemischen Industrie darf der Schwerpunkt jedoch nicht allein auf der Entwässerung liegen, sondern muß insbesondere auch die für Pervaporation und Dampfpermeation besonders interessante Organikatrennung einschließen.

Gasphasen-Adsorptionsverfahren mit zeolithischen Adsorbentien

T. Boger, A. Salden, J. Unger und G. Eigenberger
Institut für Chemische Verfahrenstechnik
Universität Stuttgart, Böblinger Str. 72, 70199 Stuttgart

Wichtige Einsatzgebiete zeolithischer Adsorbentien sind die Gasreinigung sowie die Gemischtrennung. In diesem Beitrag wird ein Überblick gegeben, in dem die verfahrenstechnischen Anforderungen und Lösungsmöglichkeiten sowie die rechnerische Auslegung für diese Einsatzgebiete im Vordergrund stehen.

Als Gasreinigung wird die Aufgabe bezeichnet, geringe Anteile von Begleitstoffen (meist weniger als 1 Vol %) aus Permanentgasströmen zu entfernen. Typische Beispiele sind die Gastrocknung an hydrophilen Zeolithen sowie die Entfernung und ggf. die Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus Abluft an hydrophoben Zeolithen. Entscheidende Vorteile gegenüber dem preiswerten Standard-Adsorbens Aktivkohle besitzen Zeolithe für die letztgenannte Aufgabe aufgrund ihrer Unbrennbarkeit sowie der Möglichkeit der thermischen Regeneration durch Abbrennen von nichtdesorbierbaren Belagschichten. Auf entsprechende Aufgaben und Problemlösungen wird anhand von Experimenten und Simulationsrechnungen eingegangen. Die dafür infrage kommenden Zeolithe müssen hydrophob sein und sollten eine möglichst hohe Sorptionskapazität besitzen. Geeignet und kommerziell verfügbar sind insbes. desalumierte Y-Zeolithe ("DAY") mit einer Sorptionskapazität von ca. 20 Gew % für Aromaten bei Raumtemperatur. Deutlich höhere Werte um 60 Gew % können mit den mesoporösen MCM-41 Materialien erreicht werden, die allerdings noch nicht kommerziell zur Verfügung stehen.

Die adsorptive Gemischtrennung in der Gasphase ist bisher weitgehend auf die Trennung von Permanentgasmischungen mit Verfahren der Druckwechseladsorption beschränkt. Typische Beispiele sind die Sauerstoffgewinnung aus Luft und die Wasserstoffrückgewinnung aus Purgegas.

Die adsorptive Trennung engsiedender Kohlenwasserstoffgemische wie die n-/iso-Paraffintrennung oder die Trennung von C₈-Aromaten wird bisher vorwiegend in simulierten Gegenstromprozessen in der Flüssigphase durchgeführt. Aus Gründen der viel schnelleren Kinetik wäre die Druckwechseladsorption in der Dampfphase eine interessante Alternative. Auf Möglichkeiten und Schwierigkeiten der Gemischtrennung in der Dampfphase wird am Beispiel der Xylol-Isomerentrennung eingegangen.

Alle sorptiven Trennverfahren beruhen auf einem periodischen Wechsel von Beladung und Regeneration. Um die Trennung wirtschaftlich effizient, d.h. mit geringem Sorbensbedarf und geringen Energiekosten durchzuführen, ist eine sorgfältige verfahrenstechnische Auslegung erforderlich. Sie beruht auf Simulationsrechnungen, in die als wichtigste Beziehungen die Sorptionsgleichgewichte und ggf. die Transportansätze in den Zeolithkristallen eingehen. Besonders für Aufgaben der Gemischtrennung ist die ausreichend genaue experimentelle Bestimmung und die modellmäßige Beschreibung von Gemischgleichgewichten eine notwendige Voraussetzung. Darauf, sowie auf Fragen der effizienten numerischen Lösung der stark nichtlinearen, instationären Modellgleichungen wird am Beispiel der Druckwechseladsorption zur Sauerstoffgewinnung aus Luft eingegangen.

Kohlenhydrate als (reaktive) Gastmoleküle in Zeolithen

Christoph Buttersack¹, Iris Fornefett² und Klaus Buchholz²

¹ Institut für Technologie der Kohlenhydrate e. V., D-38036 Braunschweig,

² Lehrstuhl für Technologie der Kohlenhydrate, Technische Universität, D-38036 Braunschweig

Kohlenhydrate sind als typisch hydrophile Verbindungen bekannt. Nichtsdestoweniger können sie - abhängig von ihrer Konfiguration - selektiv von apolaren (siliziumreichen) Zeolithen adsorbiert werden: Innerhalb der geometrisch passenden Struktur des Wirtes überwiegen dann hydrophobe Wechselwirkungen zwischen dem umhüllenden SiO₂-Gerüst und den CH₂-Gruppen des Kohlenhydratmoleküls [1,2]. Im dealuminierten Y-Zeolithen können noch vorhandene AlO₂-Einheiten in ihrer protonierten Form die Hydrolyse von Sacchariden katalysieren [3,4]. Das Ziel der hier referierten Untersuchungen bestand darin, die Reaktion durch die Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten, die turnover number und die Aktivierungsenergie zu charakterisieren und durch die Variation des Aluminiumgehaltes und den Einfluß von nicht-reaktiven co-adsorbierenden Stoffen zu interpretieren.

Die katalytische Aktivität der Hydrolyse von Saccharose am Y-Zeolith steigt mit dem Grad der Dealuminierung an; bezogen auf die ebenfalls zunehmende Zahl der adsorbierten Saccharose-Moleküle ist dieser Anstieg exponentiell; bei einem Si/Al-Verhältnis von etwa 50 erreicht die katalytische Aktivität ein Maximum. Die einem Langmuir-Rideal-Mechanismus folgende Kinetik kann durch spezifische Adsorption von inhibierenden Substanzen gesteuert werden. Analog zur Enzymkinetik können K_M- und K_i-Werte berechnet werden. Die Inhibierung durch Alkohole oder säureunempfindliche Kohlenhydrate ist durch Blockieren der Reaktionsplätze erklärbar. Dies sollte auch auf die inhibierende Wirkung von Makromolekülen (Dextran, Polyethylenoxid) zutreffen, die nachweislich stark adsorbiert werden [5]. Der Vergleich der Hydrolyse verschiedener Saccharide an dealuminierten Y-Zeolithen (Si/Al > 50) zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Adsorption und der Labilität der glycosidischen Bindung abhängt. Reaktionsort der Spaltung von adsorbierbaren Di-, Tri und Oligosacchariden ist das gesamte Porensystem; bestimmte Polysaccharide (Inulin) werden nach dem spezifischen Andocken an die Porenöffnungen der Zeolithkristalle analog zur Wirkung von Exo-Enzymen gespalten.

Die Aktivierungsenergie ist jedoch im Vergleich zur homogenen Säurekatalyse nicht erniedrigt, und eine Beeinflussung des Übergangszustandes durch die Mikroumgebung der Zeolithporen muß ausgeschlossen werden.

Literatur:

- 1 C. Buttersack, W. Wach und K. Buchholz, Specific adsorption of saccharides by dealuminated Y-zeolites. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11861-11864
- 2 C. Buttersack, Fornefett, I., J. Mahrholz und K. Buchholz, Specific adsorption from aqueous phase on apolar zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1723-1730
- 3 C. Buttersack und D. Laketic, Hydrolysis of sucrose by dealuminated Y-zeolites. *J. Mol. Catal.* 94 (1994) L283-L290
- 4 C. Moreau, R. Durand, J. Duhamet und P. Rivalier, Hydrolysis of fructose and glucose precursors in the presence of H-form zeolites. *J. Carbohydr. Chem.* 16 (1997) 709-714
- 5 C. Buttersack, H. Rudolph, J. Mahrholz und K. Buchholz, High specific interaction of polymers with the pores of hydrophobic zeolites. *Langmuir* 12 (1996) 3101-3106

Zeolites dry and roast food products

Authors: Mrs. C.E. Krist-Spit M.Sc and Dr. P.J.T. Bussmann

TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation,
P.O. Box 342, 7300 AH Apeldoorn, The Netherlands

Traditionally cocoa beans and other food products like coffee and nuts are dried and roasted by means of hot air. TNO developed a new drying and cooling system in which the product is heated in direct contact with zeolite granules of sievable size. Thorough mixing of the product and the zeolite allows a homogeneous heat transfer of heat and therefore homogeneous colouring of the product. Moreover, during the drying stage the applied A-type zeolite adsorbs water as it evaporates from the product, subsequently releasing the heat of adsorption to contribute to the process. After roasting is completed the zeolite is separated from the product and regenerated at about 300 °C. The water vapour is emitted from the process in a relatively small amount of air, since the temperature level is independent of the product temperatures involved in the drying and roasting process. The zeolites are then cooled down to the process entrance temperature, thereby heating up the granules still to be regenerated.

Experimental work has been carried out with 2-5 kg batches of cocoa nibs, coffee beans and peanuts, with batch addition and semi-continuous addition of zeolites respectively. Roasting as well as separation methods and regeneration of the zeolites have been studied. Raster electron microscopic analysis did not show any fouling of the zeolite surface. A simulation model of the process has been developed on which energy consumption calculations are based.

The application of the zeolite system for roasting cocoa nibs can cut the energy consumption of the conventional methods by 20% and reduce emissions of odorous waste gases by 90%. This means that emissions can be treated by a much smaller device than otherwise would be the case. A design study of the cocoa application shows that implementation on an industrial scale is possible using existing industrial components.

For cocoa a comparison of industrially roasted nibs and zeolite roasted nibs of the same batch (taken from the factory after the same pre-treatment, which is the so-called Dutch processing) shows that cocoa of at least equal quality can be produced by the new method. This concerns the colour, taste and microbiological quality of the cocoa. Some degrees of freedom for optimisation of the zeolite process still exist, which necessitate experimental study on a larger scale.

Experience acquired on the adsorption-desorption mechanisms of water in A-type zeolites reveals other possible applications of the zeolite drying process. Food industry is looking for mild thermal processes in order to prevent degradation of nutritional and functional components. Drying under mild thermal conditions is feasible with the zeolite system and applications for the drying of cereals, spices, sugarbeet pulp, potato peelings and of edible fats and emulsions are under discussion with industrial parties.



Der Einsatz von Zeolithen in der Aufarbeitung biotechnologischer Produkte

W. Treffenfeldt und S. Stockhammer

Degussa AG, ZW Wolfgang, Abteilung Bio- und Umweltverfahrenstechnik

Postfach 1345; 63403 Hanau

Zur Aufarbeitung von biotechnologischen Produkten finden heute zunehmend adsorptive Verfahren Anwendung, da sich diese durch hohe Selektivitäten auszeichnen. Während Zeolithe zur Adsorption aus der Gasphase in technischen Prozessen bereits eingesetzt werden, ist die Verwendung von Zeolithen in der Biotechnologie ein relativ neues Einsatzgebiet.

Zeolithe sind kristalline, wasserhaltige Alumosilikate. Diese besitzen eine definierte Porenstruktur (je nach Zeolithyp zwischen $\varnothing$ 0,3 - 1,3 nm) und zeichnen sich durch eine hohe Hydrophobizität aus. Zusätzlich stellen die Zeolithe Kationenaustauscher dar, da die Aluminiumatome im Kristallgitter eine einfache negative Überschußladung tragen. Durch das Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 (Modul) im Kristallgitter wird die Ionenaustauschkapazität und die Hydrophobizität beeinflusst. Zeolithe sind in der Lage Substanzgemische aufgrund ihrer Molekülgröße, Hydrophobizität und isoelektrischen Punktes (I.P.) zu trennen, was eine hohe Selektivität der Adsorption sicherstellt.

Die Adsorption erfolgt durch Oberflächenadsorption (Dipol- und hydrophobe Wechselwirkungen) und Kationenaustauschvorgänge. Hierzu sind pH-Werte unterhalb des I.P. der zu adsorbierenden Substanz erforderlich. Die Desorption wird im allgemeinen durch einen pH-Shift oberhalb des I.P. durchgeführt. Des weiteren beeinflussen in der Lösung enthaltene Salze sowie die Temperatur das Adsorptionsverhalten. Interessante Anwendungen ergeben sich aus diesen Eigenschaften z.B. für die Trennung der Aminosäuren Leu und Ile, die trotz nahezu identischer chemischer und physikalischer Eigenschaften bei der Adsorption an Zeolithen deutlich unterschiedliche Selektivitäten zeigen.

Zeolithe stehen als durch Al_2O_3 oder SiO_2 gebundene Formkörper und in kristalliner Pulverform zur Verfügung. Erstere können in gewöhnlichen Festbettaulen eingesetzt werden, zeigen jedoch eine schlechte Stofftransporteffizienz und geben bei stark sauren bzw. alkalischen pH-Werten Al und Si in die Lösung ab. Der Einsatz von Zeolithpulver ist aufgrund der kleinen Partikeldurchmesser im Festbett nicht möglich, zeichnet sich jedoch

durch eine hohe Stofftransporteffizienz aus. Diese können in einem von der Degussa AG entwickelten Zeolith-Membranreaktor (ZMR) eingesetzt werden.

Am Beispiel der Abtrennung von freien Aminosäuren aus Dipeptidlösungen im ZMR wird gezeigt, daß durch dieses Verfahren eine Steigerung der Reinheit der Dipeptidlösung von ca. 80 % auf über 98 % bei einer Ausbeute von 95 % erreicht werden kann.

GVC-Vortragsreihe
Kristallisation / Fällung / Flockung / Fest-Flüssig-Trennung

Die Kinetik der Kristallkeimbildung und der Kristallisation

Prof. Dr.-Ing. Rolf Lacmann, Dr. rer. nat. Astrid Herden und Dr. rer. nat. Christoph Mayer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig
Hans-Sommer Str. 10, 38106 Braunschweig

Kinetische Untersuchungen werden durchgeführt, um mit Hilfe der erhaltenen Daten Apparate für die Kristallisation zu entwerfen, und um die kinetischen Daten von interessierenden Substanzen abschätzen zu können.

Aus einer klaren, übersättigten Lösung entstehen Kristalle durch Primärkeimbildung. Diese kann homogen in der Mutterphase oder heterogen an Unterlagen erfolgen. Wenn der Keim nur aus einigen Bausteinen besteht (hohe Übersättigung, große Grenzflächenspannung), kann man die Keimbildung nicht mit der klassischen Kontinuumstheorie beschreiben, sondern muß die atomistische Theorie anwenden. Bei den meisten Kristallisationsprozessen erfolgt die Vermehrung der Kristalle durch die sogenannte Sekundärkeimbildung, für die die Anwesenheit von Kristallen erforderlich ist. Diese ist vom Energieeintrag, der Übersättigung, der Suspensionsdichte und der mittleren Kristallitgröße abhängig.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird durch den Transport der Teilchen von oder zur Oberfläche, die Prozesse auf der Kristalloberfläche und die Abführung der Kristallisationswärme bestimmt. Bei der Kristallisation aus Lösungen spielt die Kristallisationswärme meistens keine Rolle.

Wenn der Grenzflächenprozeß geschwindigkeitsbestimmend ist, können Idealkristalle bei nicht zu hohen Temperaturen und Übersättigungen nach drei verschiedenen Mechanismen wachsen. Meistens kann das Wachstum mit dem Birth and Spread-Modell beschrieben werden. Auf jeder Netzebene entstehen unabhängig voneinander mehrere zweidimensionale Keime, die zu einer kompletten Netzebene auswachsen. Mit steigender Temperatur oder steigender Übersättigung wird die Wachstumsgeschwindigkeit durch die thermische bzw. kinetische Aufräuhung beschleunigt.

Bei nicht idealen Kristallen mit Versetzungen wachsen Kristalle über Wachstumsspiralen. Eine Bildung zweidimensionaler Keime ist dann nicht mehr erforderlich. Meist ist dabei die Oberflächendiffusion zu den Stufen der Spirale der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. *Mersmann* entwickelte eine Gleichung, mit der man die voraussichtliche mittlere Wachstumsgeschwindigkeit einer Substanz aus der Löslichkeit, der Feststoffdichte, dem Diffusionskoeffizienten der Teilchen in der Lösung und den hydrodynamischen Bedingungen abschätzen kann.

Nach diesen Theorien sollte die Wachstumsgeschwindigkeit gleicher Flächen von Kristallen gleicher Herkunft dieselbe sein. Tatsächlich gibt es aber eine Dispersion der Wachstumsgeschwindigkeit. Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche/eines Kristalls ändert sich von Zeit zu Zeit (RF-Modell), wobei der zeitliche Abstand zwischen zwei Wechslen länger als die Versuchszeit sein kann (CCG-Modell). Diese Dispersion kann man auf die Kristallperfektion zurückführen,

da z.B. der Einbau einzelner Fremdstoffmoleküle und die Entstehung von Korngrenzen mit Korngrenzenspannungen das Wachstum beeinflussen.

Für die Technische Kristallisation spielen Fremdstoffe eine wichtige Rolle; mit ihnen kann man die Kristallform und andere Eigenschaften beeinflussen. Wirksame Additive lassen sich über die flächenspezifischen Adsorptionsenergien auswählen; sie sollten möglichst wenig in den Kristall eingebaut werden.

Anhand von Beispielen (Elektrokristallisation, Bariumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, Ammoniumsulfat, verschiedene Fremdstoffe) werden die beschriebenen Vorgänge diskutiert.

Crystal Design - Ein Werkzeug zur Steuerung von Kristallisationen auf molekularer Basis

Dr. Peter Erk, Farbenlabor der BASF AG, D-67056 Ludwigshafen

Dr. Matthias Rauls, Technische Entwicklung der BASF AG, D-67056 Ludwigshafen

In den letzten drei Dekaden hat sich die Wissenschaft von Aufbau, Umwandlung und Eigenschaften kristalliner organischer Festkörper als interdisziplinäres Feld zwischen Kristallographie, physikalischer Chemie und Festkörperphysik von einem deskriptiven, analytischen zu einem gestaltenden Arbeitsgebiet entwickelt. Die Vision einer gezielten, berechenbaren Manipulation von Kristallstruktur und Kristallhabitus kommt durch die Begriffe Crystal Engineering und Crystal Design zum Ausdruck. Die Anwendung dieser Modelle in der technischen Kristallisation hat hohe industrielle Bedeutung, da Struktur (Polymorphie) und Habitus (Kristallform) die Eigenschaften vieler kristalliner Produkte (z.B. Zucker, Fette, Agro- und Pharmawirkstoffe, Feinchemikalien, Pigmente) maßgeblich beeinflussen.

Wichtige Faktoren auf dem Weg zum Crystal Design waren und sind:

1. Die Existenz einer umfassenden Datenbank über Strukturinformationen, wie dies in Form der Cambridge Crystallographic Database verwirklicht ist.
2. Die Erforschung der Eigenschaften von Kristallpackungen und -oberflächen und ihre Verknüpfung mit Moleküleigenschaften auf der Basis empirischer und theoretischer Modelle.
3. Die Entwicklung von Programmen und Methoden zur Berechnung von Wachstumsformen.

Die steigende Leistungsfähigkeit moderner Computer ermöglicht es, die unter dem Begriff Crystal Design zusammengefaßten Methoden zur Simulation der Strukturen und Eigenschaften von Kristallen routinemäßig einzusetzen. Die graphischen Visualisierungsmöglichkeiten gestatten dem technisch orientierten Anwender, den Informationsgehalt der Simulationsergebnisse effizient auszuwerten. Dadurch können Zusammenhänge zwischen molekularen und technischen Eigenschaften eines Produkts erkannt und zu seiner Verbesserung genutzt werden.

Mit Methoden des Molecular Modelling wurden die Kristallpackungen des Faservorproduktes Adipinsäure und des Farbpigments Perylen-Rot (P.R. 179) analysiert. Zur korrekten Beschreibung der Struktur mit Kraftfeldmethoden mußten die elektrostatischen Potentiale der Adipinsäure modifiziert werden. Mit den angepassten Kraftfeldern wurden Gleichgewichtsformen der beiden Verbindungen berechnet, die sich gut mit den experimentellen Morphologien decken.

Die Analyse der Oberflächentopologie dieser Kristallformen erlaubt das Design oberflächenaktiver Verbindungen, die ein gezieltes Eingreifen in Kristallisationsprozesse ermöglichen. Das Massenkristallisat Adipinsäure kann durch Zusatz maßgeschneiderter Polyelektrolyte in einer grobkörnigen Form erhalten werden, deren Rieselfähigkeit für eine problemlose Weiterverarbeitung essentiell ist.

Die stäbchenförmigen Kristalle von P.R.179 werden zu ca. 80% von der [011]-Fläche begrenzt. Die Struktur dieser Fläche legt den Einsatz von maßgeschneiderten Additiven zur elektrostatischen Stabilisierung von Pigmentdispersionen oder zur synergistischen Anbindung von Dispergierhilfsmitteln nahe. Aus der Berechnung der Wechselwirkungsenergien von potentiellen Additiven mit der [011]-Fläche von P.R.179 folgt, daß Perylen-3,4-dicarbonsäureimid-Derivate mit hoher Enthalpie an diese Fläche adsorbieren. Sulfonierte Derivate dieser Verbindungsklasse können eingesetzt werden, um die Dispergierbarkeit sowie die koloristischen und rheologischen Eigenschaften von transparenten P.R.179-Pigmenten drastisch zu verbessern.

Auslegung und Betrieb von Lösungskristallisatoren

A. Mersmann

Lehrstuhl B für Verfahrenstechnik der TU München

Ein hinsichtlich Reinheit, Kornform und Korngrößenverteilung gewünschtes Kristallisat läßt sich häufig dann gewinnen, wenn im Kristallisator

- die optimale Strömung und
- der optimale Wärmeaustausch eingestellt und
- die optimale Übersättigung angestrebt werden.

Die Strömung soll die Makro- oder Mikromischgüte in der verfügbaren Mischzeit erzielen und die Kristalle suspendieren. Dabei entstehen in der Kristallsuspension Abriebsteilchen durch Kristall-Rotor- und/oder Kristall-Kristallkollisionen. Da diese Abriebsteilchen in einer übersättigten Lösung wachsen können und Teilchen $> 10 \mu\text{m}$ auch wachsen, soll bei kontinuierlich betriebenen Kristallisatoren die Entstehungsrate neu gebildeter wachstumsfähiger Abriebspartikel so groß wie die Abzugsrate ausgewachsener Produktkristalle sein, welche mit der hinsichtlich Produktreinheit optimalen Wachstumsgeschwindigkeit wachsen.

Im Vortrag wird gezeigt, welche Strömung im Hinblick auf Vermischung, Suspendierung und Kristallabrieb zweckmäßig einzustellen ist. Dabei zeigt sich, daß in Rührwerkskristallisatoren das Verhältnis von Rührer- zu Rührwerksdurchmesser möglichst groß sein soll. Abrieb entsteht vor allem bei grobem Kristallisat, bei großer Dichtedifferenz zwischen den Kristallen und der Lösung und in niedrigviskosen Lösungen, vor allem bei großen Rührerumfangsgeschwindigkeiten. Außerdem neigen spröde Kristallisate (Kaliumalaun, -nitrat) stärker zum Abrieb als duktile (Kaliumchlorid, Natrium-).

Bei Lösungskristallisatoren ist die optimale Übersättigung so groß, daß keine aktivierte Keimbildung auftritt und neue Keime nur durch Abrieb zustande kommen. Im Vortrag werden empfehlenswerte Bereiche der

- Rotorumfangsgeschwindigkeit
- mittleren spezifischen Leistung
- Übersättigung
- Verweilzeit der Kristalle im Apparat und
- der Suspensionsdichte angegeben.

Schmelzkristallisation

- Apparate und Prozesse -

apl. Prof. Dr. J. Ulrich
Universität Bremen, Verfahrenstechnik / FB 4
Postfach 33 04 40, 28334 Bremen
e-mail: ulrich@iwt.uni-bremen.de

Der Stand der Schmelzkristallisation wird zusammengefaßt. Wichtige Grundlagen (Phasendiagramme), Anlagentypen (zur Suspensions- und Schichtkristallisation) und Prozessschritte (Schwitzen, Abspülen und Waschen) werden dargestellt.

Ein Ausblick wird auf neuere Prozeßalternativen gegeben.

Feststoffbildung durch Fällung - Stand des Wissens und aktuelle Trends

Ziel des Übersichtsbeitrages ist es, den Stand des Wissens zur Feststoffbildung durch Fällung darzulegen und auf aktuelle Trends in der Forschung hinzuweisen.

Für die richtige Auslegung von Fällprozessen sind Produktqualität und Prozeßgüte von entscheidender Bedeutung. Um die Anforderungen nach Produktqualität und nach Prozeßgüte gezielt erfüllen zu können, müssen die physiko-chemischen und reaktionstechnischen Prinzipien der Feststoffbildung des betreffenden Stoffsystems bekannt sein. Daraus ist abzuleiten, mit welchen apparativen und prozeßtechnischen Parametern diese Prinzipien gewinnbringend zu nutzen sind.

Unter dem Begriff Fällung soll die Feststoffentstehung als Folge der Bildung eines schwerlöslichen Produktes aus einem oder mehreren gut löslichen Edukten verstanden werden. Wesentlich ist das Konzentrationsfeld im Reaktor. Es ergibt sich durch die Vermischung der Edukte miteinander und mit dem Reaktorinhalt. Das aus den Edukten gebildete und übersättigt vorliegende Reaktionsprodukt bildet wachsende Keime und fällt als fester Niederschlag aus. Die entstandenen Primärpartikel liegen in der Regel zunächst als submikrone kolloidale Teilchen vor. Das endgültige Fällprodukt ist in seinen Eigenschaften wesentlich dadurch bestimmt, ob und in welcher Weise diese Kolloidteilchen weiter wachsen oder zu Sekundärteilchen im Mikrometer-Maßstab aggregieren.

Die Herstellung eines anforderungsgerechten Fällungsproduktes in einem wirtschaftlichen und betriebssicheren Prozeß erfordert also die gezielte Verknüpfung von

- Gleichgewichtsthermodynamik
- Reaktions-, Keimbildungs- und Wachstumskinetik
- Vermischung und
- Kolloidstabilität und Aggregationskinetik

Schwerpunkt der aktuellen Forschungsanstrengungen auf dem Gebiet der Fällung sind die Beschreibung der Vermischungs- und der Aggregationsvorgänge. Anhand geeigneter Beispiele wird gezeigt, daß auf diesen Gebieten neue Erkenntnisse vorliegen und weitere Entwicklungen zu erwarten sind.

Produktionsintegrierter Umweltschutz und Verbesserung der Produktqualität durch Optimierung der Kristallisation und Fest-Flüssig-Trennung

Priv.-Doz. Dr. -Ing. Ioannis Nicolaou (Vortragender) und Dr. -Ing. Stefan Heffels
Hoechst AG, CR&T/Production Technologies

Die Qualität und die Umweltverträglichkeit bestimmter organisch hergestellter Farbpigmente hängen stark von der Reinheit des verwendeten Rohstoffs ab. An einem konkreten Anwendungsfall erfolgen bei der synthetischen Gewinnung des verwendeten Rohstoffs (im folgenden als Produkt genannt) die letzten zwei Verfahrensschritte durch eine Fällungskristallisation und anschliessend eine mechanische Flüssigkeitsabtrennung. Die Kristallisation wird durch eine Kaskade von Rührkessel und die Filtration, Filterkuchenwaschung und -entfeuchtung durch ein Bandfilter mit taktweise bewegtem Filtermedium realisiert. Durch eine Umsatzungsreaktion in der Rührkesselkaskade fallen ca. 550 kg/h als weisser kristalliner Feststoff aus und als 12%ige (Massenverhältnis) Suspension dem Bandfilter zugeführt. Durch die relativ schlechte Selektivität der vor der Kristallisationsstufe stattfindenden Reaktion entstehen Nebenkomponenten, die, bedingt durch ihr Löslichkeitsverhalten und der engen chemischen Verwandtschaft zu dem Produkt, auch nach der Produktwäsche am Bandfilter nicht zufriedenstellend entfernt werden. Diese Verunreinigungen sind verantwortlich für eine schlechte Pigmentqualität, weil es dadurch zu der sogenannten Ausblutung kommt. Weil diese Verunreinigungen gesundheitsgefährdende Stoffe sind, geht es dabei nicht nur um Qualitätsprobleme, sondern auch um Umwelt- und Gesundheitsbelastungsgefahr. In einer Jahresproduktion von 3600 Tonnen sind zur Zeit ca. 30 Tonnen solcher umwelt- und gesundheit gefährdende Stoffe enthalten.

Ziel der durchgeführten Forschungsarbeiten war es, unter Berücksichtigung des Zusammenspiels zwischen Kristallisation und mechanischer Flüssigkeitsabtrennung, das Verfahren so zu optimieren, dass die Produktqualität, d.h. die Reinheit des zur Pigmentherstellung eingesetzten Rohstoffs und damit verbunden die Rentabilität der Anlage deutlich verbessert wird. Durch eine solche ganzheitliche Optimierung konnten ohne nennenswerte apparative Umbauten Reinheiten von 99,8% im Vergleich zu 99,2% des alten Zustandes erreicht werden. Darüber hinaus konnten erhebliche Durchsatzleistungspotentiale aufgezeigt werden.

Was wurde in bezug auf die Kristallisation verändert? Einerseits das Mengenverhältnis der dem ersten Rührkessel zugeführten Stoffen in Zusammenhang mit einer besseren Vermischung der reagierenden Komponenten und andererseits die Erhöhung der Endtemperatur (Temperatur des letzten Rührkessels bzw. Temperatur des Bandzulaufstroms). Durch diese Massnahmen konnte man die in fester Form vorliegende Verunreinigungen aufgrund der Erhöhung ihrer Löslichkeit herabsetzen, was zur Verbesserung ihrer Auswaschung führte. Die bessere Vermischung führte zu größeren Partikeln und folglich zur besseren Filtrierbarkeit. Auch die höhere Bandzulauftemperatur wirkte positiv auf die Filterkuchenbildung, -waschung und -entfeuchtung.

Was wurde auf der Seite des Bandfilters verändert? Neben der bereits besprochenen höheren Temperatur der Suspension ist die Abschaffung der Gegenstromwäsche zu nennen. Anders als im Regelfall führte eine Gegenstromwäsche, bedingt durch die mit festen Verunreinigungen beladene Waschflüssigkeit in den ersten beiden

Waschzonen zu einer Verschmutzung des Produkts. Dadurch konnte mehr Filterfläche bzw. mehr Zeit für die Filterkuchenentfeuchtung gewonnen werden. Nach bereits vorliegenden Laboruntersuchungen wäre zusätzlich noch die Verwendung einer anderen, „umweltverträglicheren“ Waschflüssigkeit ohne Verschlechterung des Waschergebnisses möglich.

Grenzflächeneffekte und Filtrierbarkeit

M. Schäfer, W. Gösele, BASF Ludwigshafen

Die Filtrierbarkeit einer Suspension hängt von der Korngröße und den Grenzflächenkräften zwischen den suspendierten Partikeln ab. Während der Einfluß der Korngröße in engen Grenzen voraussagbar ist (Carman-Kozeny), bergen die Grenzflächenkräfte noch viele Überraschungen. Oft sind sie für die Filtrierbarkeit wichtiger als die Korngröße. Der Stand des Wissens zu diesen Grenzflächenkräften wird kurz angerissen (DLVO-Theorie).

Aus neueren Arbeiten werden zwei Gruppen hervorgehoben:

1. Mit numerischen Simulationsrechnungen wird versucht, das stochastische Ablagern der Feststoffteilchen beim Aufbau des Filterkuchens zu beschreiben. Die Grenzflächenkräfte werden dabei entweder als "Haftwahrscheinlichkeit" ausgedrückt, oder als Haft- und Reibkraft an kugelförmigen Teilchen beschrieben. Die berechneten Strukturen des Filterkuchens werden von einzelnen Autoren auch als Fraktale gedeutet. Solche Simulationsrechnungen haben bisher vor allem die (zunächst überraschende) Vermutung bestätigt, daß Anziehungskräfte zwischen den Teilchen einen Filterkuchen mit hoher Porosität entstehen lassen, und umgekehrt Abstoßungskräfte zu niedriger Porosität führen.
2. Die Methoden zur Messung des Zetapotentials der Partikeln werden praxisnäher und aussagekräftiger. In vielen Fällen ist es heute möglich, bei Originalkonzentration zu messen, ohne die Suspensionseigenschaften durch Verdünnen zu verfälschen. Die entsprechenden Meßverfahren werden im Vortrag kurz vorgestellt. Es bleibt jedoch weiterhin ein Wunschziel, das Zetapotential ebenso routinemäßig zu dokumentieren, wie z.B. den pH-Wert der Suspension.
Wenn die gemessenen Potentiale signifikant groß sind (etwa $|\zeta| > 20$ mV), liefern sie unmittelbare Aussagen über das Verhalten und die Stabilität der Suspension. Offenbar überwiegt dann die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln gegenüber den sonstigen Grenzflächenkräften.

Schließlich wird die Vermutung dargelegt, daß im "isoelektrischen Bereich" bei $|\zeta| < 10$ -20 mV viele Teilchen auf ihrer Oberfläche lokal entgegengesetzte Ladungen tragen. Es werden Meßergebnisse vorgestellt, die damit plausibel erklärt werden können. Potentiell ist die Atomkraftmikroskopie geeignet, derartige lokale Oberflächenladungen abzubilden, und die daraus entstehende "löchrige abstoßende Haut" der Teilchen sichtbar zu machen.

Synthetische organische Flockungsmittel - Stand der Kenntnisse - offene Fragen

U. Fischer, J. Reuter
Stockhausen GmbH & Co. KG, Krefeld

Organische synthetische polymere Flockungshilfsmittel sind langkettige wasserlösliche Polymerisate mit in wässriger Lösung nichtionogenem, anionischem oder kationischem Ladungscharakter. Der Grad bzw. die Intensität der Ladung wird über den Grad der Copolymerisation von Acrylamid (nichtionogen) mit neutralisierter Acrylsäure (anionisch) oder mit z.B. quaternären polymerisierbaren Acrylamidderivaten (kationisch) bewußt eingestellt.

Die direkte Aufklärung der Struktur dieser Copolymere ist mit den heute zur Verfügung stehenden Analyseverfahren noch nicht vollständig möglich. Insbesondere die Verteilung der ionogenen Gruppen innerhalb der langen Polymerketten sowie die Molmassenverteilung hängt mit großer Wahrscheinlichkeit von den Polymerisationsbedingungen ab. Die Struktur bestimmt u. a. weitgehend den Lösungszustand: Hier sind für die Anwendungstechnik Fragen der Viskosität der Stamm- bzw. der Gebrauchslösungen und der Verteilung in der zu flockenden Trübe wichtig.

Da die Struktur der Polymere nicht hinreichend bestimmt werden kann, ist z. Zt. auch die Frage nach dem „optimalen Polymer“ nicht zu beantworten.

Die Anwendung in niedrig konzentrierten Feststoffsuspensionen bereitet keine großen Schwierigkeiten. Die Phänomene der Vorflockung mit primären Flockungsmitteln, Brückenbildung, „Flockenzüchtung“ mit definiertem Energieeintrag und andere wichtige Parameter sind „allgemeine und anerkannte Regeln der Technik“. Hier sind neben der Auswahl des „richtigen/optimalen“ Polymers überwiegend Fragen der örtlichen Verteilung der sehr geringen Volumina der Polymerlösung technisch sicher zu gestalten. Bei der Anwendung für die Entwässerung von Abwasserschlämmen ergeben sich folgende Fragen:

1. Welche sind die bezüglich des Entwässerungsverhaltens und der zielgerechten Anwendung der Flockungshilfsmittel maßgeblichen Schlammkennwerte? Hier bestehen noch große Defizite bezüglich der rohstofflichen Charakterisierung.

2. Schlammfiltration in Kammerfilterpressen: geringe Scherbeanspruchung, aber hohe Druck- und Preßbeanspruchung. Hier sind folgende Fragen abzuklären:
 - Gute Verteilung der Polymerlösung in der Suspension (innere Reibung führt zu Flockenzerstörung).
 - Aufbau eines porösen, gut durchströmbaren Filterkuchens.
 - starke Dehydratisierung der Partikeloberflächen zur Verbesserung der Entfeuchtung der Partikel und des Kuchens.Hier bieten sich auch sog. Dual- oder Mehrfach-Flockungsverfahren an, mit meist sehr hohem Kosten- und Technikaufwand.
3. Zentrifugation: Es müssen hier unter extremen Scherbeanspruchungen stabile Flocken gebildet werden. Über die Entstehung und das Verhalten der Schlammflocken in Zentrifugen liegen bisher hinsichtlich der Polymer-Optimierung noch nicht genügend Erkenntnisse vor.

Beim scale-up für die Anwendung von Flockungsverfahren lassen sich viele bestimmende Verfahrensschritte nicht hinreichend genau modellieren, nämlich u.a.

- Vorbeanspruchung des Schlammes in Pumpen und Rohrleitungen
- Sedimentationsverhalten/Kuchenaufbau in Filterkammern
- Einlaufgeometrie und Schergradienten bei Zentrifugen.

Die Anwendungstechnik „polymere Flockungsmittel“ ist auch heute noch weitgehend auf „das Suchen des richtigen Polymers“ und auf die Optimierung durch großtechnische Versuche nach der Inbetriebnahme der Betriebsanlagen vor Ort angewiesen.

Filtration schwer filtrierbarer Suspensionen

- Methoden und Entwicklungen -

Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger

Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik,
Technische Universität Dresden, Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik,
01062 Dresden

Ausgehend von der Charakterisierung schwer filtrierbarer Suspensionen werden die prinzipiell möglichen Methoden zur wirtschaftlichen Filtration dargestellt. Hierzu gehören z. B. die Tiefenfiltration mit verschiedenartigsten Filtermedien, die Anschwemmfiltration sowie dynamische Filtrationsmethoden mit Membranen, bei denen während der Filtration dem Aufbau eines Filtermediums meist durch eine Querströmung entgegengewirkt wird. In diesem Zusammenhang wird über neueste Untersuchungen zum Deckschichtaufbau, zum Einfluß von Grenzflächeneffekten und zur Behinderung des Deckschichtaufbaus mittels eines überlagerten elektrischen Feldes berichtet.

Die Anwendungsgrenzen der einzelnen Filtrationsmethoden werden aufgezeigt und typische Anwendungsgebiete werden behandelt. Dabei wird auch auf Anwendungen in der Biotechnologie eingegangen, wo schwer filtrierbare Suspensionen in Form von Fermentationsbrühen anfallen. Die Entwicklung auf dem Gebiet der Flüssigkeitsfiltration in den letzten Jahren wird aufgezeigt.

Filtration, Waschung und Entfeuchtung von Fällungssuspensionen

Bei der Abtrennung von Fällungssuspensionen sind eine gute bis extrem weitgehende Kuchen-
auswaschung, ein geringer Waschwasserverbrauch oder Dampfverbrauch, klare Filtrate,
niedrige Restfeuchten, lange Filtertuchstandzeiten, kurze Wartungszeiten etc. wesentliche
Parameter. Die besonderen Stoffeigenschaften dieser Fest-/Flüssig-Systeme wie

- großer Partikelanteil im Bereich $x < 10 \mu\text{m}$
- hohe Suspensionstemperatur
- höhere Flüssigkeitsviskosität
- bruchempfindliche, agglomerierte Partikel
- nicht abgeschlossene Ausfällung

aber auch die Prozeß- und Apparateanforderungen wie

- Gegenstromwaschung des Filterkuchens
- Abkühlungskristallisation im Filtertuch, in den Filtratrohren, im Steuerkopf etc.
- große Filtratströme
- getrennte Abführung von Mutter- und Waschfiltrat
- möglichst kontinuierliche Betriebsweise
- korrosive, toxische oder reaktive Produkteigenschaften
- hohe Werkstoffbeanspruchung

erfordern bei der Auslegung, beim Betrieb und bei der Optimierung solcher Filtrationsprozesse
besondere Kenntnisse und Erfahrungen.

Häufig wird ein Teilstrom des abgetrennten Fällungsproduktes als Kristallisationskeime in den
Prozeß zurückgeführt, um die Fällung zu initiieren oder es folgt auf die mechanische
Entfeuchtung eine thermische Trocknung oder Kalzinierung. In jedem Fall hat das Filtrations-
ergebnis, insbesondere die Waschung und Entfeuchtung des Filterkuchens, aber auch der
gleichmäßige Produktstrom, einen großen Einfluß auf die Prozeßkosten und auf die
Produktqualität. Die Filtration nimmt deshalb häufig eine Schlüsselstellung innerhalb von
Fällungsprozessen ein.

Der Vortrag erörtert am Beispiel von Al-Hydroxid, REA-Gips, Kalziumkarbonat sowie am
Beispiel eines Koppelproduktes aus einer chemischen Reaktion typische Betriebsbesonder-
heiten und Probleme bei der Filtration von Fällungsprodukten. Anhand eines systematischen
Analyse- und Optimierungsprogrammes wird die Auslegung und Wirtschaftlichkeitsver-
besserung von Betriebsfiltern dargestellt.

Besonderes Augenmerk liegt dabei auf folgenden Aspekten der Filtration:

- Filtertuchstandzeit / Filtertuchreinigung
- Beherrschung großer Filtratströme
- Filtration von heißen Suspensionen mit hohen Anteilen an Feinstkorn

Der letztgenannte Aspekt charakterisiert eine Aufgabenstellung, für die sich durch das
Verfahren der kontinuierlichen Dampf-Druckfiltration neue Prozeßmöglichkeiten eröffnen.

Dr.-Ing. Reinhard Bott

Dr.-Ing. Thomas Langeloh

BOKELA Ingenieurgesellschaft für Mechanische Verfahrenstechnik mbH

Haid-und-Neu-Straße 10, 76131 Karlsruhe

Tel.: 07 21/9 64 56-0, Fax: 07 21/69 59 50, eMail: BOKELA@t-online.de

Studien zur größenabhängigen Keimbildung mit Hilfe der asymmetrischen Kristallisation

Dr. rer. nat. A. Herden, Dr. rer. nat. Chr. Mayer, Prof. Dr.-Ing. R. Lacmann

TU Braunschweig, Institut für Physikalische & Theoretische Chemie
Hans-Sommer-Str. 10, D-38106 Braunschweig

Keimbildung und Kristallwachstum sind die Grundprozesse nicht nur der industriellen Massenkristallisation. Gerade die Keimbildung ist dabei schwierig zu kontrollieren. Ziel dieser Untersuchungen war es, den Einfluß der Korngröße auf die Keimbildung im Batchkristallisator zu bestimmen. Weil es nicht möglich war, die Vermehrung von Kristallen unterschiedlicher Größe im selben Experiment festzustellen, war es bisher schwierig, den Einfluß unterschiedlicher Korngrößen auf die Keimbildung zu untersuchen.

Batch-Kühlungskristallisationsexperimente mit NaClO_3 -Lösungen wurden zu diesem Zwecke durchgeführt. Dabei wurde auf Saatkristalle mit zwei unterschiedlichen Größen, die aufgrund ihrer Enantiomorphie (D,L) unterscheidbar waren, zurückgegriffen. Das Produkt wurde nach Ablauf des Versuchs mittels Siebanalyse klassiert und die Drehrichtungen der Kristalle polarisationsmikroskopisch bestimmt.

Es kann gezeigt werden, daß die Kristalle einer Drehrichtung von der Saat mit derselben Drehrichtung abstammen. Damit läßt sich die Herkunft des Sekundärkristallisats sicher auf die eingesetzten unterschiedlich großen Saatkristalle der Enantiomorphen (D,L) zurückführen. Unter "Asymmetrischer Kristallisation" versteht man in diesem Zusammenhang die bevorzugte Bildung entweder der links- oder der rechtsdrehenden Kristalle, also eine Symmetriebrechung (Kondepudi D.K., Kaufmann R.J., Singh N., *Science* 250, (1990) 975-6), die hier durch die unterschiedlichen Saatgrößen induziert ist.

Aus Experimenten, in denen nach kurzer Laufzeit nur wenig Kristallisat gebildet wurde, konnten kinetische Daten (Keimbildungsraten) berechnet werden. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Impfkristallgrößen kann die Korngrößenabhängigkeit der Sekundärkeimbildung ermittelt werden, die in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur beschriebenen Modell (Clontz A.D., McCabe W.L., *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No.110*, 67, (1971) 6-17) ist. Die Keimbildungsrate – bezieht man sie auf den einzelnen Kristall – ist proportional L^4 . Bei gleichen Massen an eingesetzten Impfkristallen vermehren sich die großen gegenüber den kleinen etwa im Verhältnis ihrer Korngrößen. ($B' \propto L^2 \Rightarrow z \approx 1$)

Bei der Auswertung von Batch-Experimenten, die nach unterschiedlich langer Laufzeit abgebrochen wurde, zeigte sich, daß die Anzahl zunächst der rechtsdrehenden, großen und dann auch der linksdrehenden kleinen Saatkristalle stark ansteigt. Danach folgt ein Abschnitt, in dem sich beide Sorten kaum vermehren. Im späteren Verlauf der Kristallisation steigen die Anzahlen der rechts- sowie der linksdrehenden Kristalle wieder stärker an.

Mit Hilfe eines einfachen Modells konnten Batchkristallisationsversuche am Computer durchgeführt werden. Mit diesem Programm lassen sich sowohl Korngrößenverteilungen einzelner Experimente als auch z.B. der zeitliche Verlauf der Anzahl in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erhalten. Insbesondere der erneute stärkere Anstieg der Kristallzahl bei längerer Abkühlung trat hier genau wie bei den „nassen“ Experimenten auf. Er ist einer „zweiten Welle“ der Keimbildung zuzuordnen. Die erste Generation von Sekundärteilchen ist nun bereits soweit gewachsen, daß sie einen erheblichen Beitrag zur Sekundärkeimbildung leistet.

Große Kristalle vermehren sich stärker als kleine Kristalle. Daraus ergeben sich Konsequenzen für die Feinkornvermeidung im technischen Kristallisator: Größere Kristalle sollten einer geringeren Beanspruchung ausgesetzt sein, die Verweilzeit der Kristalle darf nicht zu lang werden, und große Kristalle müssen ständig aus dem Kristallisator entfernt werden.

Was man bei der Auslegung von Fällungskristallisatoren mit Hilfe von theoretisch abgeleiteten Keimbildungskinetiken beachten sollte

In einem Kristallisationsprozess entstehen neue Partikel durch die verschiedenen Arten der primären und sekundären Keimbildung. Handelt es sich bei dem Produkt um einen durch Fällung erzeugten schwerlöslichen Stoff, so werden in einer Vielzahl von industriell betriebenen Kristallisatoren der primäre homogene bzw. der primäre heterogene Mechanismus dominieren. Um Daten für die Auslegung von Fällungskristallisatoren zu gewinnen, werden die benötigten Keimbildungskinetiken meist in aufwendigen Versuchsreihen experimentell bestimmt. Für die mathematische Beschreibung der Ergebnisse kommt häufig ein Potenzansatz der Form $B=a \cdot S^b$ zur Anwendung, wobei sich die Parameter a und b jeweils aus den Experimenten ergeben. Die Abhängigkeit der Keimbildungsrate B von der Übersättigung S wird damit für einen engen Übersättigungsbereich gut wiedergegeben.

Physikalisch begründete Ansätze beschreiben Keimbildungsraten gemäß der klassischen Theorie nach Volmer und Weber als Auftreffrate von Monomeren auf einen bestehenden kritischen Cluster. Zur Berechnung sind keinerlei Referenzversuche notwendig, zwischen den berechneten Werten und experimentellen Daten bestehen jedoch meist größere Abweichungen. Es werden sehr viel größere Keimbildungsraten vorausgesagt als gemessen. Um die Unstimmigkeiten aufzuklären, wurden experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung von primären Keimbildungsraten mathematisch modelliert. Damit kann gezeigt werden, dass die experimentell ermittelten Keimbildungsraten deshalb nicht mit den theoretisch vorhergesagten Werten übereinstimmen, weil Agglomerationsprozesse die Keimbildungsexperimente drastisch verfälschen können. Schon kurze Zeit nach der Feststoffbildung reduzieren Agglomerationsvorgänge die Partikelanzahl in der Suspension erheblich. Dieser Vorgang ist wegen der dann erst wenige Nanometer großen Kristalle mit Partikelgrößenanalysatoren jedoch nicht in-line zu verfolgen. Erst wenn die Partikelgrößenverteilung in den messtechnisch erfassbaren Bereich hineingewachsen ist, kann die Partikelkonzentration in der Suspension ermittelt werden, als Versuchsergebnis bestimmt man dann jedoch die Zahl der Agglomerate. Die so erhalten Ergebnisse werden fälschlicherweise als Keimbildungskinetik betrachtet; es wird nicht zwischen Keimbildungs- und Agglomerationsprozessen differenziert. In geometrisch anders gestalteten Reaktoren besitzen die so ermittelten Kinetiken keine Gültigkeit, es müssen erneut Versuche zur Bestimmung eines gültigen Parametersatzes durchgeführt werden.

Die mit der klassischen Keimbildungstheorie berechneten Kinetiken sind demgegenüber universell und für jegliche Art von Kristallisationsapparat anwendbar. Die Zahl der zunächst neugebildeten Kristalle wird damit korrekt berechnet. Will man einen Kristallisor auslegen, so sind jedoch Agglomerationsprozesse zu berücksichtigen, die entscheidenden Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung des Produkts haben. Allgemein gültige Gleichungen zur Berechnung von Agglomerationsraten sind bis jetzt noch nicht entwickelt, doch kann man mit den bekannten Beziehungen zur Kollisionswahrscheinlichkeit von Smoluchowski sowie bei Betrachtung des Zeta-Potentials der Partikel sehr gut qualitative Aussagen zum Agglomerationverhalten eines Partikelkollektivs treffen.

Untersuchungen zum Einfluß von Ultraschall auf die Keimbildung

H. Kröber, U. Teipel

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT),

Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7, 76327 Pfinztal, e-mail: hkr@ict.fhg.de

Kurzfassung:

In der industriellen Kristallisation stellt die Kontrolle der primär homogenen Keimbildung ein großes Problem dar. Ursache hierfür ist vor allem die Tatsache, daß dieser Vorgang ausschließlich unter thermodynamisch metastabilen Bedingungen abläuft. Der Zustand, bei dem es zu einer Phasenbildung durch homogene Nukleation kommt, wird für viele Materialien erst bei sehr hohen Übersättigungen erreicht. Aufgrund dieser hohen Übersättigungen ergeben sich erhebliche Nachteile für den Kristallisationsprozeß. Es kommt z.B. zu sehr langen Induktionszeiten und zu breiten und vor allem nicht reproduzierbaren Partikelgrößenverteilungen. Die Keimbildungsrate hervorgerufen durch homogene Nukleation hängt exponentiell von der Höhe der Übersättigung ab, wobei der Exponent Werte von 100 und mehr erreichen kann. Dies bedeutet, daß das Eintreten der Keimbildung schon bei geringfügig unterschiedlichen Übersättigungen zu einer bedeutenden Qualitätsänderung im Produkt führt. Andererseits lassen sich durch die kontrollierte Herbeiführung solch stark übersättigter Zustände feine Partikel herstellen, da ein Großteil der vorhandenen Übersättigung durch die Keimbildung abgebaut wird, so daß für das sich anschließende Kristallwachstum nur noch wenig Material zur Verfügung steht, das sich zudem auf sehr viele Partikel verteilen muß. Um dies zu erreichen, muß die homogene Keimbildung kontrolliert initiiert werden. Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß verschiedene physikalische oder chemische Phänomene Einfluß auf die Keimbildung haben. Hierzu gehört neben der Anwesenheit einer heterogenen Phase, dem mechanischen Energieeintrag durch einen Rührer auch die Kavitation, die z.B. durch Ultraschallwellen hervorgerufen werden kann. Mason [1] und Kapustin [2] zeigen in ihren Arbeiten, daß der Einsatz von Ultraschall in der Kristallisation von besonderem Interesse ist.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß von Ultraschall auf die homogene Nukleation von Kaliumaluminiumsulfat (Kalialaun) in wäßriger Lösung zu untersuchen. Hierzu wurden Kristallisationsversuche mit variierenden Abkühlgeschwindigkeiten mit und ohne Ultraschall durchgeführt, die hinsichtlich Induktionszeit, Partikelgröße und Ausbeute ausgewertet und

verglichen wurden. Als Ultraschallquelle diente der Desintegrator HD 60 der Fa. Bandelin mit einer maximalen HF-Leistung von 60 W bei 20 kHz, wobei die schallübertragende Endfläche 113 mm² betrug. Eingeschaltet wurde der Ultraschallgenerator jeweils bei Unterkühlungen von 5 K. Nach dem Einsetzen massiver Keimbildung wurde die Ultraschallquelle wieder abgeschaltet, so daß das Kristallwachstum vom Ultraschall unbeeinflusst ablaufen konnte. Es zeigte sich, daß die Induktionszeit durch den Einsatz von Ultraschall erheblich verkürzt werden konnte (von ca. 20 Minuten auf 10 Sekunden). Das gebildete Produkt zeichnete sich zudem durch eine verbesserte Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Korngrößenverteilung aus.

Im Hinblick auf technische Anwendungen im Explosivstoffbereich wurden zusätzlich Untersuchungen mit 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Hierbei zeigte sich ein unterschiedlicher Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel auf die Induktionszeit. So weist NTO in Isopropanol gelöst eine Induktionszeit von mehreren Stunden auf, während die Keimbildung bei der Kristallisation aus Dimethylformamid bei gleichen Abkühlgeschwindigkeiten schon nach wenigen Minuten einsetzt. Bei den Untersuchungen am System NTO/Isopropanol zeigte sich, daß auch durch Ultraschall-Anregung keine Reduktion der Induktionszeit erreicht werden konnte. Zwar kam es aufgrund der Ultraschall-Anregung zur Bildung von wenigen Keimen, nicht aber zu dem für die primär homogene Keimbildung typischen Auftreten von Keimschauern, durch die die Lösung sichtbar getrübt wird. Erst nach einigen Stunden trat dieser Keimeschauer auf, wobei zu diesem Zeitpunkt keine Ultraschallbeschallung mehr erfolgte. Dies deutet auf eine besonders langsame Kinetik hin, die auch durch den Einsatz von Ultraschallenergie nicht beschleunigt werden konnte. Eine Erklärung für dieses Phänomen könnte sein, daß die für dieses System erreichbare Übersättigung auch bei einer Anregung mit Ultraschall nicht zur homogenen Keimbildung ausreicht. Dies ist durch weitere Versuche bei höheren Anfangstemperaturen, gleichbedeutend mit höheren Sättigungskonzentrationen, zu verifizieren.

-
- 1 Mason, T.J., 1990, *Chemistry with ultrasound*; Elsevier Applied Science, London, 1-25
 - 2 Kapustin, 1962, *Effects of ultrasound on the kinetics of crystallization*



Die Änderung der Keimbildungsrate während der Fällungskristallisation elektrolytischer Systeme durch Variation der Grenzflächenspannung.

Bei Untersuchungen der Kinetik der Keimbildung in der Kristallisation wird die Grenzflächenspannung zwischen dem Kristall und der umgebenden Lösung meist als konstante Stoffgröße betrachtet, deren Bestimmung ohnehin nur schwer gelingt. Durch die Adsorption von Fremdionen ändert sich aber das Oberflächenpotential der Kristalle, so daß die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Ionenstärke der Lösung und der Differenz des pH-Wertes zum Isoelektrischen Punkt betrachtet werden muß. Im Rahmen dieses Beitrags sollen diese Abhängigkeiten vorgestellt und die große Bedeutung für die primären Keimbildungsraten aufgezeigt werden.

Da eine direkte Messung der Grenzflächenspannung zwischen Kristall und umgebender Lösung nicht möglich ist, werden zu ihrer experimentellen Bestimmung meist Keimbildungs- oder Wachstumsversuche der Kristallisation durchgeführt und die Werte mit Hilfe geeigneter Modelle ermittelt. Werden diese Werte der Grenzflächenspannung unter gleichen Randbedingungen mit den gleichen Modellen zur Bestimmung der Kinetik der Kristallisation herangezogen, so entsteht daraus zunächst kein Fehler. A. Mersmann [1] hat aus der Gibbschen Adsorptionsgleichung ein Modell entwickelt, daß eine rein theoretische Berechnung von Grenzflächenspannungen erlaubt, die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sind. Die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung und die Abhängigkeit von der Partikelgröße sind in der Literatur diskutiert und zahlreiche Modelle zu ihrer Beschreibung vorgestellt worden. Der Einfluß des pH-Wertes und nicht an der Kristallisation beteiligter Ionen wird aber meist völlig außer Acht gelassen. Durch die Adsorption von H^+ und anderer Ionen an der Oberfläche des Keims verändert sich die elektrische Doppelschicht und die Grenzflächenspannung kann wesentlich herabgesetzt werden. Im Grenzfall kann die Grenzflächenspannung sich dadurch zu Null reduzieren (Stol und DeBruyn [2]). Wird der pH-Wert und die Konzentration an Fremdionen in einer Fällungskristallisation nicht kontrolliert, kann dies deshalb zu großen Schwankungen in der Keimbildungsrate führen und so die Produktqualität wesentlich beeinflussen. Es werden Möglichkeiten zur Modellierung dieses Einflusses auf die Grenzflächenenergie aufgezeigt und die Auswirkungen auf die primären Keimbildungsraten diskutiert.

[1] A. Mersmann, Calculation of Interfacial Tensions, J. Cryst. Growth 102 (1990), 841

[2] R. J. Stol, P. L. DeBruyn, Thermodynamic Stabilization of Colloids, J. Colloid Interface Sci. 75 (1980), 185

Der Kristallhabitus unter Additiveinfluß: Methyl- und Ethylparaben als Beispiel

Mattos, M.; Ulrich, J.

Universität Bremen, Verfahrenstechnik/FB4, Postfach 330330, D-28334. Bremen

Der Kristallhabitus eines Stoffes wirkt sich sowohl auf seine Eigenschaften (z.B. Auflösungsrate) als auch bei der weiteren Prozeßfolge (z.B. Filtrierbarkeit, Tablettierung) aus. Die Untersuchung des Kristallhabitus bzw. der Parameter, die ihn bestimmen, ist von industriellem Interesse, da kontrollierte Habitusänderungen zur Optimierung der Produktionskosten beitragen können.

Während bei anorganischen Stoffen Habitusänderungen durch den Einsatz von Additiven im ppm-Bereich möglich sind, werden bei organischen Stoffen bis zu 10 Gewichts-% benötigt. Das Ziel dieser Untersuchung ist, Kristallhabitusänderungen bei geringer Zugabe von Additiven zu erreichen. Als Untersuchungsfall wurden Methyl- und Ethylparaben (Esters der p-Hydroxybenzoesäure) ausgesucht.

Der Einfluß von Additiven auf die Habiti von Methyl- und Ethylparaben wurde experimentell durch Züchten von Kristallen aus der Schmelze oder aus der Lösung und theoretisch durch Einsetzen der Attachment Energie (Bindungsenergie) Theorie untersucht. Zu diesem Zweck wurden zuerst Modelle der Elementarzellen der reinen Stoffe entwickelt und die entsprechenden Habiti bzw. Pulverröntgendifraktogramme berechnet. Der Vergleich zwischen den berechneten Bindungsenergien ($E_{att_{kl}}$) und der experimentell ermittelten Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Kristallflächen sowie zwischen den berechneten und experimentellen Diffraktogrammen wies eine gute Übereinstimmung auf.

In einem weiteren Schritt wurde die Wirkung von Fremdstoffen auf den Habitus simuliert indem Gittermoleküle (Wirtsmoleküle) durch Additivmoleküle (Gastmoleküle) in symmetrischen Positionen ersetzt und anschließend der neue Habitus berechnet wurde. Die Ersatz- und Berechnungsschritte erfolgten für jede asymmetrische Einheit erneut, wobei die Mittelwerte der Bindungsenergien der jeweiligen Flächen als Bindungsenergien unter Einfluß des Fremdstoffes angenommen wurden ($E'_{att_{kl}}$).

Zur experimentellen Untersuchung des Additiveinflusses wurden zunächst Kristalle aus der Schmelze in Anwesenheit von Benzoesäure gezüchtet. Diese hatte jedoch keinen Einfluß auf die Habiti. Die Simulation bestätigte dieses Ergebnis, denn die Werte für $E_{att_{kl}}$ und $E'_{att_{kl}}$ unterschieden sich nur geringfügig.

Da die Schmelzbereiche der reinen Stoffe über 110°C liegen, wurden Kristalle aus einer Äthanol Lösung bei 20-25°C gezüchtet. Die so erhaltenen Kristalle waren länger als die Kristalle aus der Schmelze. Dieses Effekt konnte auch für Methylparaben simuliert werden.

Die Beigabe von Benzoesäure zu der Äthanollösung bewirkte ein unsymmetrisches Wachstum der Methylparabenkristalle, das auf Unterschiede in der Komposition der Kristalloberflächen zurückzuführen ist.

Die quantitative Analyse der Kristalle aus der Lösung und die Modellierung der beobachteten Effekte sollen die nächste Etappe der Arbeit darstellen.

Stofftrennung durch Suspensionskristallisation unter Verwendung artfremder, inerter Partikeln

Der Markt der Schmelzkristallisationsanlagen wird dominiert von diskontinuierlichen Schichtkristallisationsverfahren. Eine interessante Alternative stellen kontinuierliche Prozesse dar. Das Potential hierzu bietet ein neuartiger Prozeß unter Verwendung von Waschkolonnen [1]. Die Regelung dieser Anlagen ist jedoch schwierig, da das meistens zur Beschickung verwendete Material aus Kratzkühlern sehr inhomogene Form- und Größenverteilungen aufweist, welche komplizierte strömungsmechanische Verhältnisse in der Kolonne zur Folge haben. Die Verwendung verhältnismäßig großer Partikeln mit gleichzeitig enger Größenverteilung kann hier Abhilfe schaffen. Eine denkbare Möglichkeit wäre somit der Einsatz inerter Kugeln in den Waschkolonnen auf die im Verlaufe der Verweilzeit reines Material aufkristallisiert wird. Am Boden der Kolonne könnte die kristallisierte Komponente vom Trägermaterial abgeschmolzen und als Produkt entnommen werden. Die Trägerpartikeln würden mit dem noch anhaftenden Produktrest im Kreislauf in die Kolonne zurückgeführt und dort erneut zum Kristallisieren verwendet. Die Kolonne müßte dabei so betrieben werden, daß sich der eigentlichen Kristallisation ein Spül- bzw. Waschvorgang anschließt um die anhaftende verunreinigte Restschmelze zu entfernen. Untersuchungen zur Ermittlung des wirtschaftlichen Potentials eines solchen Prozesses wurden mit verschiedenen Trägermaterialien in einem Fließbettkristallisator (s. [2]) durchgeführt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die strömungsmechanischen Verhältnisse in der Anlage mit denen in einer Waschkolonne vergleichbar sind. Als Hauptkomponente wurde eine Caprolactamschmelze verwendet mit Wasser als Modellverunreinigung. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Bild 1 beispielhaft für Ton- und Aluminiumkeramikugeln dargestellt. Das Diagramm zeigt deutlich, daß der geschilderte Prozeß ein beachtliches Trennpotential besitzt. Haupteinflussfaktoren scheinen dabei die Molekül- und die Oberflächenstruktur der verwendeten Partikeln zu sein. Die Versuche führten allerdings nur dann zu einem Ergebnis, wenn vor dem Einsatz der Trägerpartikeln in der Anlage eine Primärschicht aus Caprolactam auf diese aufgebracht wurde. Dies stellt jedoch keinen Nachteil dar, weil an Partikeln, die sich einmal im Prozeß befanden ohnehin ein Rest Caprolactam anhaftet.

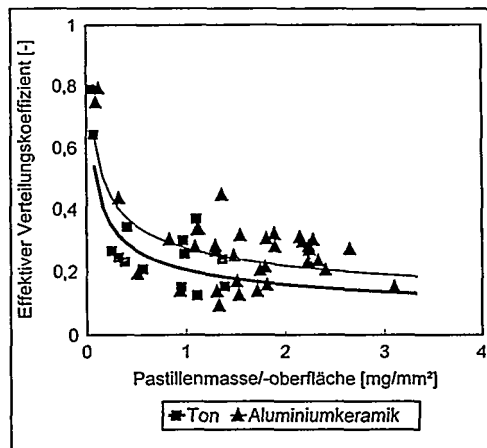


Bild 1: Reinigungseffekt als Funktion der aufkristallisierten Schichtmasse und des Materials

- [1] König, A.; Ulrich, J.: Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen chemischer Substanzen, Deutsches Patent, 44 15 845 C1, 13. März, 1995
- [2] Poschmann, M.; Dissertation, Universität Bremen, Shaker Verlag, Aachen 1996

Ein kontinuierliches Schmelzkristallisationsverfahren: Suspensionskristallisation mit direkter Kühlung

Schmelzkristallisationsverfahren werden vorwiegend zur Reindarstellung und Trennung von organischen Isomeren verwendet. Stoffe, die sehr enge Siedepunktsunterschiede besitzen oder azeotropes Verhalten zeigen, lassen sich häufig durch einfaches Abkühlen der Schmelze trennen. Der Energieverbrauch kann geringer sein, weil das Temperaturniveau gegenüber der Verdampfung niedriger ist und die Schmelzenthalpien nur ca. 1/7 der Verdampfungsenthalpien betragen. Die Verfahren sind im Vergleich zur Lösungskristallisation umweltfreundlicher, weil auf ein Lösungsmittel verzichtet werden kann.

Die in der Schmelzkristallisation dominierenden Verfahren beruhen auf der indirekten Kühlung der Schmelze. Die zu gewinnende Komponente eines vorwiegend binären Gemisches kristallisiert an der Wand des Wärmeaustauschers, wo die entstandenen Kristalle in einer Schicht zu einer gewünschten Dicke heranwachsen (Schichtkristallisation) oder mittels mechanischer Schaber in die Schmelze befördert werden (Suspensionskristallisation mit indirekter Kühlung). Während Schichtkristallisationsverfahren durch das erneute Aufschmelzen der Kristallschicht nur einen diskontinuierlichen Betrieb ermöglichen, den Apparat wenig wirtschaftlich nutzen und zu einem hohen Energieverbrauch führen, lassen Suspensionskristallisationsverfahren eine kontinuierliche Betriebsweise zu. Schmelzkristallisationsverfahren mit direkter Kühlung, bei denen die Schmelze und das zur Schmelze zugegebene Kühlmittel in direktem Kontakt miteinander treten, ermöglichen im Gegensatz zu den indirekten Kühlverfahren einen hohen Wärmeübergang, eine kontinuierliche Betriebsweise, einen geringen Energieverbrauch und vermeiden jegliche Verkrustungen. Auf den Einsatz von mechanischen Schabeinrichtungen zur Erzeugung einer Suspension kann verzichtet werden.

Anhand von Versuchen, die an zwei einfach eutektischen Stoffsystemen mit verschiedenen Kühlmitteln durchgeführt wurden, soll das Prinzip der Schmelzkristallisation mit direkter Kühlung vorgestellt und diskutiert werden. Der unterschiedliche Zustand des Kühlmittels (flüssig, gasförmig, flüssig verdampfend) erlaubt eine große Variationsbreite hinsichtlich der Anlage und ihrer Betriebsbedingungen. Bei der Auswahl eines gasförmigen Kühlmittels wird eine Blasensäule verwendet, die im Aufbau sehr einfach ist und bei der man auf aufwendige Rührreinrichtungen verzichten kann. In diesem Fall ist die Feststoffbildungsrate im allgemeinen wärmetransportlimitiert. Bei flüssigen Kühlmitteln hingegen benötigt man zur Vermischung von Kühlmittel und Schmelze einem Rührbehälter. Die Wärmetransportlimitierung entfällt und das Kristallwachstum ist stofftransportlimitiert. Zu beachten ist, daß sich das zugegebene Kühlmittel gegenüber der Schmelze inert verhalten sollte, damit es nicht zu Reaktionen zwischen dem Kühlmittel und den an der Kristallisation beteiligten Stoffen kommt.

Der Einfluß der Versuchsparameter Art des Kühlmittels, Unterkühlung, Volumenanteil des Kühlmittels und Verweilzeit der Schmelze auf die Ausbeute, Produktivität und Reinheit des Endproduktes wurde gemessen und mit Ergebnissen der Schichtkristallisation verglichen. Insbesondere wird der Frage nachgegangen, ob und in welchem Maße Kühlmittel in die Kristalle eingebaut wird.

Geimpfte und ungeimpfte Batch-kühlungskristallisationsversuche - Einführung einer Regelungsstrategie zur Übersättigungskontrolle

Die in der Industrie verwendeten Batch-kristallisationsanlagen werden in Hinblick auf die Automatisierung oft nicht optimal betrieben. Das liegt zum einen an der fehlenden Meßtechnik, zum anderen an einer den Problemen ungenügend angepaßten Regelungstechnik. Die bei Kristallisationsverfahren entscheidende Prozeßgröße ist die Übersättigung, die in optimaler Weise, d.h. innerhalb des metastabilen Bereichs geregelt werden muß. Nur dann läßt sich kristallines Produkt gewünschter Qualität bei maximaler Produktionsrate einstellen.

Für die Kristallisation gutlöslicher Stoffsysteme ($c^* \geq 0.1 \text{ mol/l}$) wird ein innovatives Meßsystem vorgestellt, das die Übersättigung Δc aufgrund des Verkrustungsverhaltens meßbar macht. Neben diesem Sensor, der als erstes Glied im Regelkreis zum Tragen kommt, wird auch der verwendete Regelalgorithmus vorgestellt. Dabei steht das Problem im Vordergrund, daß die Übersättigung Δc über eine geführte Stellgröße, die Kristallisatortemperatur T , im optimalen Bereich konstant gehalten werden muß. Um der realen Anwendung in der Industrie möglichst nahe zu kommen, wird kein modellgestützter Regler verwendet. Vielmehr wird durch rechnerische Anpassung und Vorausberechnung der tendenzielle Entwicklung von Δc die Stellgrößenänderung errechnet. Da zur Meßwerterfassung und Auswertung ein Prozessor nötig ist, kann auch ein digitaler Regler ohne weiteren Aufwand realisiert werden.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen den Einfluß der Regelung der Übersättigung auf die Kristallisation von KNO_3 . Um die Produktverbesserung (Korngröße) nachzuweisen, werden Versuche mit geregelter Abkühlung und konstanter Übersättigung mit solchen mit linearer oder natürlicher Abkühlung verglichen. Neben der Regelung der Übersättigung während des Kristallisationsprozesses stellt der Impfzeitpunkt eine entscheidende Größe bei der Steigerung der Produktqualität dar. Der digitale Regler ist dabei auch in der Lage, den optimalen Zeitpunkt der Impfgutzugabe zu bestimmen. Daher werden die Kühl- und Übersättigungsverläufe sowohl ungeimpfter als auch geimpfter Kristallisationsversuche im Vergleich dargestellt.

Ergebnis der Untersuchungen ist somit ein tragfähiges Automationskonzept zum Betrieb von Batch-Kühlungskristallisationsanlagen mit regeltem Übersättigungsverhalten für gutlösliche Stoffsysteme mit der Produktkorngröße als Optimierungsgröße.

Verkrustungsprobleme in industriellen Kristallisatoren- ein Verfahren zur automatischen Abreinigung der gefährdeten Bereiche

Kühlungs-, Verdampfungs-, oder auch Fällungskristallisatoren werden unter dem Gesichtspunkt ausgelegt, viel Feststoff der gewünschten Qualität in kurzer Zeit mit geringem apparativem Aufwand zu produzieren. Die Übersättigungen, mit denen die Kristallisatoren beaufschlagt werden, liegen aus diesem Grund häufig an der oberen Grenze des metastabilen Bereichs für spontane Keimbildung. Bei den zum Teil sehr großen Apparaten kann man jedoch nicht von einer idealen Durchmischung ausgehen. An Zuleitungsstellen, Wärmeübertragungsflächen oder in den Ausdampfungszonen treten Übersättigungsspitzen auf, wobei die Auslegungsübersättigung dort auch überschritten werden kann. Befinden sich in Regionen mit erhöhter Übersättigung feste Oberflächen wie Behälterwände, Einbauten oder Wärmetauscher, so bilden sich dort bevorzugt Ablagerungen und Verkrustungen, da die zur Bildung eines stabilen Keims notwendige Übersättigung an einer festen Oberfläche deutlich geringer ist als im umgebenden Fluid.

Verkrustungen im Behälter ziehen jedoch eine Reihe von Problemen nach sich, wie z.B.:

- ▶ schlechterer Wärmeübergang an Wärmeaustauscherflächen
- ▶ behinderte Zirkulationsströmung mit Bildung von Toträumen
- ▶ Blockieren des Suspensionsabzugs oder des Rührers beim Ablösen größerer Krustenteile
- ▶ Zuwachsen der bei Verdampfungskristallisatoren zum Stoffübergang notwendigen freien Flüssigkeitsoberfläche

Den besten Schutz gegen die Verkrustungen bietet ein Regelkreis, der dafür sorgt, dass die Übersättigung an keinem Ort im Kristallisator auf übermäßig hohe Werte ansteigt. Dazu ist es jedoch notwendig, die aktuelle Übersättigung zu messen, was nicht für alle Stoffsysteme einfach und kostengünstig durchzuführen ist.

Für Apparate, bei denen eine Übersättigungsregelung nicht vorgesehen ist, wurde daher eine einfache Vorrichtung entwickelt, Verkrustungen periodisch von den Kristallisoroberflächen zu entfernen. Dazu werden die abzureinigenden Flächen mit einer flexiblen Schicht aus gummielastischem Material überzogen. Die überdeckende Schicht wird so angesteuert, dass sie periodisch ihre Oberflächenform verändert, wobei die vergleichsweise spröden Kristallschichten der dynamischen Oberflächenverformung nicht folgen können und abplatzen. Die Abreinigung erfolgt entweder in festen, vorgewählten Zeitintervallen oder gesteuert von einem in die elastische Oberflächenschicht integrierten Verkrustungssensor.

Ausquetschen der Primärkristallschicht bei der Schmelzkristallisation

Dipl.-Ing. Holger Tiedemann, Priv.-Doz. Dr.-Ing. Lutz Brendler

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Verfahrenstechnik
(TVT-PG), 06099 Halle (Saale)

Bei der Fraktionierung organischer Stoffgemische in Kristallisationskolonnen wird die Trenneffektivität wesentlich durch die Form, die Größe und die Zusammensetzung der dispersen kristallinen Phase geprägt. Diese wird in der Regel durch mechanische Abtrennung aus einer nachwachsenden Kristallschicht erzeugt.

Der Trenneffekt wird dabei durch den Verunreinigungsgrad der an einer Wärmeübertragungsfläche wachsenden Kristallschicht geprägt, aus der die kristallinen Bruchstücke herausgebrochen werden. Damit wird schon hier der Grundstein für eine erfolgreiche Auftrennung gelegt.

Nicht zu vermeidende Flüssigkeitseinschlüsse in der Kristallschicht mindern das Trennergebnis. Eine Steigerung des Trennergebnisses wird durch Rollen erreicht, die periodisch auf der Kristallschicht abrollen. Durch sie wird die eingeschlossene Flüssigkeit aus der Schicht herausgequetscht und die Schichtoberfläche durch Abbrechen der entstehenden Dendriten geglättet. Die Gefahr eines weiteren Flüssigkeitseinschlusses wird damit vermindert. Eine durch die Rollen verstärkte Durchmischung der Schmelze führt zum Abbau von Konzentrationsgradienten an der Phasengrenzfläche und vermindert den Verunreinigungsgehalt der eingeschlossenen Flüssigphase.

Es wurde eine Versuchsanlage aufgebaut, die mit einem pneumatischen Rollenkäfig ausgestattet ist. Mit ihr ist es möglich, verschiedene Parameter, wie Unterkühlung, Drehzahl des Rollenkäfigs, Anpreßdruck der Rollen auf die wachsende Kristallschicht zu untersuchen.

Im Vortrag werden Versuchsergebnisse dargestellt die Rückschlüsse aus der mechanischen Einwirkung der Rollen auf die Kristallschicht zulassen. In einem Modell wird insbesondere der Transport der Flüssigkeit in der Kristallschicht infolge Gefügeverschiebungen beschrieben.

Charakterisierung fester Phasen bei der Dehydratisierung von Hydraten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Dehydratisierungen beziehen sich auf Stoffe, die in ihrem Gitter das Lösungsmittel Wasser in verschiedenen molaren Verhältnissen gebunden haben. Variiert man die Temperatur bei der Kristallisation aus wäßrigen Lösungsmitteln, treten in der Regel zwei oder mehrere Hydratisierungsstufen auf. Dieses, auch unter dem Begriff Pseudopolymorphie bekannte Phänomen beinhaltet auch die wasserfreie Phase, das Anhydrat.

Werden Hydrate in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, z.B. in niederen Alkohole im Überschuß suspendiert und ist das Hydrat in diesem Fall nicht thermodynamisch stabil, erfolgt in der Regel eine Dehydratisierung des Hydrats zum Anhydrat. Das freiwerdende Kristallwasser kann dann in der flüssigen Phase gemessen werden. Hat das Anhydrat zudem eine niedrige Löslichkeit, läuft die Dehydratisierung als fest-flüssig-fest Transformierung ab. Nur direkt während der Transformierung liegt die Substanz kurzzeitig in der flüssigen Phase vor, um den Gitterumbau zum Anhydrat zu ermöglichen [1], [2].

Aus der Literatur [3] sind verschieden Verfahren bekannt, die auf das beschriebene Phänomen angewendet werden sollen. Anhand einer Röntgenstrukturanalyse können sowohl die eingesetzten, als auch die dehydratisierten Phasen untersucht und mit Daten aus der Literatur verglichen werden. Es zeigt sich, daß nicht alle neu gebildeten Phasen eindeutig das Anhydrat darstellen. Auch niedere Hydratisierungsstufen oder amorphe Phasen sind bei der Dehydratisierung möglich.

Zur Identifizierung der thermodynamisch stabilen Phasen werden Löslichkeitsuntersuchungen in Wasser-Methanol Gemischen durchgeführt. Die dabei anfallenden Bodenkörper untersucht man dabei differenzkalorimetrisch in einem DSC. Dazu werden die Suspensionen filtriert und die noch feuchte feste Substanz vermessen. Eine vorherige Trocknung würde zu De- oder Rehydratisierungsphänomenen führen, die die Meßergebnisse verfälschen, da die untersuchten Phasen oft nur in ihrer Lösungsumgebung thermodynamisch stabil sind. Um die unweigerlich auftretenden Verdampfungspeaks des Wasser-Methanol-Anteils wiederum nicht als Peaks von entweichendem Kristallwasser zu interpretieren, werden vergleichend DSC-Messungen von Wasser oder Methanol feuchten Hydrat und Anhydrat Proben durchgeführt. Es zeigt sich, daß diese Methode hinreichend genau zur Charakterisierung der festen Phasen genutzt werden kann, da die auftretenden Anhydratphasen tatsächlich nur endotherme Peaks der Lösungsmittelanteile aufweisen.

[1] Nordhoff, S.; Ulrich, J.: Dehydration of organic and inorganic hydrates by exchange of solvents, *Acta Polytechnica Scandinavica*, 244 (1997), 61-63

[2] Nordhoff, S.; Dümpelmann, R.; Wagner, G. and Ulrich, J.: Useful crystal modifications of hydrates induced by solvent exchange, in „Crystal Growth of Organic Materials 4“, J. Ulrich (ed.), Shaker Verlag, Aachen, 1997, 325-332

[3] Byrn, S. R.: Solid-state Chemistry of Drugs, Academic Press, New York, 1982

The annealing effect on the physical properties of $K_2O-Nb_2O_5$ system, LBO and BBO oxide melts

Xinguo Hong^{1,2)}, Kunquan Lu¹⁾

¹⁾ Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 603, Beijing 100080, China

²⁾ Institute of Physical Chemistry, Philipps-University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

In this report we present some experimental studies of the annealing effect on the physical properties (viscosity, density and surface tension) of several oxide melts at high temperature in air ambient atmosphere. The subject of our research is to investigate the relationship between these physical properties and the conditions of the crystal growth, which are mainly determined by the experiences so far.

In $K_2O-Nb_2O_5$ molten system, both the viscosity and its activation energy show clearly time-dependence, and there is an anomalous change in viscosity of 52mol% K_2O melt. The density and surface tension between 50 and 56 mol% K_2O melts were measured from 1080 to 1180°C. Excess K_2O in the melt induces both density and surface tension to decrease, and a minimum both in the composition dependence and the temperature dependence of the density within this composition range. It was found that the temperature coefficient of surface tension $-dt/dT$ was the smallest around the 52 mol% K_2O region. The surface tension was observed to increase with annealing time, but the temperature coefficient tension $-dt/dT$ decreased by the annealing process. These properties and variations, meaning that the annealing process is useful for crystal growth of high quality, may explain why a $KNbO_3$ crystal should be grown from the melt with a composition of 52 to 54 mol% at a annealing temperature above 1150°C after several days.

The viscosity measurements on LBO and BBO melts also confirm that the research on the physical properties of melts is informative to find better growth conditions and valuable to the comprehension on the crystal growth from a melt.

A Fourier analysis process on the modulation noise on the amplitude of torsion pendulum seems valuable to elucidate what the nature of the modulation noise is and possibly give the information about convection in the melt and the non-Newtonian behavior of the melt.

Honig: Einfluß der Kristallisation auf das Verderbnisrisiko durch osmophile Hefen

A. Schroeder*, H. Hom*, H.J. Pieper**

* Landesanstalt für Bienenkunde, Universität Hohenheim, August-von-Hartmann-Str. 13, 70593 Stuttgart

** Universität Hohenheim, Institut für Lebensmitteltechnologie, Garbenstr. 23, 70593 Stuttgart

Zielsetzung

Neben vielen wertvollen Inhaltsstoffen enthält Honig etwa 18-20 % Wasser und 80 % Zucker, wobei der Hauptanteil aus den beiden Zuckerarten Glucose und Fructose besteht. Blütenhonige enthalten etwa 70-80 % und Honigtauhonige etwa 50-65 % dieser beiden Zuckerarten, wobei der Anteil der Fructose etwas höher liegt als der der Glucose.

Bei der Honigkristallisation bildet sich aus den leicht zur Kristallisation neigenden Sacchariden, wie z.B. Glucose oder Melzitose, ein Kristallgefüge, in dessen Zwischenräumen sich die flüssigen Honigbestandteile einlagern.

Bei typischen Honigverderbern handelt es sich um osmophile Hefen, mit deren Wachstum ab einer Wasseraktivität (a_w -Wert) von über 0,6 zu rechnen ist.

Untersucht wurde, ob die Honigkristallisation einen Einfluß auf die Wasseraktivität von Honigen und somit auf deren Verderbnisrisiko hat.

Material und Methoden

Untersucht wurden 106 kristallisierte Honige. 74 Proben stammten aus Blütentracht und 32 aus der Honigtautracht.

Die Wasseraktivität der Honigproben wurde mit Hilfe eines „Aqua-Lab“ Meßgerätes (Decagon Devices, Inc.) sowohl im kristallisierten, als auch im flüssigen Zustand gemessen.

Verflüssigt wurden die Honige in einem dicht verschlossenen Gläschen bei 50 °C (± 3 °C).

Alle Honige wurden refraktometrisch (Abbe'-Refraktometer, Zeiss) auf ihren Wassergehalt geprüft.

Resultate

Die Wassergehalte der untersuchten Honige lagen zwischen 15 % und 18,6 % und entsprachen somit den Qualitätskriterien der „Deutschen Honigverordnung“ (Wassergehalt < 21 %).

Die gemessenen Wasseraktivitäten der Honige lag bei den flüssigen Honigproben zwischen 0,497 und 0,602 und bei den kristallisierten Honigen zwischen 0,522 und 0,627.

Die Wasseraktivität der kristallisierten Honige lag in 25 Fällen über 0,6. Bei den flüssigen Honigen lag nur eine Probe über diesem Wert.

Alle Honige wiesen kristallisiert einen höheren a_w -Wert auf als flüssig.

Der Anstieg der Wasseraktivität vom flüssigen zum kristallisierten Zustand war bei den einzelnen Proben unterschiedlich groß.

Sowohl bei flüssigen als auch bei kristallisierten Honigen stieg bei zunehmendem Wassergehalt auch im Mittel der a_w -Wert und wiesen Honige gleichen Wassergehalts dennoch unterschiedliche a_w -Werte auf.

Ergebnisse

Honig verändert während der Kristallisation seine Struktur. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Wasseraktivität bei gleichbleibendem Wassergehalt.

Rückschlüsse auf die zu erwartende Wasseraktivität können lediglich anhand des Wassergehalts nicht gemacht werden, obwohl tendenziell bei höheren Wassergehalten auch mit höherer Wasseraktivität zu rechnen ist.

Die Wasseraktivität ist honigspezifisch und wird von den Inhaltsstoffen und der Struktur des einzelnen Honigs bestimmt.

Der a_w -Wert eines kristallisierten Honigs liegt stets höher als der a_w -Wert des Honigs in seiner flüssigen Form. Kristallisierte Honige können trotz niedrigen Wassergehalts a_w -Werte aufweisen, bei denen ein Wachstum osmophiler Hefen möglich ist. Kristallisierte Honige weisen daher ein höheres Verderbnisrisiko auf als flüssige.



Einfluß hydrodynamischer und physikochemischer Parameter auf das Agglomerationsverhalten von Kristallisationsprodukten

Obwohl die Agglomerationsneigung einer Vielzahl organischer und anorganischer Kristallisationsprodukte bekannt ist, gibt es nur wenige Ansätze den Agglomerationsvorgang systematisch zu beschreiben. Dieser spielt neben Keimbildung und -wachstum insbesondere bei schwerlöslichen Fällungsprodukten eine entscheidende Rolle, da er sowohl die Qualität als auch die technologischen Eigenschaften des Kristallisats beeinflussen kann.

Während Agglomerationsvorgänge im Nanometergrößenbereich Unterschiede zwischen theoretisch berechenbaren und praktisch meßbaren Keimbildungsraten verursachen können, jedoch nur schwer meßbar sind, sind Agglomerationsvorgänge im Micrometerbereich mit der heutigen Meßtechnik gut zu verfolgen. Untersuchungen an zwei sehr unterschiedlichen Stoffsystemen (Quarkugeln, organisches Farbpigment) zeigten, daß sowohl die Hydrodynamik als auch interpartikuläre Wechselwirkungen an der Agglomeratbildung beteiligt sind. Messungen in einem Rührbehälter wurden zeitabhängig bei unterschiedlichen Rührergeschwindigkeiten, d.h. variablen Scherraten, variierenden pH-Werten und Ionenstärken durchgeführt. Partikelgrößenverteilungen wurden on-line gemessen. Zusätzlich wurden Messungen des Strömungspotentials durchgeführt.

Die Messungen zeigten, daß mit steigendem Leistungseintrag die Agglomeratgröße ein Maximum durchläuft. Dieser Gegensatz zum orthokinetischen Agglomerationsansatz nach Smoluchowski ist damit zu erklären, daß eine erste Leistungssteigerung zwar die Kollisionshäufigkeit und somit die Agglomeratgröße erhöht, ab einem bestimmtem Leistungseintrag die Agglomerate jedoch zerstört werden. Die Messungen des Strömungspotential zeigten, daß dieses allein keine Aussage über die Agglomerationsneigung eines Stoffsystems zuläßt. So waren die Verläufe eines stark und eines kaum agglomerierenden Stoffsystems fast identisch. Erst eine Korrelation des gemessenen Strömungspotentials mit titratorisch bestimmten Oberflächenladungen zeigt, daß zwei Stoffsysteme bei gleichem Strömungspotential stark unterschiedliche Oberflächenladungen und somit unterschiedliches Agglomerationsverhalten besitzen können. Die Steigerung der Agglomeration mit steigender Ionenstärke läßt weiterhin darauf schließen, daß nicht nur elektrostatische, von der Waals'sche und sterische Wechselwirkungen interpartikuläre Kräfte beeinflussen, sondern daß bei hohen Ionenstärken auch osmotische Effekte in Betracht gezogen werden müssen.

Herstellung von Partikeln durch Kristallisation unter Anwendung komprimierter Gase

U. Teipel, U. Förter-Barth, H. Krause

Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT)
Postfach 1240, D - 76318 Pfinztal

Abstract :

Zur Herstellung von Feststoffpartikeln, bei denen die Partikelgröße, die Größenverteilung, die Partikelform und die Kristallmodifikation entscheidende Qualitätsmerkmale darstellen, eignen sich Kristallisationsprozesse unter Anwendung komprimierter Gase. Der Einsatz komprimierter Gase ermöglicht eine schonende Behandlung insbesondere von Feststoffen, die empfindlich gegen thermische und mechanische Einflüsse sind. Zur Kristallisation mittels komprimierter Gase stehen unterschiedliche Prozesse zur Verfügung. Das RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions)-Verfahren wird für Materialien angewandt, die in überkritischen Fluiden löslich sind. Die Bildung von Partikeln erfolgt durch schnelle Expansion des mit Feststoff beladenen Fluids über eine Düse. Für Feststoffe, die sich nicht oder nur schwer in überkritischen Fluiden lösen, werden mit Erfolg das GAS (Gas Anti-Solvent)-Verfahren oder der PCA (Precipitation with a Compressed Fluid Anti-Solvent)-Prozeß eingesetzt. Beim GAS-Verfahren wird das komprimierte Gas in die Primärlösung eingebracht und dort absorbiert, so daß die Löslichkeit des Feststoffes vermindert wird und Keimbildung bzw. Kristallisation initiiert wird. Beim PCA-Prozeß wird die Lösung in eine komprimierte Gasatmosphäre gedüst. Die Diffusion des Gases in die feinen Tropfen bewirkt eine lokale Verminderung der Löslichkeit des Feststoffes.

In diesem Beitrag werden Ergebnisse von Untersuchungen zur Kristallisation von Tetramethyletantetramin (Oktogen, HMX) nach dem GAS-Verfahren vorgestellt. Neben dem Einfluß verschiedener Prozeßparameter, wie Druck, Druckgradient und Temperatur, wurde der Einfluß von unterschiedlichen Lösungsmitteln auf die Qualitätsmerkmale der HMX - Kristalle untersucht. Für die engverteilten HMX - Kristalle konnte mittels Spektroskopie und Röntgenbeugung die gewünschte Modifikation nachgewiesen werden.

Chemische Einflüsse auf die Stabilität von gemischten Kolloiden

ZIMEHL, R.

Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstr. 40 (Otto-Hahn-Platz 6/7), D-24098 Kiel

Beim Zusammengeben von Dispersionen, die unterschiedliche Teilchensorten enthalten, kann es häufig zur Koagulation der Mischung kommen (Heterokoagulation). Im einfachsten Fall der Heterokoagulation sind die dispergierten Teilchen entgegengesetzt geladen und die Aggregation der kolloiden Teilchen wird durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den gegensinnig geladenen diffusen Ionenschichten verursacht. Auch beim Mischen von Dispersionen gleichsinnig geladener Teilchen kann, wenn sich Oberflächenpotentiale oder Teilchengrößen stark unterscheiden, Heterokoagulation beobachtet werden. Besonders kompliziert ist das Stabilitätsverhalten von Dispersionen, in denen die dispergierten Teilchen aus unterschiedlichen Materialien mit uneinheitlichen Oberflächenladungen und Teilchenformen gebildet werden. Es gibt also eine sehr große Anzahl von Parametern, die das Stabilitäts- und Koagulationsverhalten von gemischten Dispersionen beeinflussen.

Im angemeldeten Vortrag wird

1. über die Heterokoagulation von Mischungen gegensinnig geladener Polystyrollatices
2. über die Heterokoagulation von Tonmineraldispersionen mit Latices und
3. über die Heterokoagulation von Montmorillonit- und Hydrotalkitdispersionen

berichtet. Zur Analyse der unterschiedlichen Systeme wurden Stabilitätsmessungen, Messungen des Strömungspotentials und der Viskosität, Quecksilberporosimetrie, Gasadsorptionsmessungen und mikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Die Abhängigkeit der Eigenschaften der Heterokoagulate von den sich teilweise gegenseitig beeinflussenden Parametern Kolloidstabilität, pH, Salzgehalt, Ladung, Teilchengröße und Feststoffgehalt ergibt einen schwierig aufzuschlüsselnden Synergismus.

Flockung mit Zweikomponentensystemen

G. Petzold, A. Nebel, H.-M. Buchhammer, K. Lunkwitz
Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Hohe Straße 6, 01069 Dresden

Methoden der fest-flüssig Trennung besitzen große Bedeutung für viele Bereiche der Wirtschaft. Einige der ökonomisch wichtigsten Prozesse sind beispielsweise die Entwässerung von Klärschlämmen der kommunalen Wirtschaft (mehr als 2 Mill. t/Jahr), die Entwässerung cellulosischer Stoffsuspensionen bei der Herstellung von Papier oder die Flockung anorganischer Stoffsuspensionen. Die zu flockenden Lösungen unterscheiden sich gravierend, beispielsweise bezüglich der Stoffdichten (im Bereich zwischen 30 Masse -% bei anorganischen Stoffsuspensionen und einigen ppm bei kontaminierten Abwässern), sowie der Teilchengröße. Die Anforderungen an den Trennprozeß können sehr vielfältig sein, z.B. vollständige Klärung, schnelle Entwässerung, hohe Sedimentationsgeschwindigkeit, große Feststoffdichte oder hohe Scherstabilität der Flocke. Obwohl es für die oben genannten Prozesse eingeführte Lösungen gibt, besteht ein großes Interesse an neuen Systemen mit verbesserter Leistungsfähigkeit. Deshalb besteht das Ziel der Arbeiten darin, Mechanismen aufzuklären, durch Kombination von Flockungsmitteln synergistische Effekte zu erzielen und neue, effektivere Flockungsmechanismen anzuwenden.

Mit Hilfe verschiedener Methoden wird an Beispielen gezeigt, daß durch Kombination entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte eine deutliche Erhöhung der Flockungseffektivität erzielt werden kann.

Dabei ist - je nach Eigenschaften der zu flockenden Suspension sowohl ein Zweistufenprozeß (Kombination von Patching und Bridging) als auch die Anwendung vorgebildeter Komplexe aus entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten möglich. Das stark kationische Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) wird in Kombination mit verschiedenen Polyanionen (u.a. Maleinsäure-Copolymere, hochmolekulare Acrylamidderivate) angewendet. Zur Charakterisierung der Flockung wurden neben praxisrelevanten statischen Methoden (Messung der Trübung, der Entwässerungs- bzw. Sedimentationsgeschwindigkeit) auch dynamische Messungen am Faseroptischen Flockungssensor durchgeführt. Zur umfassenderen Charakterisierung der Polyelektrolytkomplexe sowie des Flockungsprozesses werden weitere Methoden herangezogen, z.B. Polyelektrolyttitration, Elementaranalyse, ATR-Spektroskopie.

Eine deutliche Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit von Papierstoffsuspensionen bei gleichzeitig erhöhter Retention wird bei Anwendung eines optimierten Zweikomponentensystems aus PDADMAC und hochmolekularem Acrylamid beobachtet. Für die Flockung anorganischer Partikel mit geringen Teilchengrößen stellen Polyelektrolytkomplexe definierter Zusammensetzung eine interessante Alternative dar.

Scaling-up Dissolved Air Flotation treatment of wastewater by Liers S. ^{***} and Baeyens J. ^{*}

^{*} Catholic university of Leuven (Belgium)
Department of Chemical engineering
de Croylaan 46, 3001 Heverlee, Belgium
^{**} De Nayer institute
J. de Nayerlaan 5, 2860 Sint-Katelijne-Waver, Belgium

Abstract of Paper submitted to DECHEMA-Jahrestagungen, Wiesbaden 1998

Flotation is a unit operation used to separate solid (flocculated suspended matter) or liquid particles (oil droplets) from water by introducing fine air bubbles into the water. The bubbles attach to the suspended matter and the buoyant force of the combined bubble-particle agglomerate makes the particles to rise to the surface.

In wastewater treatment, flotation is mostly used to remove suspended solids and to thicken biological sludge.

Conventional flotation tanks have a rectangular shape. Even with optimum air-solids and recycle ratios, operational surface loadings in excess of 8 m/h can seldom be achieved because of the large degree of dispersion, insufficient air bubble adhesion to the flocs, and dead areas in the flotation tank. Efficiencies of solids separation decrease rapidly with increasing surface loading.

The coaxial J-column, shown schematically in the figure below and detailed elsewhere (Baeyens et al, 1995), is designed to counteract the negative flow effects that reduce the conventional flotation efficiencies and limit the acceptable operational surface loading. The column was designed to establish plug flow conditions throughout the flotation process, i.e. both in the filtration and the separation zone, to provide ideal contact conditions between bubbles and flocs thereby enhancing bubble adhesion and to prevent disturbance of the formed flotation layer. For this reason, also the Re-number must be kept low to prevent turbulences.

Bubbles with a diameter larger than 1 mm should be avoided in the separation zone, since they may disturb the flotation layer and deteriorate the effluent quality. For this purpose, the saturated water is injected counter-currently in the influent into the 'down-column'. This guarantees that only bubbles smaller than a required size move to the contact zone, since their rise velocity will be balanced by the water velocity.

The experiments were carried out on a small scale (≤ 1 m³/hr) and pilot scale (≤ 12 m³/hr) flotation unit, both designed according to the general design features mentioned above.

The floc size distribution of the influent, which is necessary for the modelling, was measured by a combination of a laser diffraction particle size analysis on a Malvern type 2000 and by close-up videophotography. The effect of the coagulation-flocculation pretreatment on the bubble-floc adhesion was also investigated.

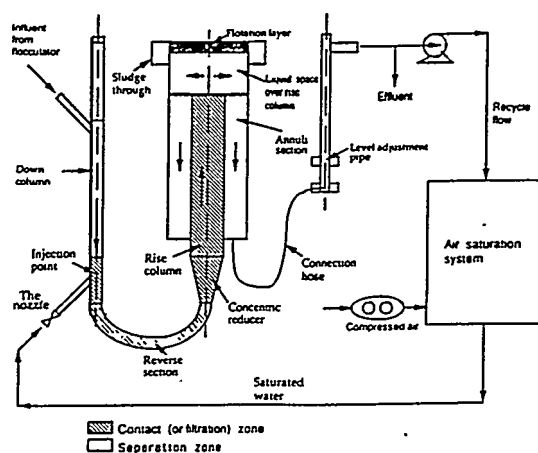
Experiments on the small scale coaxial flotation unit using synthetic wastewater showed that efficiencies in excess of 90 % at surface loadings of 15 m/h can be reached. The pilot scale unit works with a surface loading of 14 m/h at an equal efficiency. In comparison with literature data on traditional rectangular units, the range of surface loadings where the J-column works efficiently, is very high. This is proving that establishing plug flow conditions and avoiding turbulences during the flotation is increasing the efficiency of the process. Results will be illustrated in the paper.

To predict the behaviour of the flotation column under different operating conditions (varying relevant parameters), a model was developed based upon Malley's conceptual model for DAF

(Malley et al, 1991) extended by Schers et al (1992). This model includes two parameters, i.e. the bubble-floc attachment efficiency α_{pb} and the air to solid volume ratio in the agglomerates β . This model and its modelling procedure are further detailed in Baeyens et al (1995) and Liers et al (1996). The paper will detail both model equations and the strategy used for the evaluation of the experiments. The total filtration efficiency can be evaluated based on the floc size distribution. The calculation of the separation efficiency is based on fundamental principles. The parameters α_{pb} and β are determined by a best fit of a set of experiments with the same pre-treatment and recycle ratio but with different surface loadings.

It will be shown that the model used fits the experimental data well, both on the small and pilot scale unit. When using an appropriate pre-treatment of the influent (coagulation/flocculation), the model parameters found are in line with literature data.

Figure



Layout of the coaxial flotation column.

Symbols

d_{aggr}	Critical agglomerate diameter	(m)
X	Bubble-filter efficiency	(-)
Y	separation efficiency	(-)
α_{pb}	Attachment efficiency	(-)
β	Air to solid volume ratio in the agglomerate	(-)

References

- Baeyens J., Mochtar Y., Liers S., De Wit H. (1995). Plugflow dissolved air flotation. *Water Environment Research*, 67, 7, 1027.
- Liers S., Baeyens J., Mochtar Y. (1995). Modelling dissolved air flotation. Accepted for publication in *Water Environment Research* (Ref:9406079), December 1995.
- Malley J.P., Edzwald J.K. (1991). Concepts for dissolved air flotation of drinking waters. *J. Water SRT-Aqua*, September 1991, 56.
- Schers G.J., Van Dijk J.C. (1992). Flotatie, de theorie en de praktijk. *H₂O*, 25, 11, 283.

Verfahrensvergleich zwischen dem Hyperkonzentrator und anderen Verfahren

Dr.-Ing. Qian Zhu

Lenser Kunststoff-Presswerk GmbH +Co.KG, 89242 Senden/Iller

Prof. Dr.-Ing. Werner Stahl

Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe (TH), 76128 Karlsruhe

Einleitung

Zur Beurteilung eines Eindickers mit gegebener Unterlaufkonzentration sind der Tiefenbedarf der Schlammzone des Apparates und der benötigte Zeitaufwand relevante Kriterien. Hohe Feststoffkonzentrationen erreicht man bei hoher Kompressionszone und langen Verweilzeiten im Apparat. Dies bedeutet ein sehr großes Apparatevolumen und niedrige Zulaufströme. Solche Anlagen bezeichnet man als Deep Bed Thickener /1/, /2/, und /3/. Angesichts der apparatespezifischen Grenzen der erreichbaren Unterlaufkonzentration und der Wichtigkeit einer möglichst hohen Eindickung waren apparatetechnische Verbesserungen erforderlich, um die Nachteile von konventionellen Eindickern zu umgehen. Dies führte zur Neuentwicklung des Hyperkonzentrators /4/ - eines konischen Behälters mit taumelbewegten Einbauten. Durch das langsame Taumelbewegen der Einbauten wird dem Wasser eine leichtere Durchströmung aus dem sich komprimierenden Sediment ermöglicht. Die Untersuchungen zeigen, daß die weitere Verdichtung des Sediments durch Hyperkonzentrierung in der Kompressionszone wesentlich günstiger ist als die bisher bekannten Lösungen /5/. In diesem Bericht wird der Hyperkonzentrator technisch und wirtschaftlich mit anderen Verfahren verglichen, und dessen Einsatzbereich diskutiert.

Der Einsatzbereich des Hyperkonzentrators

Für eine technische Umsetzung des Hyperkonzentrators ist der Massendurchsatz von entscheidender Bedeutung. In Verbindung mit der erreichbaren Unterlaufkonzentration $c_{V,unten}$ legt er die Wirtschaftlichkeit und somit den zukünftigen Arbeitsbereich des Systems fest. Um diese Frage zu klären, wurde die erreichbare Unterlaufkonzentration auf den klärflächenbezogenen Massendurchsatz aufgetragen. Dazu ist es erforderlich, aus der Konzentrationsverteilung über der Höhe die Lage des Kompressionspunktes zu bestimmen und die Klärfläche für jede Einstellung individuell zu berechnen. Dies ist jedoch erst möglich, wenn der Betrieb des Hyperkonzentrators stationär ist, und somit die Höhe der Kompressionszone konstant bleibt. Durch die Bestimmung des produktabhängigen Einsatzbereiches des Hyperkonzentrators lassen sich nicht nur wirtschaftliche Betriebsbedingungen realisieren, sondern es kann auch durch die alleinige Angabe eines industriell geforderten Unterlauffeststoffgehaltes und vorgesehenen Massenflusses eine Aussage über die erforderliche Klärfläche getroffen und somit eine sofortige Einschätzung der notwendigen Apparategröße abgegeben werden.

Bei Einsatz des Versuchsproduktes Kaolin wurde in Anlehnung an industrielle Prozesse eine Zulaufkonzentration von $c_v=0,92\%$ vorgegeben und ein Flockungshilfsmittel (Mix: eine Mischung von BASF Sedipur AF403 und Stockhausen Praestol 2540, 1:1 Gew-%) mit unterschiedlicher Zuteilung (30ppm, 100ppm) gewählt. Durch Flockungsmittelzugabe wird die Absatzgeschwindigkeit von Kaolin erhöht, jedoch hat dies, wie in Abb.1 und Abb.2 ersichtlich, Einfluß auf die erreichbare Endvolumenkonzentration sowie auf die Größe des Einsatzbereiches. Bei Zugabe von 30ppm Flockungsmittel reicht der Einsatzbereich bis zu einem spezifischen Massendurchsatz von $\dot{m}_s^*=30\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. Die Meßkurve des Hyperkonzentrators liegt, abgesehen von $\dot{m}_s^*>30\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, oberhalb der Vergleichsmessungen von Krähwerk und freier Sedimentation. Erhöht man die Zugabe des Flockungsmittels auf 100ppm, wird nicht nur der Einsatzbereich des Hyperkonzentrators um nahezu die Hälfte $\dot{m}_s^*=15\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ eingeschränkt, sondern man erhält auch geringere Endkonzentrationen. Die Vergleichskurven (Abb.2) liegen hier deutlich dichter beieinander als bei 30ppm Flockungsmittelzugabe.

Durch den Einsatz von zu großen Mengen Flockungsmitteln bilden sich große Agglomerate, die aufgrund ihres Absatzverhaltens eine hohe Sinkgeschwindigkeit besitzen. Diese stark wasserhaltigen Flocken sedimentieren in der Apparatur so schnell, daß ihre Verweilzeit zu gering ist, um den erwünschten Verdichtungseffekt durch die Taumelbewegung in ausreichendem Maße zu erzielen. Mit einer weiteren Erhöhung der Flockungsmittelzugabe werden, wie durch diskontinuierliche Versuche bestätigt, niedrigere Endkonzentrationen erzielt. Wird die Flockungsmittelzugabe von 100ppm auf 30ppm gesenkt, können bei gleichem spezifischen Massendurchsatz $\dot{m}_s^*$ nicht nur erheblich höhere Konzentrationen erreicht werden, sondern es werden auch große Mengen (hier ca.70%) des teuren Flockungsmittels eingespart.

Vergleich zwischen Hyperkonzentrator und Vakuumtrommelfilter

Neben der Auswahl eines Trennverfahrens aufgrund technischer Gegebenheiten muß auch die wirtschaftliche Seite des Verfahrens in Betracht gezogen werden. Hier spielen sowohl die Investitionskosten als auch die Betriebskosten eine große Rolle.

Die Investitionskosten, also sowohl die Aufwendungen zum Erwerb von Grundbesitz als auch die Baukosten, sind stark ortsabhängig. Weiterhin ist der Hyperkonzentrator in seiner Entwicklung nicht über das Stadium einer Technikumsanlage hinaus, was eine Abschätzung der Kosten zum Bau einer fertigen Anlage stark erschwert. Daher ist es schwierig, diese Kostenpunkte in einer allgemeinen Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zu berücksichtigen. Hier soll daher nur auf die Betriebskosten näher eingegangen werden. Diese sind neben den Investitionskosten ein wesentlicher Punkt für die Entscheidung über den Betrieb einer Anlage. Die anfallenden Energiekosten sind ein wichtiger Faktor bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung eines Verfahrens. Diese berechnen sich aus:

$$\text{spezifische Energiekosten} = \frac{\text{Leistung}}{\text{Massendurchsatz}} \cdot \text{Strompreis}$$

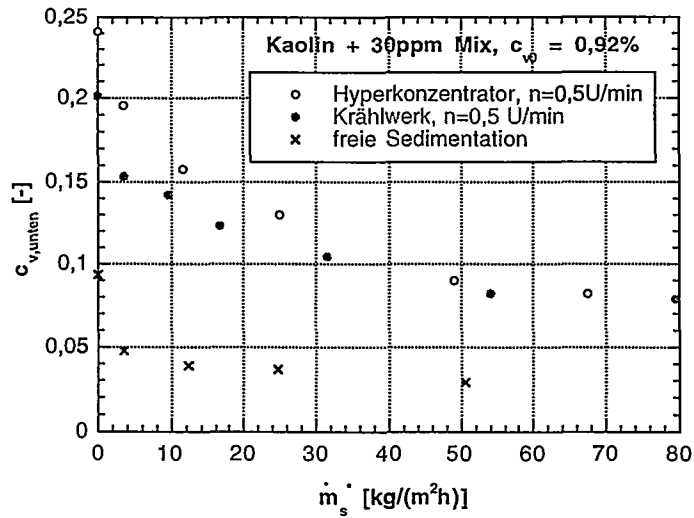


Abb.1 Einsatzbereich von Kaolin mit 30ppm Mix-Zugabe

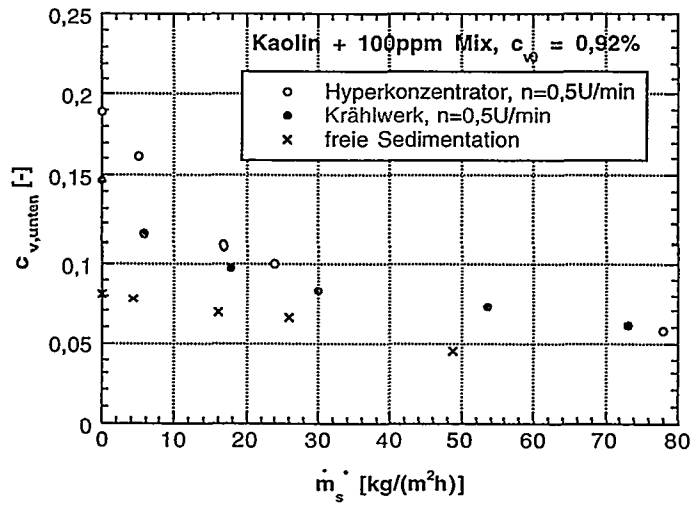


Abb.2 Einsatzbereich von Kaolin mit 100ppm Mix-Zugabe

Legt man nun einen Strompreis von 0,25 DM/kWh zugrunde, so ergeben sich im Vergleich für die beiden Verfahren folgende Ergebnisse:

Pilot – Vakuumtrommelfilter		Pilot – Hyperkonzentrator	
Filtrationsfläche	$A_f = 0,7 \text{ [m}^2\text{]}$	Querschnittsfläche am KO-Punkt	$A_{KO} = 0,2 \text{ [m}^2\text{]}$
Drehzahl der Trommel	$n = 0,5 \text{ [U/min]}$	Drehzahl der Taumelbewegung	$n = 0,5 \text{ [U/min]}$
Druckdifferenz	$\Delta P = 0,55 \text{ [bar]}$	Exzentrizität	$E_0 = 0,035 \text{ [m]}$
Kuchenbildungswinkel	$\alpha_1 = 90^\circ$	Anzahl der Blätter	$z = 4 \text{ [-]}$
Entfeuchtungswinkel	$\alpha_2 = 130^\circ$		
Verweilzeit	$t_{\text{verw}} = 2 \text{ [min]}$	Verweilzeit	$t_{\text{verw}} = 180 \text{ [min]}$
Leistung	$P = 21,5 \text{ [kW]}$	Leistung	$P = 0,04 \text{ [kW]}$
spezifischer Massendurchsatz	$\dot{m}_s = 470 \text{ [kg/m}^2\text{h]}$	spezifischer Massendurchsatz	$\dot{m}_s = 180 \text{ [kg/m}^2\text{h]}$
Feststoffvolumenanteil im Kuchen	$c_{V,\text{Kuchen}} = 53\%$	Feststoffvolumenanteil des Unterlaufs	$c_{V,\text{unter}} = 50\%$
mechanische Energiekosten	16,34 [DM/t TS]	mechanische Energiekosten	0,31 [DM/t TS]

Tab. 1 Vergleich zwischen Hyperkonzentrator und Vakuumfilter

Um den Hyperkonzentrator in seiner Wirtschaftlichkeit einordnen zu können, muß man ihn mit anderen Verfahren vergleichen. Hierzu wurde das Verfahren der Sedimentation mit eingetragener Rührerenergie beispielsweise mit dem Verfahren eines Vakuumtrommelfilters verglichen (s.Tab.1). Hierbei handelt es sich zwar um ein grundsätzlich anderes Verfahrensprinzip, es liefert jedoch im Ergebnis ähnliche Eindickungswerte bei Zinkerz-Wasser-Suspensionen.

Insgesamt läßt sich sagen, daß der Hyperkonzentrator bei Betrachtung der laufenden Energiekosten je Tonne Trockensubstanz erheblich günstiger ist als das Vakuumtrommelfilter. Jedoch ist hierbei zu beachten, daß der flächenbezogene Massendurchsatz beim Hyperkonzentrator um den Faktor 2,9 geringer als beim Vakuumtrommelfilter, und die Verweilzeit sehr groß ist.

Vergleich des Flockungsmittelbedarfes zwischen Hyperkonzentrator und Deep-Bed-Thickener mit Krähwerk

Um den Einfluß des angewendeten Verfahrens auf den Bedarf an Flockungsmittel zu bestimmen, wurden Untersuchungen mit einem Deep Bed Thickener und einem Hyperkonzentrator miteinander verglichen. Untersucht wurden Kaolin-Wasser-Suspensionen mit einer Anfangsfeststoffvolumenkonzentration von $c_{V0} = 0,92 \%$ bei konstantem Zulaufvolumenstrom. Verglichen wurden zunächst die Ergebnisse bei konstanter Zugabe von Flockungsmittel. Außerdem wurde untersucht, wie das Ergebnis zwischen den unterschiedlichen Verfahren bei Halbierung der Flockungsmittelzugabe bei gleichzeitiger Erhöhung des Massendurchsatzes im Hyperkonzentrator aussieht (s. Tab.2).

<i>Kaolin-Suspension</i>	Deep Bed Thickener mit Krählerwerk	Hyperkonzentrator	Hyperkonzentrator
Flockungshilfsmittelzugabe	60 ppm Mix	60 ppm Mix	30 ppm Mix
Absetzfläche	0,018 [m ²]	0,008 [m ²]	0,008 [m ²]
Sedimenthöhe	0,12 [m]	0,12 [m]	0,12 [m]
Drehzahl	0,5 [U/min]	0,5 [U/min]	0,5 [U/min]
Verweilzeit	2 [h]	2 [h]	2 [h]
spezifischer Massendurchsatz	20 [kg/m ² h]	20 [kg/m ² h]	80 [kg/m ² h]
Unterlaufkonzentration	7,4 %	12,5 %	8,0 %

Tab.2 Vergleich zwischen Hyperkonzentrator und Deep Bed Thickener

Bei einer Flockungsmittelzugabe von 60 ppm ergab sich als Endvolumenkonzentration beim Deep Bed Thickener ein Wert von $c_{V,unten} = 7,4 \%$ bei einem Massendurchsatz von 20 [kg/m²h]. Beim Hyperkonzentrator ergab sich bei gleicher Flockungsmittelzugabe eine Endvolumenkonzentration von $c_{V,unten} = 12,5 \%$. Durch diese gut funktionierende Voreindickung kann der nachgeschaltete Trennprozess wesentlich wirtschaftlicher und mit höherem Massendurchsatz betrieben werden. Dies ergibt einen enormen Kostenvorteil im Vergleich zum Deep Bed Thickener, da durch eine Reduzierung der Dimensionierung einer anschließenden Anlage hier Investitions- und Betriebskosten eingespart werden können.

Will man nun jedoch nicht die Feststoffvolumenkonzentration des Sediments, sondern den Massendurchsatz bei gleicher Unterlaufvolumenkonzentration erhöhen, so ergibt sich durch Halbieren des Flockungsmittelzusatzes auf 30 ppm eine Vervierfachung des Massendurchsatzes. Die Endvolumenkonzentration beträgt in diesem Fall $c_{V,unten} = 8,0 \%$.

Sollen beispielsweise pro Jahr $0,5 \times 10^6$ Tonnen trockenes Kaolin hergestellt werden, so benötigte man bisher bei einer Flockungsmittelzugabe von ca. 60 ppm (durchschnittlich) je Tonne Kaolin 30 Tonnen Flockungsmittel pro Jahr. Bei einem Preis von ca. 6 bis 8 DM / kg Flockungsmittel ergaben sich Kosten von 180.000 - 240.000 DM pro Jahr für Flockungsmittel. Durch Einsatz des Hyperkonzentrators würden sich diese Kosten um die Hälfte reduzieren, was einer Kosteneinsparung von ca. 100.000 DM pro Jahr gleichkäme. Gleichzeitig bekäme man bei Reduzierung der Flockungsmittelzugabe um die Hälfte unter Beibehaltung des Verfahrensergebnisses eine Vervierfachung des spezifischen Massendurchsatzes.

Vergleich mit der Preßfiltration

Ein direkter Vergleich zwischen Preßfiltration und Hyperkonzentrator ist zumeist nicht sinnvoll, da in der Regel von anderen Anforderungen an die

Entwässerungsleistung ausgegangen wird: Der Hyperkonzentrator dient zur Nacheindickung von Schlämmen, um diese dann in einem weiteren Verfahrensschritt, wie z.B. Preßfiltration oder Zentrifugation, zu entwässern. Darum soll hier nur aufgezeigt werden, welche Endvolumenkonzentration der Hyperkonzentrierung welchem Preßdruck entspricht.

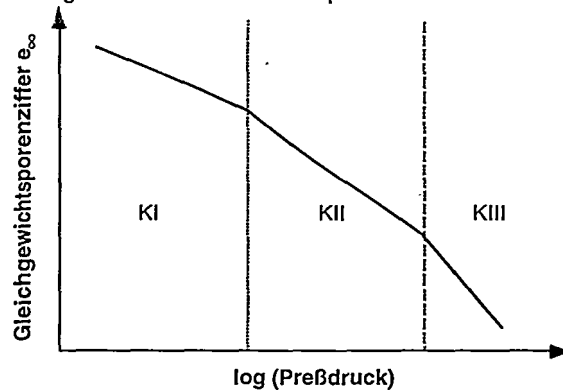


Abb. 3 Schematische Darstellung des vom Preßdruck abhängigen Konsolidierungsverhaltens

Zur Analyse des Preßverhaltens der Feststoffe trägt Wiedemann /53/ in Analogie zu einer in der Bodenmechanik üblichen Auftragsweise die Porenziffer e in Abhängigkeit des Preßdrucks auf (Abb.3). Das Konsolidierungsverhalten wird in diesen Darstellungen durch Geraden wiedergegeben, die sich im untersuchten Bereich (0,4 - 3000 bar) durch drei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen abgrenzen. Der Abschnitt KI ist durch eine hohe Partikelbeweglichkeit im Filterkuchen gekennzeichnet, die auf einen vergleichsweise lockeren Verbund der Partikeln zurückzuführen ist. Im Bereich KII trägt die Zerstörung von Feststoffbrücken zur Volumenverminderung bei. Der technisch uninteressante Abschnitt KIII setzt mit dem Erreichen produktcharakteristischer Materialfestigkeitsgrenzen ein. Ihr Überschreiten führt zu Kornbruch oder plastischem Materialfließen.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen Meßergebnisse für Schwarzschlamm und Kalkstein JBS. Für beide Produkte liegen die Gleichgewichtsporenziffern e_{∞} (gemittelt über das ganze Probevolumen) des Hyperkonzentrators im KI - Bereich nach Wiedemann /6/. Beim Schwarzschlamm kann durch Hyperkonzentrierung eine Endkonzentration des Sediments erreicht werden, die dem mit über 10 bar Preßdruck erzeugtem Endwert entspricht. Für Kalkstein JBS beträgt der Preßdruck, der dem durch Hyperkonzentrierung erreichbaren Trockenstoffgehalt entspricht, ca. 6,5 bar.

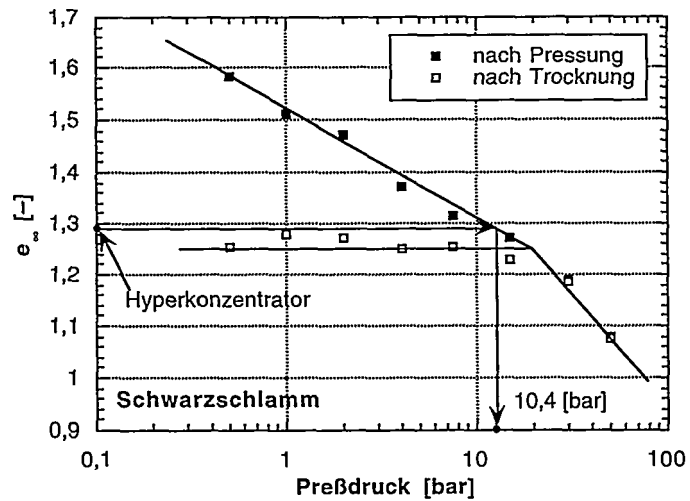


Abb.4 Endporenziffer des Hyperkonzentrators im Vergleich mit der Preßfiltration

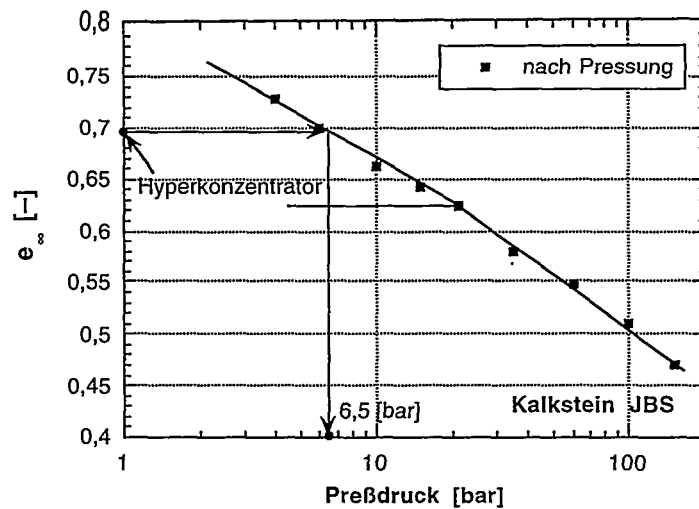


Abb.5 Endporenziffer des Hyperkonzentrators im Vergleich mit der Preßfiltration

Zusammenfassung

Ein Vergleich mit Filtration, die nach Eindickung als weiter Verfahrensschritt dient, ist für den Hyperkonzentrator meist nicht sinnvoll. Aber durch den Vergleich wurde festgestellt, daß der Hyperkonzentrator ein der Filtration ähnliches Ergebnis erreicht. Die wesentlichen günstigen Betriebskosten des Hyperkonzentrators sind mit dessen langsameren Kinetik ausgeglichen. Die Ergebnisse des Hyperkonzentrators zeigten im Vergleich mit dem Deep Bed Thickener eine eindeutige Überlegenheit des Hyperkonzentrators sowohl bei der Volumenreduktion als auch bei der Restfeuchtereduzierung. Das Volumen wurde durch den Hyperkonzentrator bei den realen Schlämmen teilweise bis auf die Hälfte dessen reduziert, was durch den Deep Bed Thickener erreicht werden konnte. Im Vergleich mit Preßfiltration entsprechen die Ergebnisse des Hyperkonzentrators den Preßdruck 6-11 bar, je nach der Versuchsmaterialien. Der Einsatzbereich wird bei niedrigen Massendurchsätzen liegen.

Literatur

- [1] J.Abbott, et.al.,
Coal Preparation Plant Effluent Disposal by Means of Deep Cone Thickeners
6th International Coal Preparation Congress, Paris, France, (1972),
Paper 20E
- [2] J.L.Chandler,
I.Chem.E.Symposium Series 45, Inst.of Chem.Engrs. Rugby, U.K.(1976)
- [3] F.Donhauser,
Neue Entwicklungen zur Tonentwässerung,
Aufbereitungstechnik 36 (1995) Nr.11, 516-524
- [4] Q.Zhu, W.Stahl,
Hyperkonzentrator zur Erhöhung der Geschwindigkeit und Konzentration bei
der Sedimentation im Erdfeld,
Aufbereitungstechnik, Nr.12, (Dez.1996), 37. Jahrgang, 573-579
- [5] Q.Zhu
Eindickung hochkonzentrierter Suspensionen im Hyperkonzentrator
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), (1997)
- [6] Th. Wiedemann,
Das Schrumpfungs- und Reißbildungsverhalten von Filterkuchen,
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), (1996)

Optimierung des Druckaufbaus bei der mechanischen Entwässerung

Dirk Blecher¹, Yixiang Hua und Christoph Buttersack²

Institut für Technologie der Kohlenhydrate an der Technischen Universität, D-38036 Braunschweig
gegenwärtige Adressen:

1 Pfeifer & Langen, Werk Appeldorn, D-47538 Kalkar

2 Institut für Technologie der Kohlenhydrate e. V., D-38036 Braunschweig,

Die mechanische Entwässerung ist in vielen Modellen beschrieben worden, die sich zumeist auf relativ ideale Bedingungen ohne mechanische Umwälzung, nämlich die eindimensionale Abpressung bei konstantem Druck [1] oder konstanter Kolbenvorschubgeschwindigkeit [2] beziehen. In der Praxis wird der Druck jedoch mehr oder weniger schnell auf den Endwert gebracht. Daß die Abpressung bei konstantem Druck von dieser Anfangsphase abhängt, wird in früheren Arbeiten bezweifelt [3]; anhand der Abpressung von Bentonit-Schlamm und extrahierten Zuckerrübenschnitzeln sollte diese Möglichkeit erneut experimentell und so weit wie möglich theoretisch - insbesondere in Hinblick auf die Grundannahmen vorliegender Modelle - untersucht werden.

Für die Experimente wurde eine Werkzeugprüfmaschine (maximale Kraft: 50 kN) mit integrierter Kolbenpresse verwendet. Die Ergebnisse zeigen, daß zu jedem Zeitpunkt der Abpressung der Zustand des Preßkuchens davon abhängt, wie dieser Zustand erreicht wurde. Eine anfängliche langsame Entwässerung wirkt sich positiv auf die nachfolgende Entwässerung aus. Dies führt dazu, daß der unkontrolliert ablaufende Prozeß sich selbst inhibiert. Experimentell wurde ein optimales Druckprofil realisiert.

Versuche mit verschieden großer, konstanter Anfangs-Preßgeschwindigkeit v zeigen, daß zunächst eine plastische Deformation erfolgt und erst später die elastischen Kräfte überwiegen und der Druck p entsprechend ansteigt. Die Extrapolation nach $p \rightarrow \infty$ ergibt verschiedene Entwässerungsgrade; erst mit der zusätzlichen Bedingung $v \rightarrow 0$ ist die maximale theoretisch erreichbare Entwässerung definiert.

Die mathematische Modellierung muß dieses experimentell nachgewiesene nicht-lineare viskoelastische Verhalten berücksichtigen. Insofern sind bekannte Modelle kritisch zu beurteilen. Einen Lösungsweg scheint das Zwei-Zonen-Modell [4] aufzuzeigen, das stark vereinfachend für jedes Volumenelement des Preßkuchens zwei Zustände zugrunde legt: Oberhalb eines bestimmten, kritischen Wassergehaltes ist die Verformung plastisch und erst unterhalb dieses Wertes verursacht die einsetzende Netzwerkbildung im Feststoffanteil eine signifikante Elastizität. Es konnte gezeigt werden, daß das bislang nur für konstanten Druck überprüfte Zwei-Zonen-Modell [4] auch die Abpressung bei konstanter Geschwindigkeit beschreiben kann. Damit ist auch eine Modellierung eines zweistufigen Prozesses, bei dem der Druckaufbau aus einem Kolbenvorschub mit konstanter Geschwindigkeit resultiert, im Prinzip möglich.

Literatur:

- 1 P. B. Sorensen, P. Moldrup und J. A. A. Hansen, Filtration and Expression of Compressible Cakes. *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 967-979
- 2 H. G. Schwartzberg, S. Rebouillat, J. Humblot, D. Humblot und K.-H. Kim, Analysis of Juice Expression from apples. *5th World Congress Chem. Eng., San Diego* (1996) 221-226
- 3 T. Murase, M. Iwata und W. D. Lee, Variable-pressure/variable-rate expression of semisolid materials with medium resistance. *J. Chem. Eng. Jpn.* 23 (1990) 485-490
- 4 C. Buttersack, Two-zone model for solid-liquid separation by filtration and expression. *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 1145-1160

Mechanisch/Thermische Entwässerung von feuchten Schüttgütern und Schlämmen - ein neues Verfahren zur Fest-Flüssig-Trennung

Susanne Berger, Christian Bergins und Karl Strauß

Universität Dortmund, Fachbereich Chemietechnik, Lehrstuhl Energieprozeßtechnik und Strömungsmechanik
Emil-Figge-Straße 68, 44221 Dortmund

Auf dem Gebiet der Fest-Flüssig-Trennung stehen mechanische und thermische Trennverfahren zur Verfügung. Das Potential der im Vergleich zur thermischen Trocknung energetisch wesentlich günstigeren mechanischen Entwässerung hängt von der Struktur und Korngrößenverteilung des Feststoffes, von der Bindung des Wassers an das Feststoffgefüge sowie von den physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit ab. Insbesondere bei Einsatzstoffen, die eine geringe Permeabilität des sich aufbauenden Filterkuchens und starke Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Feststoff aufweisen, liegen die erreichten Feststoffgehalte trotz fortschrittlicher mechanischer Trenntechnik bei nur 25 - 50 Gew.-%. Im Hinblick auf den Absatz des Produktes bzw. die thermische Verwertung oder die Entsorgung des Reststoffes übersteigen die Anforderungen an den Trockensubstanzgehalt in vielen Fällen die mittels mechanischer Trennverfahren erreichbaren Werte, so daß bei schwer filtrierbaren Suspensionen eine energetisch aufwendige Trocknung nachgeschaltet werden muß. Die Zielsetzung der vorgestellten Arbeit ist die Entwicklung eines neuen, fortschrittlichen Verfahrens zur wirtschaftlichen Reduzierung des Wassergehaltes feuchter Feststoffe und Suspensionen.

Mit dem am Lehrstuhl Energieprozeßtechnik und Strömungsmechanik der Universität Dortmund entwickelten Mechanisch/Thermischen Entwässerungsverfahren (MTE-Verfahren) kann der Wassergehalt feuchter Schüttgüter und Schlämme mittels kombinierter Anwendung von thermischer Energie (Temperatur bis 200°C) und mechanischem Druck (Preßdruck bis 60 bar) durch flüssigen Abzug des Wassers reduziert werden. Hierbei wird der zu entwässernde Stoff je nach Konsistenz zunächst direkt oder indirekt über den Wärmeaustausch mit dem in der vorherigen Charge austretenden heißen Prozeßwasser vorgewärmt. Der nachfolgende Dampf verdrängt das Flüssigkeitsvolumen und heizt den Feststoff sowie das enthaltene Restwasser unter Kondensation auf Prozeßtemperatur auf. Durch eine Verdichtung mittels mechanisch aufgeprägter Kräfte wird das feuchte Gut anschließend entwässert.

Mit Hilfe einer Laborpresse wurde die Entwässerbarkeit verschiedener Schüttgüter wie Braunkohle, Torf und Rübenschnitzel sowie verschiedener Schlämme wie Galvanikschlamm, Kaolin, Flotationskonzentrat und REA-Suspension in Abhängigkeit der Prozeßtemperatur untersucht.

Bei den Untersuchungen konnte der Wassergehalt in Abhängigkeit der Prozeßtemperatur je nach Einsatzstoff auf 10 bis 30 Gew.-% abgesenkt werden. Bei nahezu allen untersuchten Materialien ist eine Reduzierung des erreichbaren Endwassergehaltes mit steigender Temperatur zu verzeichnen. Aufgrund der Verminderung der Oberflächenspannung und der Viskosität mit steigender Temperatur tritt für alle Stoffe eine Reduzierung der Preßzeit und damit eine Erhöhung des flächenspezifischen Durchsatzes auf. Aufgrund der Einsparung der Verdampfungsenthalpie durch den flüssigen Abzug des Wassers liegt der spezifische Energiebedarf bei maximal 40 % im Vergleich zur thermischen Trocknung. Durch die Optimierung des Prozeßablaufes im Hinblick auf die energetische Nutzung des ausgepreßten heißen Prozeßwassers kann der spezifische Energiebedarf weiter reduziert werden.

Zusätzlich werden verfahrenstechnische Anforderungen wie z.B. Kuchenwaschung, Extraktion von Kucheninhaltsstoffen und Sterilisation aufgrund des guten Wärme- und Stoffaustausches im Rahmen der Prozeßführung der Mechanisch/Thermischen Entwässerung erfüllt.

Das MTE-Verfahren, das sich durch eine einfache und kompakte Anlagentechnologie auszeichnet, bietet damit sowohl im Vergleich zur thermischen Trocknung einen Vorteil hinsichtlich des Energiebedarfes als auch zur rein mechanischen Entwässerung hinsichtlich des flächenbezogenen Durchsatzes sowie des erreichbaren Endwassergehaltes, und stellt damit eine interessante Alternative zu den konventionellen Verfahren zur Reduzierung des Wassergehaltes feuchter Feststoffe und Schlämme dar.

AUTOMATISCHES MEßSYSTEM - LUMiFUGE - FÜR DIE CHARAKTERISIERUNG DES SEPARATIONSVERHALTENS DISPERSER SYSTEME

D. Lerche, D. Frömer, O. Kießlich, T. Sobisch, Ch. Lehnberger
*L.U.M. Gesellschaft für Labor-, Umweltdiagnostik und Medizintechnik mbH,
Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin; e-mail: Helpdesk@lum.fsa-berlin.de*

Entmischungserscheinungen, erwünscht oder nicht, sind in den verschiedensten Produktions- und Verarbeitungsbereichen von grundlegender praktischer Bedeutung. Beispiele hierfür sind die Produktstabilität von Erzeugnissen der Nahrungsmittel-, Kosmetik- und pharmazeutischen Industrie sowie Prozesse der Abwasserreinigung. Bisher erfolgt die Quantifizierung zumeist mit sehr einfachen Testmethoden, wie Demulgiertest DIN 51599 für O/W-Emulsionen, Jar-Test für Flockungsmittel, Blutsenkungsgeschwindigkeit nach DIN 58935-1, Sedimentationstest nach Zeleny für Mehl u. a.. Nachteile dieser Methoden sind subjektive Ablesung, große Proben- volumina, keine Automatisierung des Meßvorgangs, keine integrierte Informationsspeicherung und nicht zuletzt häufig relativ lange Meßzeiten.

Mit der LUMiFuge steht ein leistungsfähiges, PC-gestütztes Gerätesystem zur Verfügung, das sowohl für Probleme der Produktkontrolle, für Entwicklung und angewandte Forschung, als auch für die Grundlagenforschung eine schnelle, reproduzierbare Bearbeitung unter standardisierbaren, anwenderdefinierten Meßbedingungen erlaubt [1].

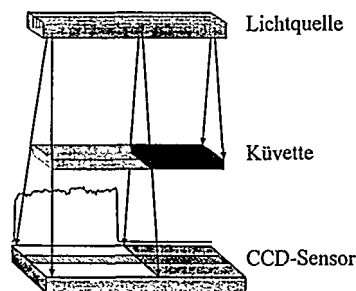


Abb. 1: Arbeitsprinzip der LUMiFuge

Das Arbeitsprinzip der LUMiFuge basiert auf einer Spezialzentrifuge (5 - 1000) xg. Durch ein optoelektronisches Sensorsystem wird die örtliche und zeitliche Änderung der Transmission entlang der Probeküvetten erfaßt (Abb. 1). Es können jeweils bis zu 8 Proben analysiert werden. In Abhängigkeit von den eingesetzten Meßküvetten (auch Einwegmaterial) sind Probevolumina von nur 250 µl - 2500 µl ausreichend. Sedimentationszeit, Anzahl der Meßpunkte, Zentrifugalbeschleunigung und Lichtintensität lassen sich als Parameter wählen, wodurch eine flexible Anpassung an die jeweiligen Probebedingungen ermöglicht wird. Durch entsprechende Wahl der Meßbedingungen lassen sich zusätzlich Koaleszenzvorgänge, eine Partikelgrößencharakteri-

einer Erhöhung der Sedimentationsgeschwindigkeit. Durch eine entsprechende Theorie zur Sedimentation hochkonzentrierter Suspensionen im Zentrifugalfeld [4] konnte der effektive Aggregatradius berechnet werden und es wurde gezeigt, daß bei höherer Zentrifugalbeschleunigung der effektive Aggregatradius oberhalb einer Dextran(60)konzentration von 50 g/l, im Gegensatz zur Aggregation im Erdschwerefeld, nicht abnimmt (Abb.4).

Eine Quantifizierung der Zelldeformierung ist über einen Vergleich mit rigiden sphärischen Zellen möglich. Das qualitativ unterschiedliche Verhalten ist insbesondere durch die Erfassung der Sedimentvolumenkonzentration in Abhängigkeit von der Zentrifugalbeschleunigung möglich [5].

Ein anderes Einsatzgebiet des neuen Meßsystems besteht in der effektiven Quantifizierung des Stabilitätsverhaltens von Emulsionen. Flotierende Stoffsysteme lassen sich sehr sensitiv durch die integrale Transmissionsintensität über die gesamte Küvettenlänge erfassen. In Abb. 5 sind die Ergebnisse für unterschiedlich stabile Kühlschmierstoffe infolge von Verunreinigungen mit Gleitbahnölen dargestellt. Bereits nach 10 Minuten ist eine problemlose Bewertung der Chargen (Probe B weitgehend stabil, Probe D instabil) möglich.

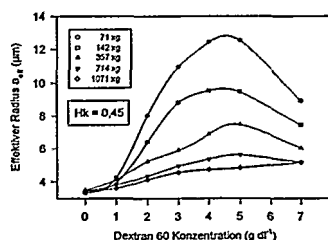


Abb. 4: Abhängigkeit des effektiven Zell- bzw. Aggregatradius a_{eff} von der Dextran-konzentration c_{Dex} für verschiedene Zentrifugalbeschleunigungen

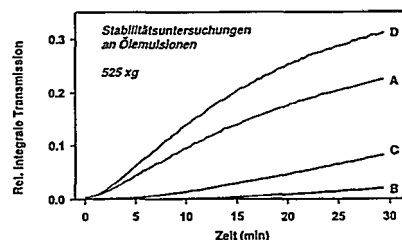


Abb. 5: Stabilitätsuntersuchungen an Öl-emulsionen

- [1] Proceedings of the 3rd Eurolab Symposium, 5-7 June 1996, Berlin, Germany
- [2] Frömer, D.; Lerche, D.; Kulicke, W.-M. (1997) LUMiFuge: Beurteilung und Optimierung von Fällungs-, Flockungs- und Sedimentationsprozessen durch Anwendung der Zentrifugalanalyse. Poster. XX. Hamburger Makromolekulares Symposium, Hamburg.
- [3] Dschietzig, T.; Lerche, D.; Dunker, N. (1993) Sedimentationsanalysator - Eichung und Testung eines neuentwickelten Gerätes zur Aufzeichnung des Entmischungsverhaltens von Blut und anderen dispersen Systemen. *Biomed Technik* 38, 8-12.
- [4] Dissertation Dirk Frömer, Berlin 1998
- [5] Lerche, D.; Hesse, R.; Kiesslich, O.; Dautzenberg, H.; Lukanoff, B.; Tiersch, B. (1996) Microcontainers (LUMiTainers) for preparation of biological objects for electron microscopy and cell biology. processing, product characterisation and application. *Proc. International Workshop Bioencapsulation V*, Potsdam, Sept. 1996, P15

sierung, die Packbarkeit von Sedimenten, die Deformierbarkeit von Aggregaten und Zellen, Quellungsvorgänge und ähnliche Prozesse charakterisieren. Im folgenden werden einige Einsatzgebiete der LUMiFuge anhand von Ergebnisbeispielen vorgestellt.

In der Praxis werden häufig Flockungshilfsmittel eingesetzt, um Feinstpartikel effektiv aus Dispersionen abzutrennen. Dies kann für die Wasserreinigung oder für die Produktgewinnung (z.B. in der Biotechnologie) erforderlich sein. Sowohl bei der Ermittlung der erforderlichen Einsatzmengen für verschiedene Chargen im laufenden Betrieb als auch bei der Produkt- und Prozeßentwicklung/-optimierung bietet der Einsatz der LUMiFuge neue Möglichkeiten. Eine Verdünnung der entsprechenden Schlämme, Waschwässer u. ä. ist nicht erforderlich. Der Einfluß eines organischen Polymerflockungsmittels auf das Entmischungsverhalten von Klärschlamm ist in Abb. 2 im Zeitintervall 0 - 15 min dargestellt. Die Sedimentationsgeschwindigkeit (Anstieg der Kurve) wird durch das Flockungsmittel um Größenordnungen erhöht. Die hohe Empfindlichkeit des Analysensystems ermöglicht eine genaue Dosierung insbesondere auch sekundärer Additive. Abb. 2 zeigt weiterhin, daß über die Messung der Verdichtung des Sediments als Funktion der einwirkenden Zentrifugalkraft eine Quantifizierung der Entwässerbarkeit möglich wird. Hiermit steht insbesondere für die Zentrifugen- bzw. Dekantertechnologie ein einfacher (hochauflösender) Labortest zur Verfügung [2].

Applikationsuntersuchungen zur Erfassung der Mehlqualität lieferten ebenfalls sehr interessante Ergebnisse. So wurden für unterschiedliche Mehlsorten infolge unterschiedlicher Korngrößenverteilung und infolge unterschiedlichen Quellverhaltens deutliche Unterschiede im Sedimentationsverhalten gefunden (Abb. 3). Untersuchungen zur Korrelation mit herkömmlichen manuellen Labortests (z.B. Sedimentationstest nach Zeleny) laufen z. Z. in der AG von Dr. Dörfer (TU Berlin).

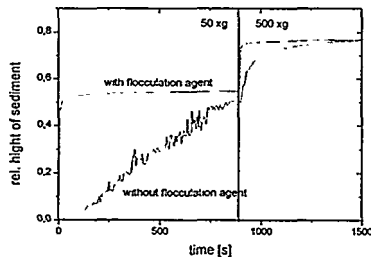


Abb. 2: Abscheidungsverhalten von Klärschlamm mit und ohne Flockungshilfsmittel

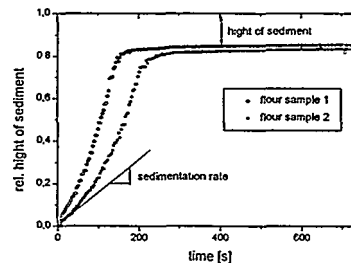


Abb. 3: Unterscheidung des Quellverhaltens verschiedener Mehlsorten

Vielseitige Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich auch für die Charakterisierung biologischer Systeme. Als Beispiel hierfür seien einige Untersuchungen an Konzentraten von roten Blutkörperchen angeführt [3]. Das Fließverhalten von Blut wird wesentlich durch das Aggregationsverhalten der roten Blutkörperchen in Abhängigkeit der Scherbedingungen und durch ihre Deformierbarkeit bestimmt. Durch Zusätze von Dextran in unterschiedlichen Konzentrationen läßt sich die Aggregation von roten Blutkörperchen induzieren. Dies führt zu

Sonderveranstaltung Patente

1

.

.

.

.

.

Patente an Hochschulen - Forscherlust oder Anmeldungszwang ?

Dr. W. Dost
Patent- und Rechtsanwälte
Bardehle & Partner, München

Patente und Lizenzen bestimmen ganz wesentlich die Erfolgserwartung von forschenden Unternehmen. Die deutsche Chemische Industrie läßt in diesem Sinne wachsendes Engagement in der Gen/Biotechnologie erkennen. Gentechnische Erfindungen deutscher Firmen scheinen allerdings vor allem im Ausland stattzufinden. Daher ist bei der Gentechnik der Zuwachs an Patenten, die auf Erfindungen in Deutschland zurückgehen, unterdurchschnittlich.

So entfielen 1992 z.B. nur 1,3% von etwa 15.000 internationalen Patentanmeldungen von Erfindungen, die in Deutschland gemacht wurden, auf die Gentechnik, während es in den USA 3,7% von etwa 29.000 und in Japan 1,4% von 17.000 waren (ifo Schnelldienst 11/97).

Es ist zu befürchten, daß die Verlagerung der Gentechnik ins Ausland durch die Industrie andere verwandte Disziplinen wie die Bio-Verfahrenstechnik, Analytik und die pharmazeutische Chemie nach sich zieht. Die Folgen für den deutschen Hochschulbetrieb sind unabsehbar.

Hochschulen, Fachhochschulen und Großforschungseinrichtungen sollten sich deswegen im gleichen Ausmaß wie die Industrie um Patente bemühen.

Bei der Entwicklung von Katalysatoren zur Herstellung von Polyolefinen haben Hochschulen und andere öffentliche Forschungsinstitute eine herausragende Rolle gespielt. Ziegler und Natta erhielten für ihre Arbeiten 1963 den Nobelpreis. Die Entwicklung der ersten brauchbaren Metallocenkatalysatoren durch Ewen, Brintzinger, Kaminsky und Mitarbeiter in den achtziger Jahren vollzog sich ebenfalls in der Hochschule. Diese Arbeiten schufen die Grundlagen für die heute stark expandierende Polypropylenindustrie. Dieses Beispiel zeigt, daß Grundlagenforschung und wirtschaftliche Nutzung der Ergebnisse sich nicht widersprechen müssen.

Was bringen Patente ?

Der Patentinhaber kann Dritten verbieten, ein Erzeugnis, das Gegenstand des Patents ist, herzustellen, anzubieten in Verkehr zu bringen oder zu gebrauchen oder zu den

genannten Zwecken einzuführen oder zu besitzen. Der Gebrauch der Erfindung im privaten Bereich oder zu Versuchszwecken ist aber jedermann gestattet.

Das Patent begründet nur einen Verbietungsanspruch kein Benutzungsanspruch. Es kann z.B. sein, daß seine Erfindung auf einer ebenfalls geschützten älteren Lehre aufbaut, sodaß der Patentinhaber für die Benutzung seiner Erfindung die Zustimmung des Inhabers des älteren Patenten einholen muß.

Durch Lizenzverträge kann er sich gegen Zahlung einer Lizenzgebühr gegenüber Dritten verpflichten, auf sein Verbotungsrecht gegenüber dem Vertragspartner zu verzichten.

Der Schutz wertvoller Erfindungen ist außerordentlich profitabel: 1994 z.B. beliefen sich Lizenzkündfte in US-amerikanischen Hochschulen auf 422 Mio US \$. Von deutschen Hochschulen und Forschungseinrichtungen liegen hingegen nur zum Teil gesicherte Zahlen über Lizenzeinnahmen vor, weil im Gegensatz zu US-amerikanischen Hochschulen den Hochschulangehörigen in der Regel die Verwertung von Patenten selbst überlassen wurde.

Beispiele wie die Fraunhofer-Gesellschaft mit Lizenzeinnahmen von 7,2 Mio DM (1996) oder das Forschungszentrum Jülich mit 3,5 Mio DM (1996) zeigen jedoch, daß sich auch in Deutschland Erfindungen, die in öffentlichen Forschungseinrichtungen gemacht werden, effektiv verwerten lassen.

{PRIVAT }Fz. Jülich	1995	1996	1997
Lizenzeinnahmen aus erteilten Patenten	2,3 Mio DM	3,5 Mio DM	7,4 Mio DM

Quelle: Forschungszentrum Jülich

Veröffentlichte, erteilte Patentschriften sind inzwischen an den Hochschulen anerkannt. Sie werden z.B. im Rahmen der Habilitation oder bei Lehrstuhlbesetzungen gewürdigt (z.B. in NRW) und gelten als Indikator für erfolgreiche, anwendungsbezogene Forschung. Patente für wissenschaftliche Arbeitsergebnisse wirken als stimulierendes Mittel für Investitionen sowohl von öffentlicher Seite (DFG, BMBF, Stiftungen) als auch von seiten der Industrie (Beratungsverträge, Kooperationen, direkte Forschungsförderung).

Ein Patent kann jedoch nur erteilt werden, wenn die zu Grunde liegende Erfindung neu und erfinderisch ist. Sie darf vor der Anmeldung weder in mündlicher noch in schriftlicher Form veröffentlicht, öffentlich benutzt oder der Öffentlichkeit in sonstiger Weise zugänglich gemacht worden sein. Damit ist das Patent ein geeignetes Mittel, um Erfinderrechte zu dokumentieren.

Im Rahmen der Verwertungsaktivitäten der Technologietransferstellen der Hochschulen kann man die Gründung kleinerer Unternehmen verstärkt beobachten. Dadurch wird ein Beitrag zur regionalen Förderung und Standortsicherung geleistet, von dem vor allem Absolventen der Universität profitieren. Prominente Beispiele solcher "Ausgründungen" sind Apple, Hewlett Packard und Digital Equipment, die gewissermaßen als Garagenaktivitäten im Umfeld der Stanford Universität bzw. des MIT entstanden. In Deutschland sind derartige Ansätze ebenfalls erkennbar. Im Wettbewerb um Risikokapital kommt dem Inhaber von Schutzrechten oder seinem Lizenznehmer eine Vorzugsstellung zu.

Unter den Hochschulen mit der größten Anmeldeaktivität 1993 finden sich vor allem technisch geprägte Hochschulen: RWTH Aachen (61), TU München (48) und Uni Karlsruhe (42). Die beiden letztgenannten Hochschulen konnten ihre Anmeldungszahlen im Vergleich zu 1985 deutlich steigern.

Insgesamt zeichnet sich jedoch ein positives Bild ab. Es ist zu erwarten, daß auch Hochschulen und Großforschungseinrichtungen immer stärker von den Möglichkeiten des Patentrechtes Gebrauch machen.

wichtige Informationen:

Fraunhofer Patentstelle für die Deutsche Forschung

Leopoldstraße 68

80636 München

Tel. 089-120502

Schriften

1. "Jahresbericht 1996"

2. "Erfindung -> Patent -> Lizenz"

BMBF, Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie

Referat: Öffentlichkeitsarbeit

53170 Bonn

Schriften:

"Patentwesen an Hochschulen"

Bernhard Matthäus Lippert
Hochschulrektorenkonferenz (HRK)
Ahrstraße 39
53175 Bonn

Telefon: 0228/887-144/3
Fax: 0228/888-110

Zum Patentwesen an den Hochschulen¹

Geistiges Eigentum ist in der wissensbasierten Gesellschaft zu einem wichtigen Produktionsfaktor geworden. Unter den Schutzrechten für geistiges Eigentum ist das Patentrecht als gewerbliches Schutzrecht wegen seiner innovationspolitischen Bedeutung in den Vordergrund des Interesses beim Wissenstransfer und der Zusammenarbeit Hochschule-Wirtschaft gerückt.

Die HRK empfiehlt ihren Mitgliedshochschulen, unter dem Aspekt der Profilbildung eine aktive Schutzrechtspolitik zu betreiben und dabei dem Patentschutz in Zusammenarbeit untereinander und mit anderen wissenschaftlichen Einrichtungen besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Patentbeauftragte, die unmittelbar der Hochschulleitung oder dem Senat berichten, sollten möglichst in jeder Hochschule eingerichtet werden. Patente sollten als Beitrag zur Förderung nicht nur der Wirtschaft, sondern auch der Wissenschaft verstanden werden. Die Grundlagen des Patentwesens sind daher dem wissenschaftlichen Nachwuchs, vor allem in den ingenieur- und naturwissenschaftlichen Fächern, zu vermitteln. Patente bzw. Patentbilanzen können mit Augenmaß als individuelle bzw. institutionelle Leistungsindikatoren eingesetzt werden. Die Zahl der Patentanmeldungen aus den Hochschulen ist zu steigern, auch um im Einzelfall eine bessere Ausgangsposition bei Verhandlungen mit der gewerblichen Wirtschaft zu erreichen.

Die Hochschulen sollten auf eine Sicherung der Verwertungskette achten und deshalb Verwertungseinrichtungen an bzw. zwischen Hochschulen und Wissenschaftseinrichtungen schaffen oder vorhandene Einrichtungen optimieren.

Verwertungseinrichtungen können ihren Zweck nur erfüllen, wenn sie marktnah operieren und von den Unternehmen als Partner respektiert werden.

Patentaktivitäten in und an den Hochschulen dürften sich in absehbarer Zukunft zwar nicht betriebswirtschaftlich, aber doch volkswirtschaftlich rentieren. Deshalb sind die eigenen Aktivitäten der Hochschulen (und Wissenschaftseinrichtungen) durch entsprechende staatliche Rahmenbedingungen zu begleiten (z.B. Anschubfinanzierung für Verwertungseinrichtungen, Finanzierung der Verteidigung von Schutzrechten, Wiedereinführung der Neuheitsschonfrist).

¹ Vgl. "Zusammenfassung" in der gleichlautenden Entschließung der HRK-Plenarversammlung vom 10.11.1997 (in: Beiträge zur Hochschulpolitik 8/1997, Bonn, Dezember 1997).

RD Ingo Bühringer

Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie

Patentierung und Verwertung von Forschungsergebnissen im Rahmen der BMBF-Förderung

In Zeiten, in denen Grundlagenforschung und Anwendungsorientierung immer mehr zusammenwachsen, ist der Brückenschlag zwischen Wissenschaft und Wirtschaft unverzichtbar. Ganz wesentliche Bausteine einer solchen Brücke sind gewerbliche Schutzrechte auf Forschungsergebnisse, da nur ein schutzrechtlich gesichertes Forschungsergebnis die Basis für eine innovative Umsetzung in neue Produkte und Verfahren bilden kann. Wir brauchen daher ein funktionierendes Patentwesen auch und gerade im Hochschulbereich.

Hier ist in den letzten Jahren eine Dynamik in Gang gesetzt worden, die hoffnungsvoll stimmt. Dies ist das Ergebnis vieler am Patentwesen der Hochschulen beteiligten Personen und Einrichtungen. Besondere Bedeutung kommt den Modellvorhaben einzelner Länder oder Hochschulen zu. Sie bilden eine wichtige Grundlage der im Mai 1996 gestarteten BMBF-Patentinitiative.

Unser Ziel ist eine umfassende Bewußtseinsänderung und der Aufbau längerfristig wirksamer Strukturen an den Hochschulen. Dieser Prozeß hat begonnen. Wie die vielen hier aufgeworfenen Fragen und auch die Vielzahl der gestarteten Aktivitäten zeigen, ist diese Entwicklung noch lange nicht abgeschlossen; wir benötigen hier einen langen Atem.

Die Rahmenbedingungen für Patente sind gut. Die Amtsgebühren des Deutschen Patentamtes sind nach wie vor niedrig und innovationsfreundlich gestaltet; innovationsfreundlich deshalb, weil der Einstieg sehr günstig ist und erst nach zehn und mehr Jahren hohe (Aufrechterhaltungs-)Gebühren anfallen. Beim Europäischen Patentamt bleibt freilich noch das Problem der hohen Übersetzungskosten zu lösen.

Ob die als „Hochschullehrerprivileg“ bezeichnete Sonderregelung des § 42 Arbeitnehmererfindungsgesetz ein aktives Patentwesen an Hochschulen behindert oder stimuliert, wird kontrovers diskutiert. Um dem Streit der verschiedenen Ansichten eine objektive Grundlage zu geben, hat das BMBF eine Studie über die Wirkungen dieses Rechtsinstituts in Auftrag gegeben, deren Ergebnisse demnächst vorliegen werden.

Aber auch mit der jetzigen Rechtslage läßt sich erfolgreiche Patentpolitik an Hochschulen betreiben; eine Reihe von Beispielen zeigt dies. Voraussetzung ist allerdings ein verstärktes Patentbewußtsein bei den Hochschulangehörigen und den Hochschulverwaltungen. Patente sollten hierbei - neben ihrer Rolle im Innovationsprozeß - auch als Ausweis wissenschaftlicher Leistungsfähigkeit verstanden werden.

Ein Indikator für eine Änderung an den Hochschulen ist die rege Beteiligung bei INPAT. Im Rahmen dieser BMBF-Fördermaßnahme wurden bisher (Stand 2/98) rund 160 Lehraufträge zum Patentwesen an natur- und ingenieurwissenschaftlichen Hochschulabteilungen unterstützt und sicher viele davon durch INPAT initiiert. Ein weiterer Indikator ist die rege Nutzung des BMBF-Patentserver. Wir verzeichnen hier monatlich 20.000 - 25.000 Zugriffe mit konstantem Anstieg - es gibt hier ganz offenbar Nachfrage (und Bedarf).

Im Rahmen der BLK wurde mit den Ländern Einvernehmen darüber erzielt, daß an jeder Hochschule, an der in nennenswertem Umfang patentfähige Erfindungen zu erwarten sind, ein Patentbüro eingerichtet werden soll, das Wissenschaftler und Verwaltung zu den Grundfragen der patentrechtlichen Sicherung von Forschungsergebnissen informiert. Ein solches Patentbüro soll die Hochschule auch in die Lage versetzen, eine individuelle Patentstrategie zu entwickeln. Die Patentbüros sollen weiterhin die Basis einer umfassenden Patentierungs- und Verwertungsinfrastruktur für Hochschulforschungsergebnisse in Deutschland bilden. Sie stellen den Kontakt her zu regionalen Patentierungs- und Verwertungseinrichtungen oder zur Patentstelle für die Deutsche Forschung. Diese Einrichtungen bilden ein bundesweites Netzwerk für die Verwertung von Hochschul-Patenten zusammenschließen.

[Unabhängig davon können Wissenschaftler in ganz Deutschland bereits jetzt die Förderangebote der Patentstelle Deutsche Forschung nutzen. Die Patentstelle unterstützt die schutzrechtliche Sicherung wirtschaftlich wertvoller Forschungsergebnisse durch Übernahme von 80 % der Patentierungskosten (als zinsloses Darlehen) und sucht im Auftrag der Patentinhaber nach kommerziellen Nutzern. Sie kann zur Unterstützung des Verwertungsprozesses auch Prototypen und Funktionsmuster bauen lassen. Die Rückzahlung der von der Patentstelle gewährten Darlehen wird nur fällig, wenn mit dem Patent Geld verdient wird. Das wirtschaftliche Risiko liegt also bei der Patentstelle.]

Im Etat der Hochschulen müssen zudem Haushaltspositionen festgelegt werden, aus denen Patentaktivitäten finanziert werden können. Als Anreiz zur stärkeren Verwertung von Patenten sollten die Hochschulen außerdem die Einnahmen aus der Patentverwertung behalten dürfen. Im Gegenzug sollten sie eine schnelle, direkte und großzügige Beteiligung des Erfinders und seines wissenschaftlichen Umfeldes an den Einkünften sicherstellen (etwa zu je einem Drittel).

Im Rahmen der BMBF-Projektförderung wird zur stärkeren Verwertung von Forschungsergebnissen umgesteuert. Bereits seit Sommer 1996 sind für Hochschulen die Kosten für die Patentierung der im

Projekt erarbeiteten Forschungsergebnisse in vollem Umfang zuwendungsfähig. Dies ist der erste Schritt einer umfassenden Regelwerksreform, die insbesondere folgende Ziele hat:

- Den Zuwendungsempfänger wird eine ausdrückliche Verwertungspflicht treffen, die ihn zur aktiven Umsetzung seiner Forschungsergebnisse verpflichtet. Hierzu hat er einen Verwertungsplan aufzustellen.
- Auf der anderen Seite kann der Zuwendungsempfänger künftig eigenverantwortlich und weitgehend frei die Verwertung und Kommerzialisierung seiner Forschungsergebnisse betreiben. Insbesondere wird im Regelfall jeder Zuwendungsempfänger die Möglichkeit haben, seine Ergebnisse aus einem Förderprojekt exklusiv zu nutzen oder Dritten die ausschließliche Nutzung zu gestatten.
- Das BMBF plant weiterhin, auf eine Beteiligung an den Verwertungserlösen zu verzichten.

[Auch die jetzigen Förderbedingungen des BMBF erlauben die Vergabe von Exklusivlizenzen. Hierzu ist (noch) eine Einzelfallentscheidung des BMBF einzuholen. Wir bemühen uns, diese Angelegenheiten vorrangig und schnell zu regeln.]

Das BMBF wird mit den Regelwerksänderungen häufig geäußerten Wünschen aus der Forschung entsprechen und einen Rechtszustand herbeiführen, der dem oft als beispielhaft gerühmten amerikanischen Verhältnissen (Bayh-Dole Act) entspricht. Die Hochschule muß dann aber auch von den neuen Möglichkeiten Gebrauch machen.

Das BMBF erwartet von diesen Maßnahmen auch einen Anstieg der spin-off-Aktivitäten aus dem Hochschulbereich. Bei der Planung der Nutzung seiner Erfindung in einem eigenen Unternehmen kann ein Wissenschaftler im Rahmen der KMU-Patentaktion des BMBF unterstützt werden. Inhalt dieser Fördermaßnahme ist die Begleitung der ersten Patentanmeldung eines Unternehmens oder Unternehmensgründers; eingeschlossen sind Zuschüsse für die deutschen und notwendigen europäischen/internationalen Patentanmeldungen.

Nähere Auskünfte erteilen:

Patentstelle für die Deutsche Forschung, Leonrodstr. 54, 80636 München, Tel.: 089/1205-404

Institut der Deutschen Wirtschaft Köln, INSTI-Projektmanagement, Postfach 51 06 69, 50942 Köln,

Tel.: 0221/376 55 16 (zu INSTI, INPAT und KMU-Patentaktion)

BMBF-Patentserver im Internet: <http://www.bmbf.patente.de>

Der härtere Wettbewerb erfordert eine neue Patentpolitik

Der härtere Wettbewerb, der schnellere Wandel auf den Märkten und die ständig steigenden Informationsmengen erfordern eine regelmäßige Anpassung der Patentpolitik eines Unternehmens. Unabhängig von seiner Größe sollte jedes Unternehmen seine Produkte und Verfahren mehr denn je im In- und Ausland durch Schutzrechte absichern.

Der zunehmende Wettbewerb fordert von den Unternehmen erhöhte Anstrengungen, um im In- und Ausland zu bestehen. Gewerbliche Schutzrechte, wie Patente, Gebrauchsmuster, Geschmacksmuster und Marken sind die einzigen zugelassenen Monopolrechte, die die eigenen Produkte gegen in- und ausländische Konkurrenz schützen und den Weg für den Export bereiten.

Die europäische Integration hat auf dem Gebiet der gewerblichen Schutzrechte wesentliche Änderungen gebracht, die zu berücksichtigen sind:

- Der EU-Binnenmarkt erfordert, daß in den meisten EU-Staaten Patentschutz nachgesucht wird.
- Patente sind im europäischen Ausland verhältnismäßig leicht zu bekommen, da die Patentämter an die erfinderische Tätigkeit geringe Ansprüche stellen.
- Der Informationsbedarf über technische Entwicklungen und Schutzrechte ausländischer Unternehmen ist gewachsen.

Wirtschaftsinformationen aus Patentliteratur

Regelmäßig wird in Zeitungen und in der Fachliteratur über Patentanmeldungszahlen verschiedener Patentämter berichtet. Diese Patentstatistiken sind für die Forschungs- und Technologiepolitik eines Landes ohne Zweifel von Bedeutung. Für ein Unternehmen sind solch globale Zahlen weniger wichtig. Ein Unternehmer interessiert sich für Informationen, die ihm Entscheidungen auf seinem engen wirtschaftlichen und technischen Gebiet erleichtern.

Patentinformationen können exakt für die wirtschaftlichen und technischen Bedürfnisse eines Unternehmens erstellt werden und einen erheblichen Wettbewerbsvorsprung bieten. Sie sind ein Früherkennungssystem auf dem Gebiet der Marktforschung und können für Konkurrenzanalysen verwendet werden. Folgendes kann u.a. der Patentliteratur entnommen werden:

Wie wird die Wirtschaft auf meinem Gebiet sich entwickeln?

Vorhersagen über die zukünftige wirtschaftliche Entwicklung eines Produkt- oder

Dienstleistungsbereichs werden immer wieder von "Fachleuten" riskiert und sind häufig ungenau oder falsch. In Prognose-Datenbanken können solche Vorhersagen gefunden werden. US-Wirtschaftsinstitute sind besonders mutig, Vorhersagen zu erstellen.

Es gibt nur wenige Anzeichen, die das zukünftige Verhalten des Marktes erkennen lassen. Patentstatistiken haben sich für Vorhersagen als recht zuverlässig erwiesen. Hierfür gibt es drei Gründe:

1. Über die Patentliteratur lassen sich die Pläne nicht nur eines Unternehmens sondern auch vieler Unternehmen erkennen. Es können sogar die Tendenzen ganzer Wirtschaftsbereiche beobachtet werden:

Ein Unternehmer möchte z.B. wissen, ob eine neues Verfahren, das er seit kurzem bei einem konkurrierenden Unternehmen sieht, auf dem europäischen Markt Chancen hat. Er wendet sich mit dieser Frage an ein Rechercheinstitut, das folgende Fakten ermittelt:

- Wie viele ähnliche Entwicklungen zu diesem Verfahren sind von europäischen Unternehmen in europäischen Ländern bekannt?
- Wie viele Patentanmeldungen haben hierzu US-Unternehmen und japanische Unternehmen in Europa angemeldet?
- Wie ist die statistische zeitliche Verteilung dieser Anmeldungen?
- Gibt es eine steigende Tendenz?

Die ermittelten Werte zeigen, wie stark zu diesem Verfahren andere Entwicklungen betreiben und welche Chancen sich die Konkurrenz auf dem europäischen Markt ausrechnet. Da die Zahlen nicht nur von einem Unternehmen sondern von einer ganzen Branche stammen, ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß die Ergebnisse zuverlässig sind.

2. Die Patentliteratur ist die früheste Veröffentlichungsform. Es hat sich herausgestellt, daß neue technische Entwicklungen immer zuerst in der Patentliteratur bekanntgemacht werden, ehe sie in der Fachliteratur veröffentlicht werden.

3. Die Patentliteratur ist eine sehr ehrliche Literatur. Unternehmen melden in der Regel nur solche neue Entwicklungen zum Patent an, bei denen sie sich wirtschaftliche Erfolge ausrechnen. Besonders große Erwartungen an ein Entwicklungsergebnis hat ein Unternehmen dann, wenn es dieses nicht nur im Inland sondern auch im Ausland zu Patenten anmeldet.

Wie wird die Technik auf meinem Gebiet sich entwickeln?

Die Patentliteratur ist hervorragend geeignet, Technik-Tendenzen frühzeitig zuerkennen.

Jedes technische Gebiet kann darauf untersucht werden, welche Entwicklungen in

5

letzter Zeit gemacht wurden und auf welchem Untergebiet (Teilgebiet) prozentual mehr entwickelt wurde als in davor liegenden Zeiträumen. Sobald erkannt wird, daß auf einem bestimmten Teilgebiet die Anmeldungstätigkeit konkurrierender Unternehmen angestiegen ist, kann nachgesehen werden, worin diese Entwicklungen liegen, und abgeschätzt werden, welche zukünftigen Tendenzen zu erwarten sind.

Bei diesen Recherchen ist die Patentklassifikation (IPC) besonders hilfreich, da durch sie die Technik feinst eingeteilt ist in über 60 000 Untergruppen.

Wie ist die Entwicklungspolitik konkurrierender Unternehmen?

Konkurrierende Unternehmen müssen ständig auf ihre Anmeldungstätigkeiten (Patente, Gebrauchsmuster, Geschmacksmuster) überwacht werden.

Darüberhinaus ist es wichtig herauszufinden, ob ein konkurrierendes Unternehmen begonnen hat, auf einem bestimmten Teilgebiet FuE.-Arbeiten zu verstärken. Dies kann durch vergleichende prozentual aufgelistete Rechercheergebnisse in der Patentliteratur erkannt werden.

Ist meine Forschungs- und Entwicklungspolitik fehlerhaft?

Hauptfehler einer FuE-Tätigkeit:

- Alles selber entwickeln statt Entwicklungsaufträge zu vergeben.
- Alles entwickeln statt auch fertige Produkte anderer zu übernehmen.
- Keine Recherchen (Basisrecherchen) vor FuE-Arbeiten.
- FuE-Tätigkeiten am falschen Produkt.
- FuE-Tätigkeit mit falschen Zielen (Unkenntnisse über Markt und Technik).
- Geschützte Produkte werden weiterentwickelt.
- FuE-Tätigkeit mit ungenügenden Mitteln.
- Aufwand an Zeit und Kosten zu hoch.
- Weder kurz- noch langfristige FuE-Pläne.

Welche neuen Produkte sollten auf den Markt gebracht werden?

Die Patentliteratur ist in hohem Maße dazu geeignet, Anregungen zu geben, welche neuen Produkte, d.h. noch nicht im eigenen Produktprogramm befindliche Produkte erfolgreich auf den Markt gebracht werden können (Diversifikation).

Durch die folgenden Rechschritte kann dies geschehen:

- Zuerst werden zu einer ersten konkurrierenden Firma in einer Patentdatenbank alle Patente und Patentanmeldungen gesucht (Suche mit Firmennamen=Menge A).
- Dann werden zu der selben konkurrierenden Firma alle Patente und Patentanmeldungen gesucht, die diese Firma auf den technischen Gebieten besitzt, von denen man weiß, daß diese Firma auf diesen Gebieten tätig ist (Suche mit IPC-Klassifikationssymbolen =Menge B).
- Nun wird von der Menge A die Menge B abgezogen (=Menge C). Die Menge C enthält alle von dieser Firma angemeldeten technischen Entwicklungen, die

außerhalb der Gebiete liegen, auf denen erwartungsgemäß diese Firma arbeitet. Es sind damit in der Menge C alle Entwicklungen enthalten, die als Diversifikationen bezeichnet werden.

— Diese Recherche wird nun zu einer Vielzahl in- und ausländischer, konkurrierender Unternehmen durchgeführt. Die Ergebnisse C1, C2, C3, werden addiert und statistisch ausgewertet, um Anregungen für eigene Diversifikationen zu erhalten.

Ingenieure, Chemiker und Unternehmen müssen bestrebt sein, so effektiv wie möglich Produkte und Verfahren weiterzuentwickeln. Eine grundlegende Voraussetzung für hohe Entwicklungsleistungen ist das Beachten folgender Regeln:

- Die betriebsinternen Informationen werden weitgehend berücksichtigt.
- Der neueste externe Stand der Technik, insbesondere der Patentliteratur, wird gekannt.
- Die an Entwicklungen Beteiligten setzen Produktplanung und damit auch die wichtigsten Kreativitätstechniken ein.
- Im Unternehmen herrscht ein optimales „Innovationsklima“.
- Neue technische Ideen werden frühzeitig zu Patenten und Gebrauchsmustern angemeldet.

* Patentanwalt H. B. Cohausz führt mit mehreren Kollegen die Patent- und Rechtsanwaltskanzlei COHAUSZ HASE DAWIDOWICZ & PARTNER in Düsseldorf, München, Berlin, Paris und Nantes. Er ist Lehrbeauftragter an der Ruhr-Universität Bochum und Autor der Bücher „Patente & Muster“, „Info & Recherche“ und „Marken & Namen“, WILA Verlag München.

Autorenverzeichnis

A

Adler, R., Halle	372, 372
Adolphi, P., Greifswald	320
Agar, D., Dortmund	335
Ahrens-Botzong, R., Offenbach	311
Alberti, K., Frankfurt am Main	145
Albrecht, W., Tellow	288, 289, 290
Aldinger, F., Stuttgart	295
Alliger, A., Hamburg-Harburg	74
Alpers, A., Geesthacht	260, 280
Altenhofen, Ludwigshafen	190
Altmann, J., Dresden	261
Anderle, F., München	206
Andreason, S., Göteborg/S	124
Arntz, D., Hanau	343

B

Babel, W., Leipzig	78
Bächlin, W., Karlsruhe	165
Baeyens, J., Heverlee/B	277, 426
Barton, P.I., Cambridge, MA/USA	193
Bartosch, K., München	415
Bathen, D., Dortmund	379
Battke, J., Zittau	100
Bauer, C., Graz/A	221
Baumgartner, M., Frankfurt am Main	145
Beckmann, D., Heiligenstadt	106
Beckmann, M., Clausthal-Zellerfeld	318
Beginn, U., Ulm	254
Behnsen, H., Kassel	325
Behr, A., Dortmund	183
Berben, P.H., Meern/NL	225
Berger, S., Dortmund	437
Bergfort, A., Stuttgart	293
Bergins, C., Dortmund	437
Berndt, H., Berlin-Adlershof	217
Berndt, S., Berlin	208
Berwald, S., Dresden	257, 285
Beste, H., Hanau	276
Betz, C., Stuttgart	90
Beyer, F., Dortmund	292
Bischoff, S., Berlin-Adlershof	185
Blacha, G., Halle	56

Blaser, H.-U., Basel/CH	186
Blauwitz, U., Nordhausen	109
Blecher, D., Kalkar	436
Boger, T., Stuttgart	386
Bohlmann, J.T., Berlin	319
Böhmer, U., Frankfurt am Main	223
Böhringer, I., Bonn	447
Bonkhoff, K., Jülich	214
Bott, R., Karlsruhe	407
Böttger, A., Dresden	162
Boy, M., Graz/A	220, 221, 222
Braun, R., Duisburg	140
Brehm, O., Duisburg	167, 168
Brendler, L., Halle	418
Bringmann, J., Karlsruhe	57
Brodhagen, A., Hannover	151
Brühne, K., Köln	115
Brunner, G., Hamburg-Harburg	302, 349, 362, 363
Brunner, H., Stuttgart	262, 270, 293, 295
Brüschke, H., Neunkirchen	236, 244, 300
Buback, M., Göttingen	346
Bubolz, M., Dortmund	282
Büchele, H., Karlsruhe	124
Buchhammer, H.-M., Dresden	425
Buchholz, K., Braunschweig	388
Buchholz, R., Berlin	319
Buchholz, S., Bochum	181
Budahn, G., Halle	97
Bülow, H., C., Bremen	414
Buß, E., Leipzig	381
Bussmann, P.J.T., Apeldoorn/NL	389
Buttersack, C., Braunschweig	388, 436

C

Caro, J., Berlin-Adlershof	272, 281, 384
Cassel, F., Dresden	257
Chaker, N., Zittau	173
Ciahotný, K., Erlangen	383
Claas, C., Oberhausen	156
Claus, P., Berlin-Adlershof	179
Claußen, M., Clausthal-Zellerfeld	201
Cohausz, H.B., Düsseldorf	450
Cremers, J., Hamburg-Harburg	154
Cuperus, F.P., Wageningen/NL	264

D

Daum, J., Braunschweig	216, 218, 219
de Wilt, H., Aachen	174
Deerberg, G., Oberhausen	141, 149
Deinzer, D., Haag	99
Dierich, A., Braunschweig	210
Dietlen, S., Berlin	138
Dijkstra, W., Meern/NL	225
Dinkelbach, M., Jülich	190
Ditgens, B., Bonn	278
Dittmeyer, R., Erlangen	344, 353
Ditz, R., Darmstadt	338
Doepper, R., Lausanne/CH	341
Dominik, R., Köln	114
Domseiffer, J., Jülich	214
Dost, W., München	443
Dostmann, J., Oberhausen	157
Draxler, J., Graz/A	123
Dubuis, S., Lausanne/CH	341
Dudlik, A., Oberhausen	150

E

Eberle, H.-J., München	206
Eble, A., München	412
Eckl, S., Jülich	110
Eckl, W., Pfinztal	350
Ederer, H., Karlsruhe	351
Ehmer, A., Berlin	62
Ehrfeld, W., Mainz	374, 375
Eigenberger, G., Stuttgart	238, 284, 343, 386
Eilers, L., Aachen	243
Eisenreich, N., Pfinztal	350
Emig, G., Erlangen	181, 212, 342
Erk, P., Ludwigshafen	397
Ertl, G., Berlin	197
Ewert, G., Berlin	52

F

Faber, K., Graz/A	221
Färber, A., Stuttgart	90
Faust, D., Köln	116
Felfer, U., Graz/A	221
Fender, M., Rüsselsheim	120
Fergg, F., Hamburg-Harburg	210
Feron, P.H.M., Apeldoorn/NL	54

Field, R.W., Bath/UK	298
Findeisen, S., Bremen	85
Fischer, G., Hermsdorf	273
Fischer, J., Aachen	224
Fischer, U., Krefeld	404
Fleischhauer, H., Berlin	62
Formanski, V., Duisburg	267
Fornefett, I., Braunschweig	388
Förter-Barth, U., Pfinztal	423
Franke, D., Ludwigshafen	400
Frauhammer, J., Stuttgart	343
Friedel, L., Hamburg-Harburg	152, 153, 154
Frilling, M., Duisburg	140
Frömer, D., Berlin	438
Fuchs, C., München	422
Fuhrmann, B., Halle	106
Funken, K.-H., Köln	114, 115, 116
Furche, T., Jena	120

G

Galla, U., Karlsruhe	57
Gankema, H., Ulm	254
Gärtner, P., Clausthal-Zellerfeld	201
Gaube, J., Darmstadt	180
Gebauer, K., Mainz	269, 375
Geißen, S.-U., Clausthal-Zellerfeld	87, 252
Georgi, G., Berlin-Adlershof	272, 281
Gerl, R., Dortmund	266
Gescheidle, T., Darmstadt	180
Geymüller von, C., Berlin	146
Giesbrecht, H., Ludwigshafen	155
Goertz, W., Aachen	189
Golbig, K., Mainz	374, 375
Górak, A., Essen	193, 339, 340
Görz, J., Freiberg	331
Gösele, W., Ludwigshafen	400, 403
Gottschall, R., Berlin	215
Graf, H., Dortmund	148
Grahn, A., Dresden	365
Grasselli, R.K. München	206
Grodrian, A., Heiligenstadt	109
Groeneweg, J., Jülich	111
Groß, A., Rostock	283
Groß, H.-J., Oberhausen	61, 147, 156, 157,
Grünert, W., Bochum	196
Günder, B., Stuttgart	250
Günther, R., Hamburg-Hamburg	247, 274, 291, 292

H

Haep, S., Duisburg	43, 119
Hahne, E., Heiligenstadt	109
Hahne, J., Braunschweig	89
Hähnlein, M., Braunschweig	216, 217, 299
Hampel, R., Hampel	173
Hapke, J., Hamburg-Harburg	247, 290, 291, 292
Harada, Y., Tokyo/J	308
Harre, K., Mainz	269
Hartmann, T., Hannover	359
Hassan, A., Berlin	62
Haumann, M., Berlin	182
Hausmanns, S., Bonn	259, 298
Haverkamp, V., Mainz	374
Heffels, S., Frankfurt am Main	401
Heiberger, U., Pfinztal	350
Heidekum, A., Aachen	228
Hein, K.R.G., Stuttgart	328
Heinichen, H. Aachen	211
Heinrich, S., Magdeburg	369
Heintz, A., Rostock	283
Heite, M., Dortmund	183
Hellinger, S., Berlin	171
Henschen, P., Berlin	139
Herda, W.R., Werdohl	55
Herden, A., Braunschweig	395, 408
Hermes, M., Köln	115
Herrmann, U., Erlangen	212
Hessel, G., Dresden	149
Hessel, V., Mainz	374, 375
Heubner, U., Werdohl	55
Heuer, C., Basel/CH	382
Heveling, J., Visp/CH	178
Heyer, C., München	422
Hieronimus, H., Berlin	139
Hilke, R., Teltow	288, 289, 290
Hippel, v., L., Hanau	343
Hirschfelder, H., Frankfurt am Main	64
Hirth, T., Pfinztal	350, 360
Hodenus, M., Jülich	190
Hofe, T., Mainz	352
Hofmann, J., Leipzig	113
Hofmann, K., Berlin	208
Hölderich, W.F., Aachen	211, 224, 228
Hömmrich, U., Aachen	385
Hong, H., Marburg	420
Hörmeyer, H., Herne	72
Horn, H., Hohenheim	421

Horn, J., München	355
Horneck, G., Köln	116
Hornung, A., Berlin	197
Hua, Y., Braunschweig	436
Hübner, J., Oberhausen	147, 156, 157
Hülsmann, T., Halle	372
Hünnekes, E., Jülich	214
Hüther, L., Braunschweig	108

I,J

Iimer, H. Leipzig	381
Jacobs, V., Ganderkesee	85
Jansen, A.E., Apeldoorn/NL	54, 246
Jentys, A., Wien/A	205
Jochum, C., Duisburg	143
Joeris, K., Hannover	364
Jörissen, J., Dortmund	266
Joschek, H.-I., Ludwigshafen	65
Jostmann, J., Marl	192

K

Kaa, W., München	99
Kadereith, H., Hamburg-Harburg	292
Kamer, P.C.J., Amsterdam/NL	189
Kaminsky, S., Dortmund	183
Kant, M., Berlin-Adlershof	185
Karau, A., Hanau	276
Karle, G. Braunschweig	83
Kaul, C., Darmstadt	357
Kayser, G., Zittau	100
Keil, B., Geesthaacht	280
Keil, F., Hamburg-Harburg	210
Keinath, S., Ulm	254
Kemmler-Sack, S., Tübingen	198
Kern, T., Dresden	163
Kießlich, O., Berlin	438
Kind, M., Ludwigshafen	400
King, R., Berlin	171
Klaassen, R., Apeldoorn/NL	54, 246
Klaiber, C., Stuttgart	328
Klemm, E., Erlangen	181, 212
Klemt, A., Frankfurt am Main	223
Klotzbücher, H., Clausthal-Zellerfeld	117
Kniep, H., Frankfurt am Main	382
Knirsch, M., München	84

Knoblich, K., Gießen	99
Knözinger, H., München	206
Koch, H., Frankfurt am Main	223
Koch, T., Duisburg	169
Koeckritz, T., Tittau	100
Köhler, G., Jena	120
Kölsch, P., Berlin-Adlershof	272, 281, 384
Koppe, J., Mueheln	55
Krammer, P., Darmstadt	348
Krause, F., Berlin	208
Krause, H., Pfinztal	358, 423
Krause, U., Berlin	136
Krauth, K., Stuttgart	250
Kretschmer, S. Freising	79
Kreul, L.U., Dortmund	193
Krill, H., Frankfurt am Main	64
Krist-Spit, C.E., Apeldoorn/NL	389
Kröber, H., Pfinztal	410
Kröger, M., Braunschweig	216
Kruse, A., Karlsruhe	351
Kühberger, M., München	416
Küksal, A., Erlangen	212
Kula, M.-R., Jülich	190
Kulcke, W., Hamburg-Harburg	302
Kunz, B., Bonn	259, 278
Kuppinger, F., Stuttgart	238

L

Lacmann, R., Braunschweig	395, 408
Lange, R., Halle	372
Langeloh, T., Karlsruhe	407
Langer, G., Dortmund	282
Lauckner, G., Heiligenstadt	109
Laufenberg, G., Bonn	259, 275, 278
Lausch, H., Mueheln	55
Ledjeff-Hey, K., Duisburg	267
Lehmann, D., Dresden	285
Lehnberger, C., Berlin	438
Lenk, W., Dresden	285
Lentmaier, J., Tübingen	198
Lenzing, T., Hamburg-Harburg	152
Lerche, D., Berlin	438
Leschonski, K., Clausthal-Zellerfeld	59
Liers, S., Heverlee/B	426
Liese, T. Bochum	196
Lipnizki, F., Bath/UK	259, 298
Lippert, B.M., Bonn	446

Liu, K., Hamburg-Harburg	362
Loewe, T. Geesthacht	242
Lohmeyer, A., Karlsruhe	165
Lorson, H., Würzburg	316
Lorth, C.M., Berlin	319
Löwe, H., Mainz	374, 375
Lox, E., Hanau	194
Lu, K., Beijing/PRC	420
Lucas, D., Dresden	158
Lücke, B., Berlin-Adlershof	217
Lunkwitz, K., Dresden	257, 285, 425
Lunt-Rieg, I., Hanau	151

M

Mahro, B., Bremen	85
Marcarian, X., Mainz	352
Markert, B., Zittau	100
Martienssen, M., Halle	97
Martin, N., Neunkirchen	300
Mas, C., Karlsruhe	351
Mattos, M., Bremen	413
Maurer, A., Mainz	352
Maus, E., Neunkirchen	244
May, K., Offenbach	311
Mayer, C., Braunschweig	395, 408
Mayer, W.A., München	84
Meckl, S., Ludwigshafen	339
Meier-Haack, J., Dresden	257, 285
Melenk, I., Berlin	52
Melin, T., Aachen	243, 274, 385
Menyes, U., Greifswald	95
Menzel, T., Stuttgart	262
Mersmann, A., München	398, 409, 412, 415, 516, 417, 422
Mestl, G., Berlin	208, 215
Meurer, M., Dortmund	338
Mewes, D., Hannover	151, 242, 248, 260, 287, 368
Meyer-Pittroff, R., München	84, 199
Michelfelder, B., Pfinztal	350
Mieske, A., Teltow	288
Miller, R., Berlin	146
Milow, B., Köln	116
Misch, B., Hamburg-Harburg	349
Mittelstädt, S., Darmstadt	348
Mohr, G., Pfinztal	360
Möhring, D., Halle	125
Möller, M., Ulm	254
Mönnich, I., Berlin-Adlershof	217
Morawsky, V., Braunschweig	210, 216

Mörl, L., Magdeburg	369
Most, E., Heiligenstadt	106
Muckenheim, T., Jülich	110, 111
Muhler, M., Bochum	197
Müller, A.H.E., Mainz	352
Müller, G., Graz/A	222
Müller, M., Dresden	257
Müller, R.A., Leipzig	78
Müller, R.H., Leipzig	78
Müller, S., Leipzig	102
Müller-Plathe, F., Mainz	268
Münch, C., Eschenbach i.d.Opf.	301
Mündlein, H.K., Enschede/NL	213
Münker, B., Berlin	171
Muth, O., Pfinztal	360

N

Nacke, T., Heiligenstadt	109
Naß, R., Saarbrücken	297
Nebel, A., Dresden	425
Nehammer, M., Graz/A	123
Neubrand, W., Stuttgart	238
Neuhäuser, S., Hamburg-Harburg	291
Neumann, D., Clausthal-Zellerfeld	87
Neumann, J., Oberhausen	149
Nicolaou, I., Frankfurt am Main	401
Niebelschütz, H., Berlin	103
Niehaus, M., Pfinztal	358
Niemeyer, B., Geesthacht	74
Niemitz, K.-J., Frankfurt am Main	145
Nitschke, V., Bochum	92
Noack, M., Berlin-Adlershof	272, 281, 384
Nordhoff, S., Bremen	419

O

Ohlmeier, B., Essen	339
Ohlrogge, K., Geesthacht	242, 260, 280, 287
Ondruschka, B., Jena	113
Onyeche, T., Clausthal-Zellerfeld	117
Opitz, D., Duisburg	167, 168
Ortner, J., Köln	116
Otto, S., Teltow	289
Ottosen, L., Lyngby/DK	74
Overmeyer, A., Hamburg-Harburg	363

P

Pahl, A., Hannover	359
Pajonk, G., Dortmund	127
Patel, M., Karlsruhe	60
Patze, U., Würzburg	316
Patzlaff, J., Darmstadt	180
Paul, D., Teltow	260, 288, 289, 290
Paulsen, T., Berlin	52
Paur, H.-R., Karlsruhe	124
Pedall, G., Haag	99
Penschke, A., München	84
Pentinghaus, H., Karlsruhe	323
Peters, H., Magdeburg	93
Peters-Erjawetz, S., Bremen	414
Petzold, G., Dresden	425
Pflanz, K., Wuppertal	295
Piechura, H., Oberhausen	315
Pieper, H.J., Hohenheim	421
Plewinsky, B., Berlin	139
Pohlmann, B., Köln	114, 115
Prasser, H.-M., Dresden	158, 162
Pretzsch, G., Clausthal-Zellerfeld	87
Preuß, A., Hanau	276
Prüße, U., Braunschweig	210, 216
Puhlfürß, P., Hermsdorf	273

R

Rabl, H.-P., München	199
Rauls, M., Ludwigshafen	397
Rautenbach, R., Aachen	385
Redeker, T., Freiberg	133
Reese, D., Düsseldorf	247
Reesink, B.H., Meern/NL	225
Reichelt, T., Stuttgart	328
Reisener, G., Halle	373
Reitzmann, A., Erlangen	181
Remmler, M., Leipzig	102
Renken, A., Lausanne/CH	341
Rennert, B., Halle	373
Rennhack, R., Paderborn	186
Reschetilowski, W., Dresden	223
Reuter, J., Krefeld	404
Richter, T., Mainz	269, 374, 375
Richter-Politz, I., Schkopau	68
Rieker, C., Freising	79
Rieser, T., Dresden	257

Rieß, W., Bayreuth	301
Riewenherm, C., Hannover	248
Rinner, M., Karlsruhe	122
Ripperger, S., Dresden	261, 274, 406
Robertz, M., Neu Isenburg	110, 111
Roes, J., Duisburg	267
Roland, U., Leipzig	102
Roth, U., Greifswald	95
Ruppert, A., Frankfurt am Main	133
Ruppert, K.-A., Hanau	151
Ruß, W., München	84
Rutenbeck, D., Bochum	196

S

Sakuth, M., Marl	192
Salden, A., Stuttgart	386
Sattlegger, M., Köln	116
Sattler, C., Köln	116
Schädler, G., Karlsruhe	165
Schäfer, M., Köln	116
Schäfer, M., Ludwigshafen	403
Schaich, D., Berlin	171
Schecker, J., Hamburg-Harburg	153
Schelper, J., Aachen	174
Schembecker, G., Dortmund	274, 340
Scheper, T., Hannover	359, 364
Schießer, W., Wien/A	205
Schingnitz, M., Freiberg	331
Schläfer, O., Clausthal-Zellerfeld	117
Schließmann, U., Stuttgart	270
Schlögl, R., Berlin	208, 215
Schlünder, E.-U., Karlsruhe	122, 141, 149
Schlüter, S., Oberhausen	141
Schmidt, H., Saarbrücken	297
Schmidt, J., Ludwigshafen	155
Schmidt, K.G., Duisburg	43, 119
Schmidt, M., Magdeburg	136
Schmidt, R., Stuttgart	90
Schmidt, W., Halle	56
Schmidt-Traub, H., Dortmund	148, 338, 379
Schmieder, H., Karlsruhe	57, 351
Schmitt, W., Dresden	149
Schmitz, C., Köln	116
Schmitz, D., Hannover	368
Schneider, C., Dresden	370
Scholz, R., Clausthal-Zellerfeld	318
Schomäcker, R., Berlin	182

Schönbucher, A., Duisburg	133, 140, 167, 168, 169
Schönenberg, R., Rüsselsheim	120
Schories, G., Clausthal-Zellerfeld	87, 252
Schramm, O., Magdeburg	263
Schröder, C., Clausthal-Zellerfeld	117
Schröder, M., Braunschweig	216, 219
Schröder, V., Berlin	138
Schroeder, A., Hohenheim	421
Schubert, H., München	409, 417
Schubert, U.A., München	206
Schuchardt, F., Braunschweig	89
Schulte, M., Darmstadt	338
Schultz, P.G., Berkeley, CA/USA	177
Schulze, S., Darmstadt	160
Schüth, F., Frankfurt am Main	203
Schütze, M., Frankfurt am Main	321
Schwabe, E., Hannover	359
Schwefer, M., Hermsdorf	209
Seidel-Morgenstern, A., Magdeburg	263, 382
Seifert, D., Hermsdorf	273
Seifert, U., Oberhausen	61, 147, 156, 157
Shang, J., Hamm	80
Sievers, M., Clausthal-Zellerfeld	117
Silier, B., Berlin	208
Simon, F., Dresden	257
Sobisch, T., Berlin	103, 438
Sommer, K., Freising	79
Sommer, M., Dortmund	183
Sommer, S., Aachen	385
Spengler, J., München	206
Spies, A., Dortmund	161
Spliethoff, H., Stuttgart	328
Spohn, U., Halle	106
Stahl, W., Karlsruhe	428
Stange, O., Geesthacht	287
Staudt-Bickel, C., Heidelberg	255
Staus, S., Duisburg	169
Steffens, H.-D., Dortmund	127
Steiff, A., Dortmund	161
Steigel, A., Jülich	190
Steinbach, J., Berlin	139
Steiner, R., Erlangen	383
Stickling, J., Paderborn	138, 166, 330
Stöber, H., Heiligenstadt	106
Stockhammer, S., Hanau	276, 390
Stolzheise, I., Brilon-Messinghausen	330
Strathmann, H., Enschede/NL	233
Strauß, K., Dortmund	437
Stroh, N., Stuttgart	295

Strube, J., Dortmund	338
Struppe, H.G., Leipzig	113
Subklew, G., Jülich	214
Suprihatin, S., Clausthal-Zellerfeld	252

T

Tanger, U., Marl	192
Teipel, U., Pfingsttal	358, 410, 423
Ten, P., Bath/UK	298
Thale, S., Stuttgart	238, 284
Thöming, J., Hamburg-Harburg	74
Tiedemann, H., Halle	418
Tolzmann, K., Halle	125
Tomas, J., Magdeburg	93
Toussaint, P., Berlin-Adlershof	272, 281
Treffenfeldt, W., Hanau	276, 390
Tservistas, M., Hannover	359
Tuchlenski, A., Magdeburg	263
Tudyka, S., Stuttgart	295

U, V

Uhlemann, F., Berlin	146
Ulrich, J., Bremen	399, 413, 414, 419
Unger, J., Stuttgart	386
Vaarkamp, M., Meern/NL	225
Vaccaro, A., Braunschweig	210, 216
van Afferden, M., Bochum	92
van der Vaart, R., Apeldoorn/NL	54
Van Gauwbergen, D., Heverlee/B	277
van Huet, A., Duisburg	43, 119
van Leeuwen, P.W.N.M., Amsterdam/NL	189
van Swaaij, W., Enschede/NL	241
Veldsink, J.W., Wageningen/NL	264
Venghaus, T., Hamburg-Harburg	77
Vinek, H., Wien/A	205
Vogel, H., Darmstadt	160, 348, 357, 360
Vogelpohl, A., Clausthal-Zellerfeld	117, 252
Vogt, D., Aachen	189
Voigt, I., Hermsdorf	273
Vollhardt, F., Oberhausen	307
Vorlop, K.-D., Braunschweig	108, 210, 216, 217, 218, 219, 299
Voß, H., Graz/A	220, 221, 222
Vuin, A., Mainz	269

W

Wagenhuber, J., München	344, 353, 355
Wagner, U., Puchheim	99
Walitza, E., Stuttgart	262
Walter, B., Saarbrücken	297
Wark, M., Bremen	196
Webb, L., Jülich	110, 111
Weckenbrock, E., Heiligenstadt	106
Wecker, K., Erlangen	383
Wegner, G., Mainz	269
Wehmeier, G., Frankfurt am Main	145
Weigel, T., Teltow	288, 289, 290
Weiland, P., Braunschweig	83
Weinberg, G., Berlin	208
Weindel, M., Pfinztal	350
Weinspach, P.-M., Oberhausen	141, 150, 161
Weiß, S., Halle	125
Weiß, W., Leipzig	113
Weisweiler, W., Karlsruhe	358
Wenzlaff, A., Geesthacht	287
Werner, H.N., Ginsheim-Gustavsburg	315
Werner, U., Dortmund	282
Werther, J., Hamburg-Harburg	77
Westergom, H., Karlsruhe	60
Westerterp, K.R., Enschede/NL	213
Wille, M., Dortmund	282
Willke, T., Braunschweig	108
Willms, R., Dortmund	124
Wilpert, B., Berlin	146
Winkler, C., Aachen	174
Witte, S., Hamburg-Harburg	291
Witzel, F., Redwitz	202
Wolf, A., Mainz	375

Z

Zander, H.J., Erlangen	344, 353, 355
Zanthoff, H., Bochum	181
Zhu, Q., Karlsruhe	428
Ziegler, G., Bayreuth	301
Zimehl, R., Kiel	424
Zimmer, M., Oberhausen	61, 156
Zipp, G., Ulm	254
Zschau, J., Dresden	162
Zühlke, J., München	206