

# Absorption statt Verbrennung

Verfahrensumstellung erhöht Sicherheit, Umweltschutz und Wirtschaftlichkeit

**Auf dem Betriebsgelände eines Chemiewerks explodierte ein Gasometer, der stickstoffhaltige Abgase zwischengelagerte. Die Druckwelle trennte das Gasometerdach vom Behälter ab und schleuderte es rund einhundert Meter über das Werksgelände. Glück im Unglück: Personen wurden nicht verletzt und außerhalb des Chemiewerks entstand kein Sachschaden, es bestand auch keine Gefahr für die Allgemeinheit. Nach der Explosion konnte die zerstörte Anlage durch Installation eines Kompaktwäschers kurzfristig nach sechs Wochen wieder in Betrieb genommen werden.**

DIPL.-ING. RENIRUS BEIJK UND  
DIPL.-ING. FRIEDO WECH

Nach der Explosion stand zunächst die Analyse der Ausgangssituation im Vordergrund. Die betroffene Anlage dient zur Produktion von tertiären Aminen durch Reaktion von Fettalkohol (ROH) mit Dimethylaminen (DMA) in Anwesenheit eines Katalysators. Als Nebenprodukte entstehen Wasser und Trimethylamine (TMA). Nach der Reaktion wird überschüssiges DMA über einen Verdichter komprimiert, anschließend durch Destillieren regeneriert und wiederverwendet. Der Reaktionsprozess erfolgt chargenweise, wobei die Fettalkohole und der Katalysator unter Stickstoff diskontinuierlich dem Reaktor zugeführt werden, damit eine weitere Reduktion mit Wasserstoff stattfindet. Bei der Produktion entstehen zwei in wechselnder Menge anfallende Abgasströme, die vorwiegend Stickstoff oder Wasserstoff enthalten (verunreinigt durch geringe Mengen von Aminen). Zur Entsorgung werden die Abgase in einem Pufferbehälter zwischengelagert und anschließend verbrannt. Mit der erzeugten Wärme wird Thermalöl erhitzt,

um die Reaktoren zu beheizen. Bei der Konzeption der Anlage im Jahr 1996 wurden als Zwischenlager für die Abgase (sowohl Stickstoff als auch Wasserstoff) zwei Gasometer eingeplant. Der Stickstoff-Gasometer wurde mit einer Gummi-Membrane ausgekleidet, der Wasserstoff-Gasometer war wegen der hohen

Diffusionsrate von  $H_2$  in konventioneller Weise mit einer Wasservorlage ausgeführt. Zum Zeitpunkt der Explosion (Abb. 1) befand sich die Produktionsanlage in einer Reinigungsphase, wobei ein Betriebsstopp von zwei Tagen geplant war. Durch einen Bedienungsfehler wurde dem Reaktor bei erhöhter Temperatur Essigsäure und Wasserstoffperoxid zugegeben, ohne jedoch Wasser mitzuführen. Hierdurch bildete sich explosionsfähige Peressigsäure.

Dieses Gemisch traf, zusammen mit dem Sauerstoff aus dem Reaktor, auf das im Stickstoff-Gasometer vorhandene, mit Spuren von Aminen belastete Abgas. Zusätzlich wurden diesem Gasometer Restwasserstoff, Spuren von Aminen und Kleinmengen an Katalysator eines zweiten Reaktors zugeführt. Zum Zeit-



**Oben: Gasometer mit abgesprengtem Behälterdach**



**Links: Der in die Anlage integrierte Kompaktwäscher**

<sup>1</sup> StuA: Staatliches Umwelt-Amt

<sup>2</sup> LUA: Landes-Umwelt-Amt

punkt der Explosion befanden sich im Stickstoff-Gasometer somit eine Vielzahl von explosionsfähigen Stoffen und Stoffgemischen. Die Explosion erfolgte entweder durch freierwerdende Energie aus chemischem Zerfall oder durch einen Funken geringer Energie (die Mindestzündenergie von Wasserstoff liegt bei nur 0,016 mJ bei 20°C!); Die Druckwelle trennte das Gasometerdach vom Behälter ab und schleuderte es rund ein-

hundert Meter über das Werksgelände. Der Behälter zeigte zudem Ausbeulungen im Bereich der Behälterbodens, die Bodenverankerungsschrauben waren abgerissen. Die Membrane im Inneren war durch Brandeinwirkung zerstört und größtenteils verbrannt.

Nach der novellierten Störfallverordnung hatte der Betreiber die zuständigen Behörden über den Vorfall, der die Kriterien des Anhangs VI Teil 1 erfüllte, unverzüglich zu informieren.

Es erfolgte eine Untersuchung durch ein behördlich anerkanntes Institut zur Klärung der Ursache und zur Rekonstruktion des Herganges der Explosion. Als Ergebnis wurden gemeinsam mit den Behörden (StuA<sup>1</sup>, LUA<sup>2</sup>), dem RWTÜV und der Versicherung die folgenden Änderungen im Produktionsprozess vereinbart:

- kein Einsatz von Wasserstoffperoxid zur Reaktorreinigung (Gefahr der Bildung von Peressigsäure).
- Änderungen in der Prozesssteuerung (um das Entstehen anderer kritischer Gasgemische zu unterbinden).
- Änderung der Verfahrenstechnik bei der Behandlung des Abgases (kontinuierliche Reinigung der stickstoffhaltigen Gase in einem Gaswäscher anstelle der Zwischenlagerung im Gasometer mit anschließender Verbrennung).

Als Voraussetzung für die Änderung der Verfahrenstechnik (hier: Gaswäscher) verordnete die Behörde, dass dadurch keine Erhöhung der Geruchsemission im Umfeld der Anlage auftreten darf. Grundlage der Immissions-Prognose waren die Messergebnisse, die an der betreffenden Anlage bei der Inbetriebnahme im Jahre 1996 durchgeführt wurden. Hinzu kam die olfaktometrische Untersuchung von Proben des Abgasstromes, dessen Reinigung durch den neu geplanten Wäscher vorgesehen ist. Die Entnahme der betreffenden Proben erfolgte direkt nach dem Vorfall an der gemeinsamen Entlüftungsleitung.

Die positiven Ergebnisse der Prognose für die Geruchsimmissionsberechnung wurden bei der StuA vorgelegt und die vorgesehenen Änderungen der Anlage dargelegt. Innerhalb von nur neun Tagen wurde der Bescheid „Die Änderung bedarf keiner Immissionsschutzrechli-

**Tabelle 1: Kosten-/Leistungsvergleich Gasometer und Kompaktwäscher**

	<b>Gasometer</b>	<b>Kompaktwäscher</b>
Lieferzeit	10 Wochen	4 Wochen
Sicherheitsaspekte	100 m <sup>3</sup> Gas (in der Anlage vorhanden) chargenweiser Betrieb	max. 1 m <sup>3</sup> kontinuierlicher Betrieb
Investitionskosten	220 000 DM	75 000 DM
Abwasser	entfällt	ca. 1,5 m <sup>3</sup> /a
Energie	entfällt	1,1 KW/h
Wartungskosten	ca. 8000 DM/a (Inspektion der Membran)	entfällt

chen Genehmigung“ erteilt und es konnte mit der Auslegung des Abgaswäschers begonnen werden.

**Auslegung des Kompaktwäschers**

Der Gaswäscher wurde für die Absorption von Aminen (wie z.B. DMA) aus einem stickstoffhaltigen Abgas ausgelegt. Amine lassen sich in Wasser gut absorbieren, allerdings ist ihre Löslichkeit gering. Sie besitzen durch ihr freies Elektronenpaar (wie Ammoniak) basischen Charakter und reagieren mit Säuren zu den entsprechenden Ammoniumsalzen. Deswegen wurde als Absorptionsmedium zehnpromzentige Schwefelsäure gewählt. Zur Reinigung auf die erforderlichen Reingaswerte sind etwa sieben theoretische Trennstufen erforderlich, realisiert in einer Füllkörperkolonne.

Weg des Gases durch die Anlage

Das Rohgas wird am unteren Ende der Kolonne in die Anlage geleitet. Von dort gelangt es in die Füllkörperschüttung, wo es einen intensiven Kontakt zur durch die Füllkörper nach unten ablaufenden Flüssigkeit hat. Dabei kühlt das aufsteigende Gas ab und sättigt sich mit Wasserdampf. Gleichzeitig absorbiert die Flüssigkeit die im Rohgas vorhandenen Amine.

Das Gas strömt dann aus der Füllkörperschüttung aus, wird an der Verteildüse für die Flüssigkeit vorbeigeleitet und gelangt in einen Demister. Dort werden mitgerissene Tröpfchen vom Gas getrennt und nach unten abgeleitet. Das Gas tritt als Reingas am oberen Ende der Kolonne aus der Anlage aus.

Weg der Prozessflüssigkeiten

Aus dem Sumpf wird mit Hilfe einer Pumpe das Prozessmedium über eine Verteildüse vom oberen Ende her in die Füllkörperkolonne gesprüht. Beim Abwärtsrieseln hat das Prozessmedium intensiven Kontakt zum durch die Kolonne aufwärts strömenden Gas. Aus dem Gas werden Amine (z.B. DMA) aufgenommen. Durch das Öffnen eines Ventils kann die Prozessflüssigkeit mit den gebundenen Aminen ausgetragen werden. Vom unteren Ende der Füllkörperschüttung tropft die Flüssigkeit in den Sumpf zurück. Durch die Reaktion der Amine mit der Schwefelsäure wird Säure verbraucht; über den Sumpf kann Frischwasser und Schwefelsäure zugeführt werden. In jedem Fall ist auf Wärmeentwicklung zu achten und die Zufuhr entsprechend langsam durchzuführen. Da die eingetragene Aminmenge gering ist, reicht es aus, den pH-Wert in der Vorlage durch Probenahme zu überwachen und bei Bedarf Säure nachzufüllen bzw. den Inhalt der Vorlage komplett zu tauschen.

Fazit: Die Tabelle 1 zeigt einen Vergleich von Kompaktwäscher und Gasometer unter den beiden Aspekten der Sicherheit und der Wirtschaftlichkeit. Für den Betreiber hat die Betriebssicherheit denselben Stellenwert wie die Wirtschaftlichkeit. Durch die Verwendung eines Kompaktwäschers und dessen Integration in die bestehende Anlage ist eine Lösung des Problems gelungen, mit der alle Beteiligten zufrieden sind und die zudem noch eine sehr schnelle Wiederinbetriebnahme ermöglichte.

Weitere Informationen zu diesem Beitrag erhalten Sie über die Kennziffer **323**

**www.Process.de**  
**www.Process.de**  
**www.Process.de**  
**www.Process.de**

Ihr Partner im Internet!  
 Ihre Verstärkung im e-commerce!  
 macht Ihre Homepage bekannt!  
 stellt Sie im WorldWideWeb dar!

preiswert und unkompliziert: **Banner Hyperlinks News-Line Firmenverzeichnis ...**

Telefon: (09 31) 418-2684

E-Mail: [Process@vogel-medien.de](mailto:Process@vogel-medien.de)