



INEOS Paraform
GmbH & Co. KG mit Sitz in Mainz

LAYMAN REPORT



**Neuartige
Abluftreinigungsanlage
für den
Granulformbetrieb zur
Emissions- und
Geruchsverminderung**

**Paraformaldehyd-
Betrieb**

Paraformaldehyd, Abluft



Sprühturm Wäscher Plasma Katalytische Oxidation

gereinigte Abluft



11 ENV /DE/1073



Inhaltsverzeichnis

Einleitung

Schadstoffe aus dem Paraformaldehyd- Betrieb

Zusammenfassung der Untersuchungen

Beschreibung des nichtthermischen Plasmaverfahrens

Beschreibung der katalytischen Nachverbrennung

Darstellung des Kombinationsverfahrens

Analytische Methoden zur Abgasuntersuchung

Ergebnisse

Bewertung des Projektes

Auszeichnungen

Danksagung

Einleitung

INEOS Paraform GmbH & Co KG ist Hersteller von Formaldehyd sowie daraus abgeleiteten Derivaten wie Paraformaldehyd (Handelsname „Granuform“), Hexamethylentetramin und Dimethoxymethan. Für diese Derivate ist INEOS Paraform GmbH & Co KG der einzige deutsche Hersteller und liefert diese Stoffe in viele Länder Europas und in andere Kontinente. Von besonderer Bedeutung ist die Produktion von Paraformaldehyd, das ein wichtiger und unverzichtbarer Baustein zur Herstellung vieler weiterer Stoffe und Produkte darstellt.

Bei der Produktion wird Abluft erzeugt, die Formaldehyd, Methanol, Ammoniak sowie Geruchstoffe enthält. Im Rahmen der technischen Entwicklung, zuletzt durch die Novellierung der „Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft“ („TA-Luft“) wurden die Emissionsgrenzwerte für diese Stoffe ganz erheblich abgesenkt. Der aus dem Trocknungsprozess resultierende, mit 45000 m³/Stunde sehr große Abluftstrom, enthält nur geringe Spuren dieser Inhaltsstoffe, so dass deren weitere Reduktion durch eine Verbrennung nur mit erheblichem zusätzlichem Energieeinsatz möglich gewesen wäre.

Ziel war es daher, ein Verfahren zu entwickeln, dass die Emissionsreduktion mit optimiertem Erdgasbedarf und damit minimiertem CO₂-Ausstoß erreicht und einen Beitrag zum Schutz des Klimas leistet. Diese Forderung ging einher mit dem Anspruch an die Wirtschaftlichkeit.

Verschiedene Vorversuche wurden durchgeführt und Verfahren geprüft, bis der Weg zu der plasma-gestützten Abluftbehandlung in Kombination mit einer katalytischen Oxidation beschritten wurde.

Mit Unterstützung der Firmen Relox und Rafflenbeul sowie der Universität Stettin in Polen wurde das Verfahren entwickelt, das bei vergleichsweise niedriger Temperatur und geringem Brennstoffbedarf das gewünschte Resultat liefert. Dieses Verfahren bietet eine neuartige Lösung, um die schadstoffbelastete Abluft sowie geruchsintensive Nebenprodukte zu beseitigen, ohne dass dabei nennenswerte Mengen an klimaschädlichen Stoffen wie Stickoxide oder Ozon erzeugt werden.

Mit Unterstützung des Umweltministeriums des Landes Rheinland-Pfalz wurde zur Realisierung dieses Projektes ein Förderantrag bei der Europäischen Union gestellt. Die Europäische Kommission erkannte in dem Vorhaben den innovativen Charakter zur Förderung des industriellen Umweltschutzes in Europa an. Sie traf die Entscheidung, dieses Verfahren im Rahmen des LIFE+-Programms finanziell zu fördern.

Der vorliegende Bericht soll die Öffentlichkeit und die Fachwelt über die Ergebnisse und Erfahrungen bei der Entwicklung und Anwendung dieses neuartigen Verfahrens informieren und somit Unternehmen und Industrien für den Einsatz dieser Technologie interessieren.

Schadstoffe aus dem Paraformaldehyd-Betrieb

In der Produktionsanlage zur Herstellung von Paraformaldehyd wird wässrige Formaldehyd-Lösung auf ca. 88 % aufkonzentriert und in einem Sprühtrocknungs-Prozess zu festem Paraformaldehyd verarbeitet. Hierbei werden die Wasserbestandteile der versprühten Flüssigkeit in den Trocknungsluftstrom von ca. 45000 m³/h übertragen. In diesem Luftstrom sind nach der Trocknung Formaldehyd und Methanol vorhanden und müssen aus Immissionsschutzgründen entfernt werden.

In einem ersten Schritt wird der Trocknungsluftstrom durch Waschkolonnen gereinigt, indem ammoniakhaltiges Wasser zugesetzt wird und mit Formaldehyd reagiert. Hierdurch wird nicht nur eine Reduzierung der Emission erreicht sondern auch die stoffliche Nutzung der Inhaltsstoffe gewährleistet. Die Auswaschung des Methanols erreicht in diesem Konzept nur einen endlichen Wirkungsgrad und ist nicht vollständig. Ein weiterer Einfluss dieses Verfahrens ist die Bildung von aminischen Nebenprodukten, die teilweise bei sehr geringen Konzentrationen durch ihren Geruch wahrnehmbar sind, ohne dass sie damit eine Gefahrenquelle darstellen. Diese Nebenprodukte können bei der vor dem Projekt abgebildeten Verfahrensführung nicht durch den Abluftwaschvorgang abgefangen werden.

Mit der Novelle der TA Luft wurden die Anforderungen an die Emissionsbegrenzung von Formaldehyd, Methanol und Ammoniak deutlich verschärft. Das bis zu diesem Zeitpunkt abgebildete Verfahren geriet in diesem Zusammenhang an seine Leistungsgrenze.



Abb.1 Paraformaldehyd Betrieb

Zusammenfassung der Untersuchungen

Die emittierten Schadstoffe Methanol, Ammoniak, Formaldehyd und die geruchsintensiven Nebenprodukte sind in geringen Konzentrationen in sehr großen wasserdampfgesättigten Abluftmengen enthalten. Das Verfahren, das zur Abluftreinigung eingesetzt werden soll, muss folgende Kriterien erfüllen.

- keine weitere Ablufferzeugung
- keine oder nur sehr geringe Sekundäremissionen
- möglichst niedrige Anschaffungs- und Betriebskosten
- möglichst geringer Energieverbrauch und dadurch möglichst niedrige CO₂-Emission
- Ferner müssen die sicherheitstechnischen Anforderungen, die im Paraformaldehyd-Betrieb einzuhalten sind, erfüllt werden.
- Die Verfügbarkeit der Anlage sollte über 90 % liegen.

Nach umfangreichen Literaturrecherchen und Besichtigung von Anlagen in anderen Unternehmen wurden folgende Varianten geprüft:

- Wiederverwendung der Abluft
- Einsparung von Abluft durch Prozessänderungen

- Optimierung der vorhandenen Wäscher
- Erweiterung der Wäscherprozesse für die Abluft unter Nutzung unterschiedlicher Hilfschemikalien
- Absorption an Aktivkohle oder Zeolithe
- Kondensation durch Abkühlung der Ablüfte
- Behandlung mit ultraviolettem Licht
- Einwirkung ionisierend wirkender Strahlung
- Katalytische Abluftverbrennung allein
- Nichtthermisches Plasmaverfahren allein
- Nichtthermisches Plasmaverfahren mit katalytischer Nachreinigung

Die größere Anzahl der vorgenannten Verfahren war aufgrund der Rahmenbedingungen für die Umsetzung im Paraformaldehyd-Betrieb nicht realisierbar, da Emissionsreduzierungen nicht sicher eingehalten werden konnten oder die wirtschaftliche Auswirkung auf das Unternehmen nicht tragbar gewesen wäre. Somit fiel die Entscheidung auf die Nutzung eines nichtthermischen Plasmaverfahrens in Kombination mit einer katalytischen Nachreinigung bei niedriger Temperatur, hoher Wärmerückgewinnung und somit geringem Primärenergieverbrauch.

Beschreibung des nichtthermischen Plasmaverfahrens

Unter dem Begriff „nichtthermisches Plasmaverfahren“ verbirgt sich die Anregung der Luftmoleküle mittels des elektrischen Stroms. Dabei werden Sauerstoff, Stickstoff- und Wassermoleküle in einen Zustand hoher Anregung versetzt, was sich mit dem Zustand bei sehr hohen Temperaturen vergleichen lässt. Hieraus ist der Begriff Plasma abgeleitet. Dieser Zustand versetzt die einzelnen angeregten Atome in eine erhöhte Reaktionsbereitschaft, die bei Kontakt mit dem schadstoffbelastetem Luftstrom genutzt werden kann.

Die Erzeugung dieser angeregten Moleküle geschieht in einem starken elektrischen Wechselfeld, wobei die Elektronen durch andauernde Wechselspannung zwischen zwei Elektroden erzeugt werden. Der Aufbau eines „Plasmamoduls“ besteht aus einer Anzahl von Metallplattenelektroden, zwischen denen als elektrische Barriere Keramikplatten installiert sind. Die zu ionisierende Luft wird zwischen den Spalten dieser Anordnung hindurch geleitet. An den Metallplatten liegt eine hochfrequente Wechselspannung mit bis zu 12000 Volt und einer Wechselfrequenz bis zu 8000 Hertz an.

Die Wirksamkeit der Plasmamethode zur Beseitigung der Schadstoffe des Paraformaldehyd- Betriebes wurde von der Westpommerschen Technischen Universität Stettin/Polen Fakultät für Elektrotechnik unter Leitung von Herrn Dr. Marcin Holub eingehend untersucht.



Abb.2 Laborversuche mit Dr. Holub/ Labor Fa. Rafflenbeul Anlagenbau GmbH

In der Bewertung der Abbaufähigkeit der Schadstoffe aus dem Abluftstrom kann eine Reihenfolge nach der Effizienz und Abbaurrate erstellt werden. Danach ist Ammoniak bei niedrigen Eingangskonzentrationen unter 50 mg/m^3 und bei Verwendung hoher Energiedichten zufriedenstellend abbaubar. Bei höheren Eingangskonzentrationen und niedrigeren Energiedichten sinkt die Abbaurrate jedoch deutlich. Mit dem nichtthermischen Plasmaverfahren allein ist deshalb eine Behandlung des Ammoniaks in der Abluft nicht möglich, da besonders bei instationären Zuständen wie das An- und Abfahren der Anlage erhöhte Ammoniakwerte in der Abluft enthalten sein können.

Die Oxidation von Methanol gelingt mit dem nichtthermischen Plasmaverfahren deutlich günstiger, jedoch nicht in einem Umfang, dass auf eine katalytische Nachoxidation verzichtet werden kann.

Die Oxidation von Formaldehyd gelingt mit sehr guten Abbauraten. Falls nur Formaldehyd in geringen Konzentrationen vorliegen würde, könnte das nichtthermische Plasmaverfahren für sich alleine bereits ausreichend sein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das nichtthermische Plasmaverfahren einen deutlichen Beitrag in der Oxidation der Schadstoffe leistet. Gleichwohl konnte festgestellt werden, dass die Kombination des nichtthermischen Plasmaverfahrens mit dem katalytischen Oxidationsverfahren einen besseren Abbau der Schadstoffe bietet.

Der positive Zusatzeinfluss, dass auch die in sehr geringen Konzentrationen vorliegenden Geruchsstoffe abgebaut werden konnten, wurde während der Versuche erfolgreich nachgewiesen.

Weitere Einzelheiten zur Plasmatechnologie sind in der neuen VDI-Richtlinie 2441: 2014-13 beschrieben.

Beschreibung der katalytischen Nachbehandlung

Die ersten Versuche zur katalytischen Behandlung der Abluft fanden im Labor der Firma Rafflenbeul Anlagenbau GmbH statt. Es wurden Luftströme mit definierten Mengen an Ammoniak oder Methanol beladen, erhitzt und über eine Katalysator-Oberfläche geleitet. In den Versuchen wurden die Luftgeschwindigkeit, die Temperatur des Katalysators und die Beladung der Luft mit den vorgenannten Stoffen variiert.

Als Katalysator wurde zunächst ein Nickel-Kupfer-Pellet-Katalysator getestet. Im Temperaturbereich von 230-250 °C wurden gute Abbauraten erzielt. Bei Beladung der Luft mit Stoffmengen über 1 % wurde ein Temperaturanstieg bedingt durch die exotherm verlaufende Oxidation festgestellt.



Abb.3 Laboranlage der Fa. Rafflenbeul Ing.

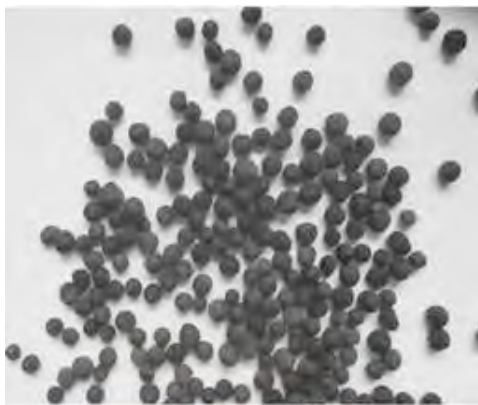


Abb.4 Versuchsanlage am Paraformbetrieb

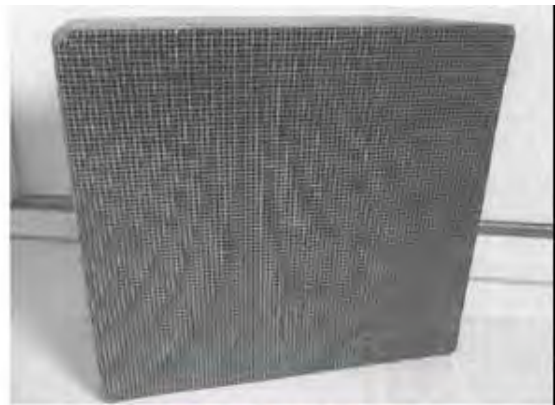
Die Ergebnisse der Laborversuche führten schließlich zum Bau einer Versuchsanlage im Seitenstrom zum Paraformaldehyd-Betrieb. Somit konnten die im Labor ermittelten Ergebnisse an der Produktionsanlage validiert werden. Neben den Abbauraten der Schadstoffe wurden dabei auch die Verschmutzung und der Abrieb am Katalysator bewertet und in die Auslegung der Großanlage einbezogen.

Falls Paraformaldehydstaub auf die Katalysatoroberfläche gelangt, ist die Bildung von Ruß anzunehmen, der die Oberfläche belegt und damit katalytisch unwirksam macht. Es ist die Aufgabe der Plasmaanlage, diese Rückstände auf dem Katalysator zu oxidieren und damit die Katalysatoroberfläche sauber und reaktiv zu halten. Die Untersuchungen mit der Pilotanlage belegten jedoch, dass der Nickel-Kupfer-Pelletkatalysator Abrieb hat und über längere Betriebszeiten nicht stabil genug ist. Als Alternative wurde ein Wabenkatalysator gefunden, der mit Platin beschichtet ist.

Diese Art des Katalysators erfordert eine andere Konstruktion der Abluftreinigungsanlage, die den Vorteil einer hohen Wärmerückgewinnung hat. Das reduziert die Energiekosten und verringert die CO₂-Emission der Anlage. Die mechanische Stabilität des Wabenkatalysators, sein niedriger Strömungswiderstand und die höhere Wärmerückgewinnung führten letztlich zu der Entscheidung, diesen Katalysatortyp zu verwenden, obwohl eine etwas höhere Prozesstemperatur erforderlich ist, um die katalytische Aktivität des Platins zu aktivieren.



Pelletkatalysator



Wabenkatalysator

Abb.5 Katalysatoren

Die Wärmerückgewinnung wird erreicht durch den Einbau einer Keramikfüllung, die zunächst erhitzt wird durch die aus der Apparatur abströmende heiße Abluft. Dann, nach Umkehrung der Strömungsrichtung, wird die kalte einströmende Luft über die heiße Keramikmasse geleitet, so dass sich diese Luft erwärmt. Auf diese Weise kann ein Wärmerückgewinnungsgrad von über 90 % erreicht werden. Nur der übrige Wärmeverlust muss durch die Heizung mit dem Erdgasbrenner ersetzt werden.

Ein ununterbrochener Betrieb der Anlage erfordert drei identische Kammern, in denen sich die katalytische Oxidation und die Wärmerückgewinnung abspielen. Die Berechnungen ergaben, dass insgesamt 30 Tonnen Keramikmasse erforderlich sind, um eine optimale Wärmerückgewinnung inklusive Wärmeaufnahme und -abgabe zu erreichen. Mit einer solchen Apparatur können die Anforderungen an eine hohe Wärmerückgewinnung und entsprechend niedrigem Energieverbrauch realisiert werden.

Darstellung des Kombinationsverfahrens

Optimale Abbauraten der Schadstoffe erhält man aus der Kombination aus nichtthermischem Plasmaverfahren und katalytischer Nachbehandlung der Abluft. Die Realisierung der industriellen Anlage zur Behandlung des gesamten Abluftstromes von bis zu 45000 m³/Stunde ist in der Abbildung schematisch dargestellt.

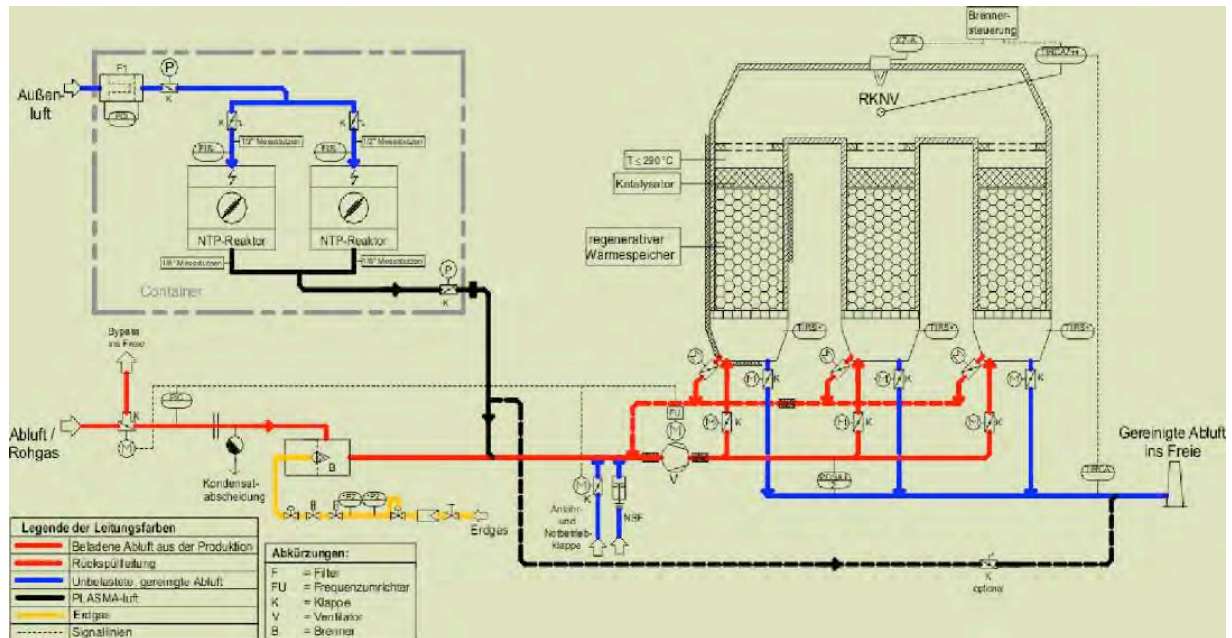


Abb.6 Prozessfließbild der kombinierten Plasma- und regenerativen katalytischen Behandlungsanlagen

Im Plasma-Anlagenteil wird die aktivierte Luft zur Abluft des Betriebes geführt und in den Katalysator teil der Anlage geleitet. Die drei Reaktionskammern der katalytischen Behandlungsanlage dienen dazu, die gesamte anfallende Abluft des Betriebes so durch die Apparatur zu führen, dass die Schadstoffe abgebaut werden und eine optimale Wärmerückgewinnung gewährleistet ist.

Die Keramikmasse in einer Kammer wird durch die abströmende heiße Luft aufgeheizt, während sich die Luft dabei abkühlt. Gleichzeitig erwärmt die vorher aufgeheizte Kammer die einströmende Luft. Im raschen Wechsel wird zwischen den Kammern umgeschaltet und damit die Strömungsrichtung der Gase geändert was mittels luftdruckbetriebener Tellerventile geschieht. Die noch verbleibende restliche Aufheizung des Gases erfolgt mittels eines Erdgasbrenners.

Neben der Errichtung der Stromversorgung in Form eines 20000 Volt-Transformators und Erweiterung der Niederspannungsverteilung erfolgte die Verlegung einer Erdgasleitung zur Abluftreinigungsanlage sowie Schaffung eines Fundamentes für Anlage und Kamin.

Geliefert wurde die Abluftreinigungsanlage von den Firmen Rafflenbeul Anlagenbau GmbH für den Plasma-Anlagenteil und der Firma Relox GmbH für die katalytische regenerative Abluftbehandlung.



Abb.7 Abluftreinigungsanlage mit Prozessleitwarte und Einhausung der Plasmaanlage sowie Ventilatorstation

Analytische Methoden zur Abluftuntersuchung

Die Schadstoffmessungen erfolgen nach entsprechend genormten Methoden der Probeentnahme und Analytik.

Die vorhandenen gasförmigen Schadstoffe werden in drei hintereinander geschalteten Waschflaschen aus der Luft ausgewaschen und in die Wasserphase überführt. Anschließend erfolgt die Messung der Schadstoffkonzentration. Dabei sollen sich die Schadstoffe vollständig in den ersten beiden Waschflaschen befinden. Somit ist die dritte Waschflasche der Beweis, dass alle Schadstoffe in das Wasser überführt wurden.

Die wässrige Lösung aus den ersten beiden Flaschen werden vereinigt und der



Titrationbestimmung von Ammoniak



Waschflaschenapparatur mit Messgaspumpe

Abb.8 Probeentnahme und analytische Bestimmung

Schadstoffgehalt mit folgenden Analysenmethoden bestimmt:

- Bestimmung von Formaldehyd mittels eines photometrischen Verfahrens
- Bestimmung von Ammoniak mittels Titration mit Säure
- Bestimmung von Methanol mittels einer gaschromatografischen Bestimmung

Die Untersuchung auf Stickoxide erfolgt mit geeichten Messgeräten direkt im Abluftstrom analog der Messungen an Heizungsanlagen in privaten Haushalten.

Die Untersuchung auf die Anwesenheit von Ozon erfolgt mittels standardisiertem Verfahren mit Teststäbchen.

Geruchsstoffe werden durch eine standardisierte olfaktometrische Bestimmung ermittelt. Unter definierten Bedingungen geben verschiedene Personen (Probanden) eine Beurteilung der Geruchsfeststellung von Proben im Vergleich zu definierten Proben ab.

Ergebnisse

Formaldehyd wird sehr gut in der Abluftbehandlungsanlage abgebaut. Geringe Mengen an Methanol sind noch nachweisbar. Der Oxidationsgrad liegt bei etwa 90%.

Ammoniak wird zunächst durch die Prozesseinstellung in den Waschkolonnen optimiert. Nach der oxidativen Abluftreinigung liegen die Messwerte deutlich unterhalb des gesetzlichen Grenzwertes von 30 mg/m³.

Die Einhaltung der Grenzwerte der TA Luft für die Stoffe Formaldehyd, Methanol und Ammoniak ist erreicht und teilweise deutlich unterschritten.

Die Energieeffizienz der Anlage errechnet sich aus der Zunahme des Energieinhaltes der Abluft vor der Abluftreinigungsanlage dargestellt über eine mittlere Temperatur von 27 °C und dem Energieinhalt nach der Abluftreinigungsanlage dargestellt über eine mittlere Temperatur von 66 °C. Die Temperaturdifferenz von 39 °C entspricht dem Anteil, der nicht rückgewinnbar ist. Im Katalysatorbereich wird eine mittlere Temperatur von 291 °C ermittelt. Aus diesen Daten errechnet sich ein Wärmerückgewinnungsgrad von 91 %. Nur 9 % der eingesetzten Wärmemenge gehen verloren und müssen durch die Erdgasheizung ersetzt werden.

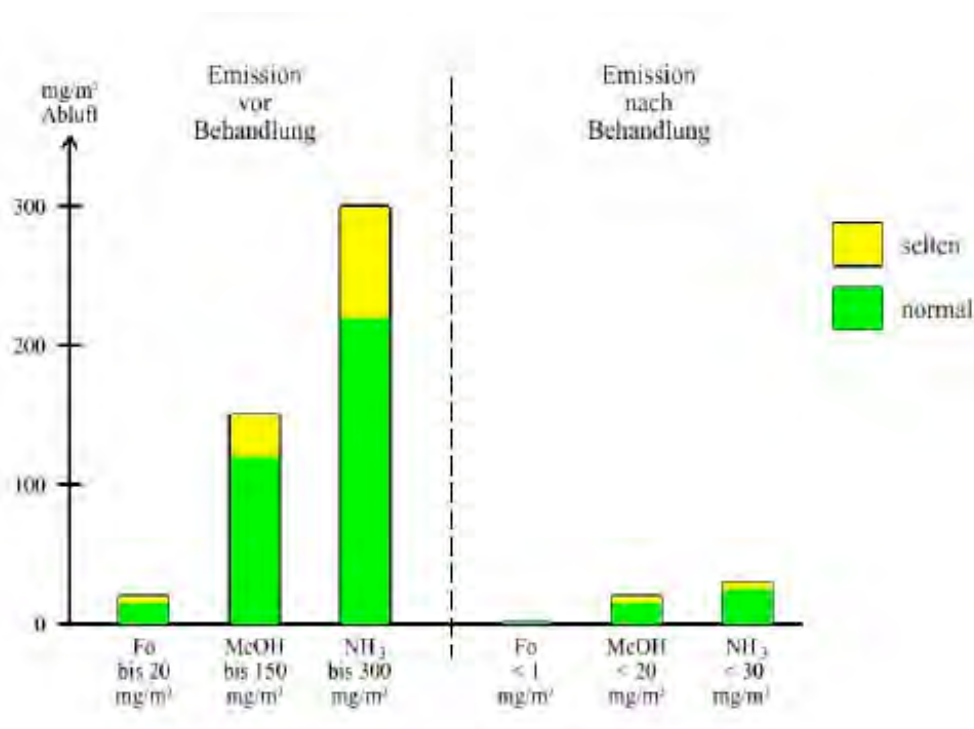


Abb.9 Ergebnisse der Abgasbehandlung

Bewertung des Projektes

Durch die Zusammenführung von unterschiedlichen Techniken ist ein neuer Standard für die Emissionsbegrenzung der Anlagen zur Herstellung von Paraformaldehyd entstanden.

Es ist anzunehmen, dass sich für diese Technologie langfristig weitere Anwendungsfelder erschließen werden.

Die Umsetzung gelang unter Einhaltung des finanziellen Rahmens und innerhalb der vorgesehenen Zeit. Die sehr guten analytischen Ergebnisse dieses Prototyps einer neuen Technologie rechtfertigen die Förderung durch die Europäische Union im Rahmen ihres LIFE+-Programmes.

INEOS Paraform hat durch die Investition in eine derartige Prototypanlage ein erhebliches finanzielles Risiko auf sich genommen. Durch das Vertrauen in die Mitarbeiter des Unternehmens sowie in die mitwirkenden Zulieferer und nicht zuletzt auch durch die wissenschaftliche Forschung auf europäischer Ebene, hier durch die Universität Stettin in Polen, war letztlich dieses überragende Ergebnis möglich geworden.

Auszeichnungen

Ökoprofit Initiative der Stadt Mainz

Die Stadt Mainz zeichnete im Jahr 2014 die INEOS Paraform GmbH & Co KG mit einer Urkunde für ihr Engagement für den Umweltschutz im Rahmen ihrer Ökoprofit Initiative aus.



Auszeichnung Stadt Mainz



Umweltpreis des Landes Rheinland- Pfalz 2014

Abb.10 Auszeichnungen

Auf Grund der Einzigartigkeit der Anlage in Europa und ihrer Vorbildfunktion für andere Betriebe verlieh das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten des Landes Rheinland-Pfalz in Person von Frau Ulrike Höfken der INEOS Paraform GmbH & Co KG den Umweltpreis des Landes Rheinland-Pfalz für das Projekt „Innovative Abluftreinigungsanlage des Paraformaldehyd-Betriebes“.

Danksagung

Der Dank gilt allen Beteiligten, die an der Verwirklichung des Abluftreinigungsprojektes des Paraformaldehyd-Betriebes mit der Unterstützung der EU im Rahmen des LIFE+-Programmes zur Förderung von Umweltverbesserungsmaßnahmen mitgewirkt haben. Hierzu gehören die Mainzer Genehmigungsbehörden, die Zulieferfirmen, die Mitarbeiter des wissenschaftlichen Institutes der Universität Stettin/Polen, die Damen und Herren der Europäischen Kommission sowie vom Monitoring Team der Astrale GEIE-Particip GmbH. Ohne diese Unterstützung wäre die Realisierung dieses Umweltvorhabens kaum möglich gewesen.

Das Projekt wurde unter folgendem Titel geführt:

„EU-LIFE+ Umweltprojekt Nr.11/DE/1073,

Förderdauer 01. 07. 2012 bis 31. 03. 2015“.

Die Fördersumme beträgt 25 % der Gesamtkosten.

Projekt-Webseite: www.granuform-projekt.de

Film in Youtube zur Einweihung der Abluftreinigungsanlage durch
Wirtschaftsministerin RLP Eveline Lemke: www.youtube.com/watch?v=1C4Z4XRXiic



INEOS Paraform GmbH & Co. KG

Hauptstrasse 30 - 55120 Mainz

Ansprechpartner: Dipl.-Ing. Ralf Timimi

Telefon: 06131 621 - 118

E-Mail: ralf.timimi@ineos.com

Hinweis:

Weitere Informationen unter
www.granuform-projekt.de