

Dipl.-Ing. Oliver Diers

Preussag Wasser und Rohrtechnik GmbH

Essen

## **Die industrielle Anwendung der Gaspermeation zur Abtrennung organischer Dämpfe aus Abluftströmen in Kombination mit anderen Verfahren**

*Membranverfahren zur Abtrennung organischer Dämpfe haben sich im Bereich der petrochemischen Industrie zur Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere im Bereich der Benzindämpferückgewinnung, etabliert. Individuelle Aufgabenstellungen aufgrund von Behördenauflagen oder Sicherheitsvorschriften erfordern die Kombination der Gaspermeation mit anderen Verfahrensschritten. Dadurch wird es häufig notwendig die Parameter der Membrantrennstufe und damit die Konditionierung des Gasstromes während des Anlagenbetriebes gezielt zu verändern.*

### ***1 Einleitung in den Stoff***

Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) können zu erheblichen Gesundheitsrisiken führen. Außerdem sind sie als Vorläufersubstanzen für Ozon bekannt und somit auch verantwortlich für die Bildung von Sommersmog. Zum Schutz des Menschen und seiner Umwelt sind daher Maßnahmen zu treffen, die geeignet sind, die Emissionen auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

Ein großes Minderungspotential liegt dabei im Mineralölsektor und der chemischen Industrie. Insbesondere die Lagerung und Verteilung der Produkte verursacht die Freisetzung großer Mengen organischer Dämpfe, die meist mit Luft vermischt sind. Typisch für die Dämpfe von Vergaserkraftstoffen ist dabei der sehr hohe Anteil der organischen Komponenten. Durch geeignete Einrichtungen muß die Entstehung der Dämpfe so weit wie möglich verhindert werden, und überschüssige Dämpfe müssen gereinigt werden.

Die Rahmenbedingungen sind in der letzten Zeit durch einige technische Regeln und Gesetze vorgegeben worden, die die technische Ausführung, die geforderten Grenzwerte und die zeitliche Umsetzung der Maßnahmen festlegen. Zum Beispiel wird die Abreinigung der Kohlenwasserstoffdämpfe bei einem Massenstrom oberhalb von 3 kg/h auf Werte unterhalb von 150 mg/Nm<sup>3</sup> vorgeschrieben. Neben diesen Bestimmungen sind die Sicherheitstechnik und der Explosionsschutz besonders zu beachten.

Im Tanklagerbereich werden sogenannte VRU's (Vapour Recovery Units) eingesetzt, um die Wertstoffrückgewinnung und die Luftreinhaltung zu ermöglichen. Dabei wird auch die Gaspermeation erfolgreich eingesetzt und hat einen nicht unerheblichen Marktanteil erreicht.

Allerdings ist mit einer einstufigen Anlage, bestehend aus den Verfahrensschritten Kompression, Kondensation oder Absorption und Membranstufe, der oben genannte Grenzwert nicht erreichbar. Aus diesem Grund muß eine zweite Stufe zur Feinreinigung nachgeschaltet werden. Hierfür stehen mehrere Verfahren zur Verfügung.

- thermische Nachverbrennung
- Druckwechseladsorption
- Katalytische Oxidation

Die Nutzung eines Gasmotors mit gekoppeltem Generator bietet die Möglichkeit, eine hohe Wertstoffrückgewinnung (durch die vorgeschaltete Membrananlage) mit einer sicheren Einhaltung der Grenzwerte und gleichzeitiger Energieerzeugung zu kombinieren.

Die wesentlichste Aufgabe bei dieser Kombination ist die Regelung des komplexen Gas-systems VRU/Gasmotor. Zur Vereinfachung dieser Regelung und zur Kraftstoffeinsparung wurde ein System entwickelt, das es ermöglicht, den Retentatstrom der Membrantrennstufe durch Variation der Betriebsparameter in der Art zu konditionieren, daß eine optimale Kopplung mit dem nachgeschalteten Motor möglich ist.

Die Druckwechseladsorption (PSA = pressure swing adsorption) hat sich als zuverlässige Nachreinigungsstufe bewährt. Als Adsorbens hat sich hierbei Aktivkohle durchgesetzt.

Da bei der katalytischen Oxidation die strengen Grenzwerte nicht zuverlässig eingehalten werden konnten, wird dieses Verfahren nicht mehr eingesetzt.

## **2     *Hauptteil***

### **2.1    *Grundlagen***

Das Retentat der Membranstufe enthält bekanntermaßen Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Stickstoff. Da der Kohlenwasserstoffanteil ein energetisches Potential darstellt, bietet es sich an, dieses in eine verwertbare Energieform umzusetzen. Die Verbrennung in einem Ottomotor mit nachgeschaltetem Generator hat sich in diesem Bereich bewährt.

Der durch den Motor angetriebene Generator speist den erzeugten Strom in das vorhandene Niederspannungsnetz ein. Die Motor-Generator-Einheit ist so ausgelegt, daß eine konstante Leistung in das Netz abgegeben wird. Somit muß dem Motor ein Verbrennungsgasstrom mit konstantem Heizwert zugeführt werden. Weiterhin muß in den zugeführten Gasen genügend Sauerstoff enthalten sein, um die Verbrennung aufrechtzuerhalten.

### **2.2    *Verfahrenstechnische Umsetzung***

Die unter 2.1 formulierten Aufgaben erfordern eine Regelung des Heizwertes und Zuführung von genügend Sauerstoff.

Der Heizwert des Retentates ist abhängig von der feedseitigen Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffanteils und dessen Konzentration. Da aber die Zusammensetzung der Rohgase in der Praxis gewissen Schwankungen unterlegen ist, kann bei der üblichen Konfiguration des Membranprozesses (konstante Drücke) kein Retentatstrom mit ausreichend konstanter Qualität zur Verfügung gestellt werden.

Die Sauerstoffzufuhr zum Gasmotor wird üblicherweise durch Beimengen von Frischluft über einen Luftfilter realisiert. Die Luftmengenregelung wird auf einfachste Weise durch

den Strömungswiderstand des Luftfilters realisiert. Da der Motor auf der Einlaßseite das Gemisch mit Unterdruck ansaugt, sinkt der Druck in der Ansaugleitung ab, sobald der zugeführte Retentatstrom zu gering ist. Aufgrund dieses Unterdruckes strömt Frischluft über den Luftfilter in die Ansaugleitung des Gasmotors.

Die Regelung des Heizwertes der angesaugten Gase erfolgte anfänglich durch Zuführung von Flüssigkraftstoff. Hierfür wurde in der Ansaugleitung ein Vergaser mit regelbarer Düsenstocknadel installiert. Als Regelgröße diente die Restsauerstoffkonzentration im Abgas des Motors, welche über eine sogenannte Lambdasonde gemessen wurde. Es wurden Varianten mit Vergaserkraftstoff und mit rückverflüssigten Kohlenwasserstoffen als Flüssigkraftstoff ausgeführt.

Um zur Heizwertanpassung überhaupt Kraftstoff dem Retentatstrom zuführen zu können, ohne den Motor überfettet zu betreiben, muß der Auslegungsheizwert des Retentates unterhalb des tatsächlich benötigten Heizwertes liegen. Dies hat zur Folge, daß die Nennkapazität des nachgeschalteten Gasmotors oberhalb des Retentatvolumenstromes der VRU liegen muß, was aus ökonomischer und ökologischer Sicht unbefriedigend ist.

Um die Kapazität des Gasmotors zur Abarbeitung des Retentates minimieren zu können, muß der Retentatstrom bei laufendem Betrieb vollautomatisch konditioniert werden. Hierfür wird die Restsauerstoffkonzentration der Motorabgase als Regelgröße genutzt, da ein direkter Zusammenhang zwischen dieser und dem zugeführten Heizwert besteht. Auf den Zusammenhang dieser Größen wird in Kapitel 2.3 näher eingegangen.

Leider reicht der maximal erreichbare Heizwert des Retentates nicht zum Starten des Motors aus. Aus diesem Grund wird weiterhin mit Flüssigkraftstoff (Vergaserkraftstoff oder rückverflüssigte Kohlenwasserstoffe) gestartet. Die Membranstufe wird dabei mit maximalem Druck (= minimaler KW-Beladung des Retentates) betrieben. Nach einer Einlaufphase des Motors wird die Kraftstoffzufuhr langsam auf Null heruntergefahren und der Retentatdruck entsprechend gesenkt, so daß der Motor stets mit dem gewünschten Lambdawert betrieben wird. Nachdem die Kraftstoffzufuhr vollständig geschlossen ist, wird der Motor ausschließ-

lich mit den Kohlenwasserstoffen aus dem Retentatstrom betrieben. Somit ist eine optimale Kapazität und Energieverwertung gegeben.

### ***2.3 Betrachtung der Membranstufe***

Wie in 2.2 beschrieben, muß der Retentatstrom exakt den Anforderungen des nachgeschalteten Prozesses angepaßt werden. Dies muß durch Variieren der Prozeßgrößen realisiert werden. Da die zur Verfügung stehende Membranfläche nur unter größtem Aufwand veränderbar ist, bleibt als einzige, technisch leicht veränderbare Größe, das transmembrane Druckgefälle übrig. Dies kann durch Regelarmaturen in der Permeat- oder der Retentatleitung geschehen. Da zur Aufrechterhaltung des Retentatdruckes bereits eine Regelarmatur vorhanden ist, kann diese zur Anpassung des Druckgefälles genutzt werden.

Die Zusammenhänge von Heizwert, Kohlenwasserstoffanteil und Membrandruckverhältnissen sollen im folgenden aufgezeigt werden:

Als Grundlage dient eine Dämpferückgewinnungsanlage mit einer Kapazität von 350 Nm<sup>3</sup>/h [angesaugte Rohgase, Strom 1]. In diesem Beispiel arbeitet die Kondensation konstant bei 8 °C und 8,0 bar abs. Der Permeatdruck beträgt 1 bar abs. Der Retentatdruck kann zwischen 4,5 bar und 8,0 bar variiert werden. Das Fließbild einer solchen Anlage ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

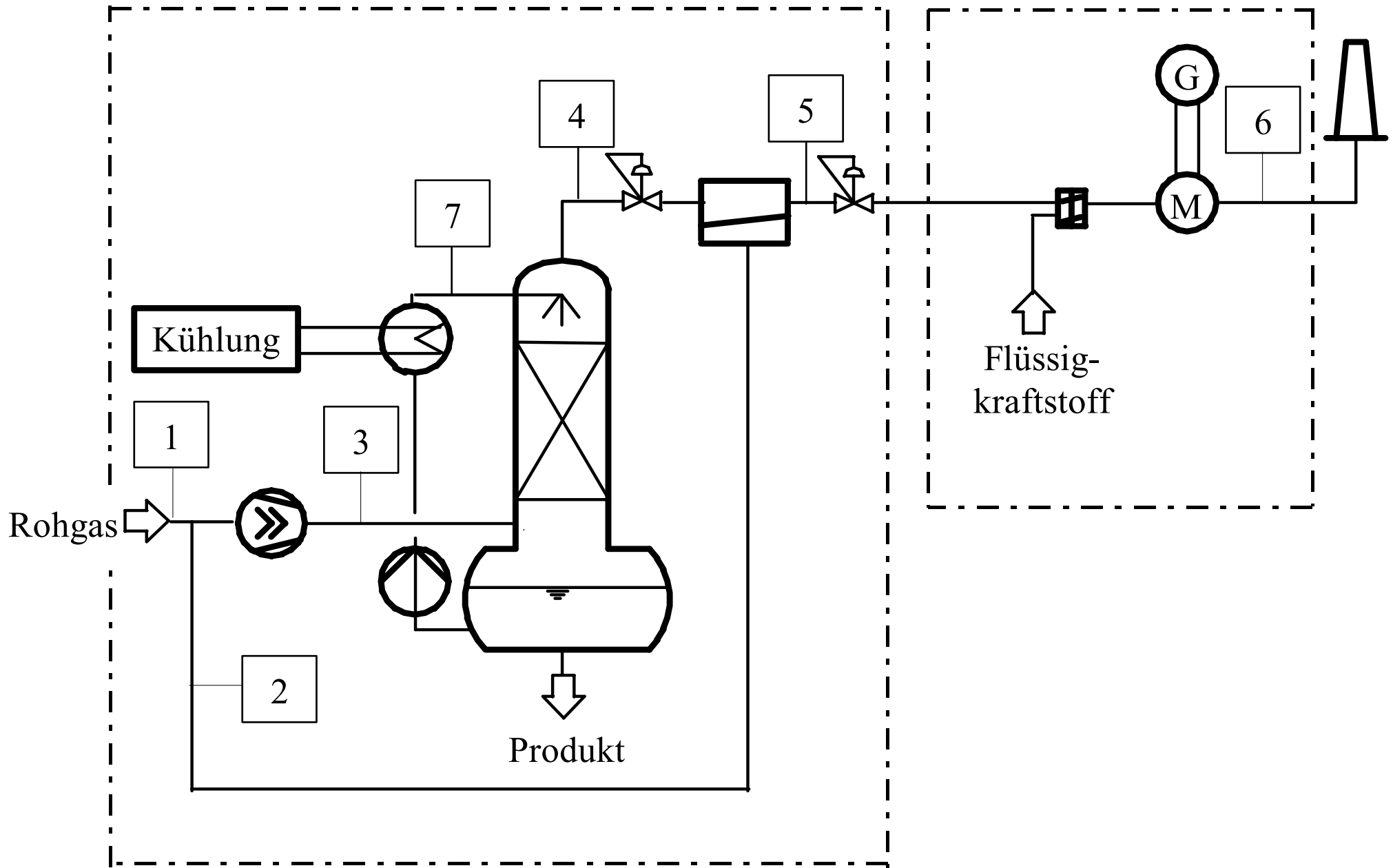


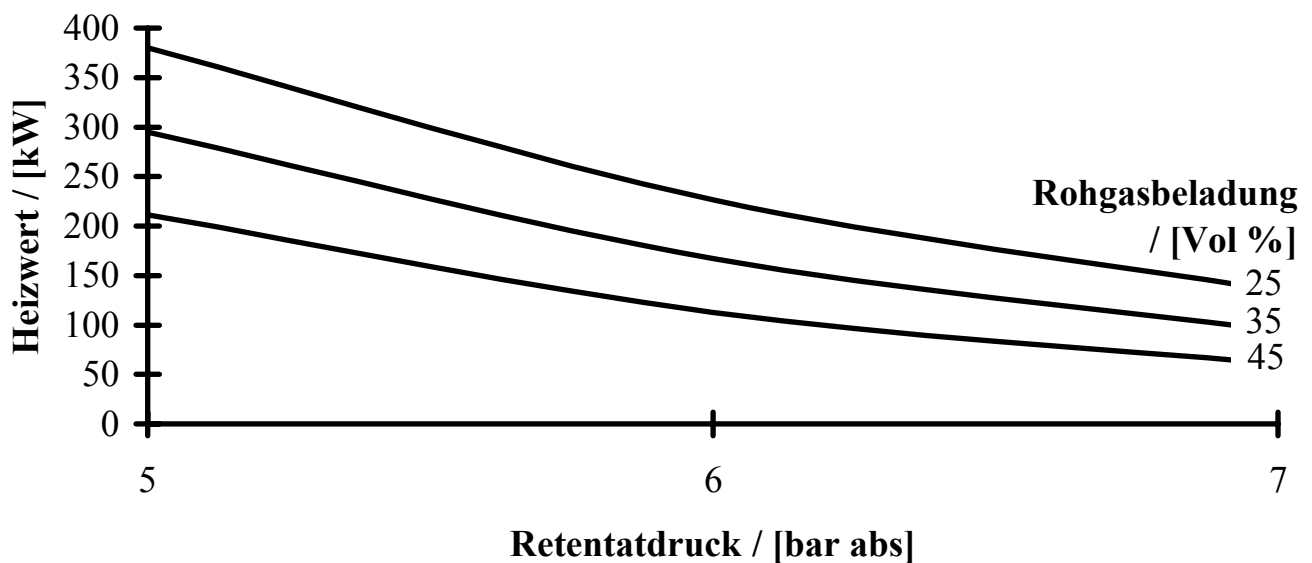
Abbildung 2-1: Fließschema einer Dämpferückgewinnungsanlage mit geregelter Membranstufe

Legt man eine übliche Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe des Rohgases der Gesamtanlage gemäß Tabelle 2-1 zugrunde, ergeben sich die in

Diagramm 2-1 dargestellten Heizwerte des Retentates der Membranstufe in Abhängigkeit vom Retentatdruck bei unterschiedlichen KW-Beladungen der Rohgase.

<i>Komponente</i>	<b>Propan</b>	<b>Butan</b>	<b>Pentan</b>	<b>Hexan</b>	<b>Heptan und höher</b>	<b>Benzol</b>
<i>Volumen %</i>	2,86	51,43	35,00	5,00	2,85	2,86

**Tabelle 2-1: Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffanteils in den Rohgasen**



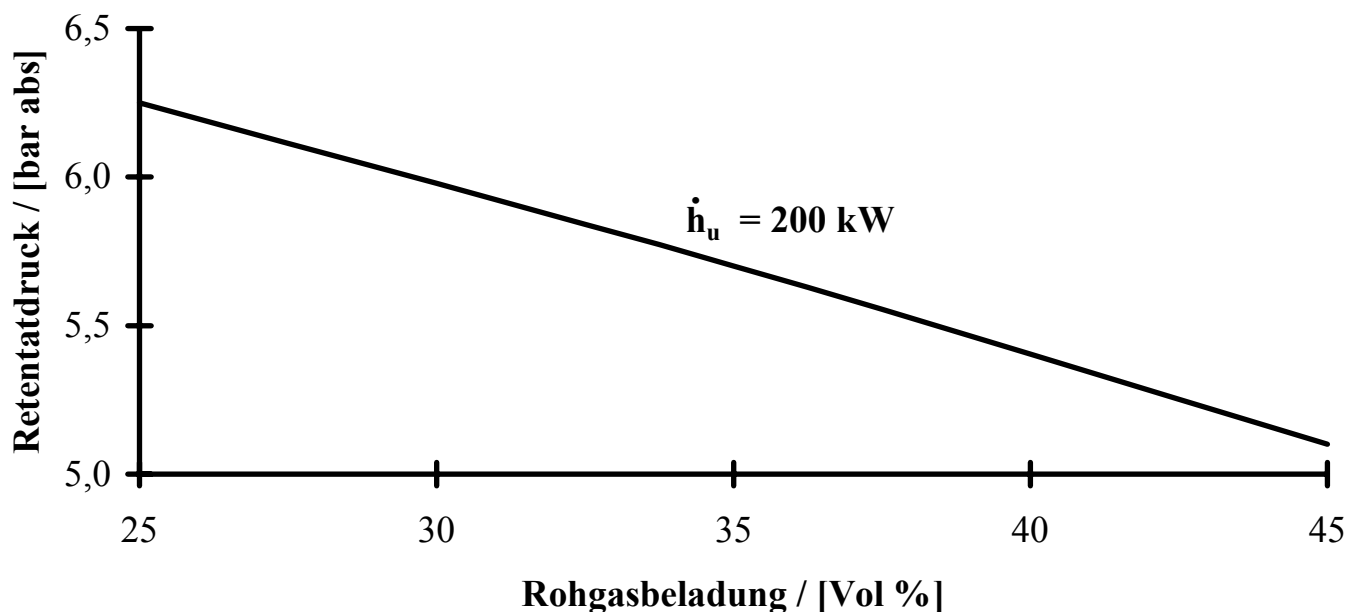
**Diagramm 2-1: Heizwert des Retentates**

Die Ermittlung des Heizwertes erfolgte rechnerisch mit den Stoffdaten aus [1] und [2] gemäß Tabelle 2-2:

<i>Komponente</i>	<b>Propan</b>	<b>Butan</b>	<b>Pentan</b>	<b>Hexan</b>	<b>Heptan</b>	<b>Benzol</b>
<i>Molmasse</i> [g/mol]	44,1	58,12	72,15	86,16	100,21	78,11
<i>Dichte gasförmig</i> [kg/m <sup>3</sup> ]	1,97	2,59	3,22	3,84	4,47	3,49
<i>Spezifischer Heizwert</i> [MJ/kg]	46,3	45,6	45,4	44,7	44,4	40,2

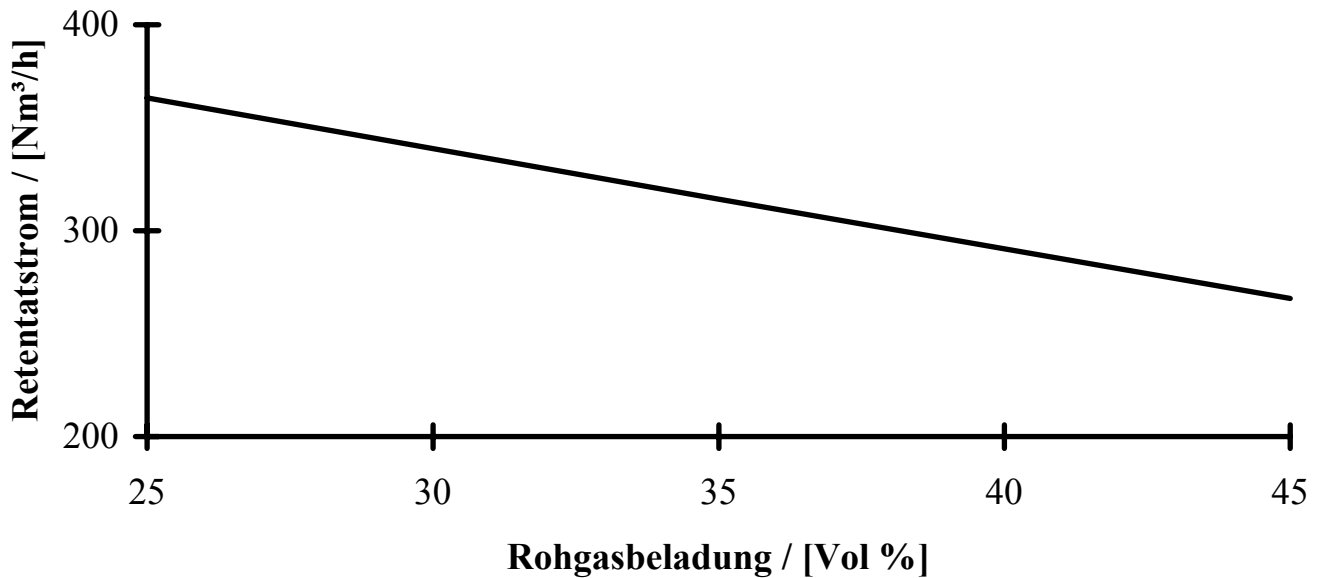
**Tabelle 2-2: Stoffdaten**

Einer 6-Zylinder-Gasmotor-Generator-Einheit mit einer elektrischen Leistung von 50 kW muß konstant 200 kW Energie in Form von Kraftstoff zugeführt werden. Dies entspricht einem relativ niedrigen Wirkungsgrad von 25%. Aufgrund der niedrigen Oktanzahl der zugeführten Kohlenwasserstoffe kann der übliche Wirkungsgrad von 30% nicht erreicht werden. Um die konstante Energiezufuhr bei unterschiedlichen Beladungen der Rohgase zu realisieren, wird der Retentatdruck variiert.



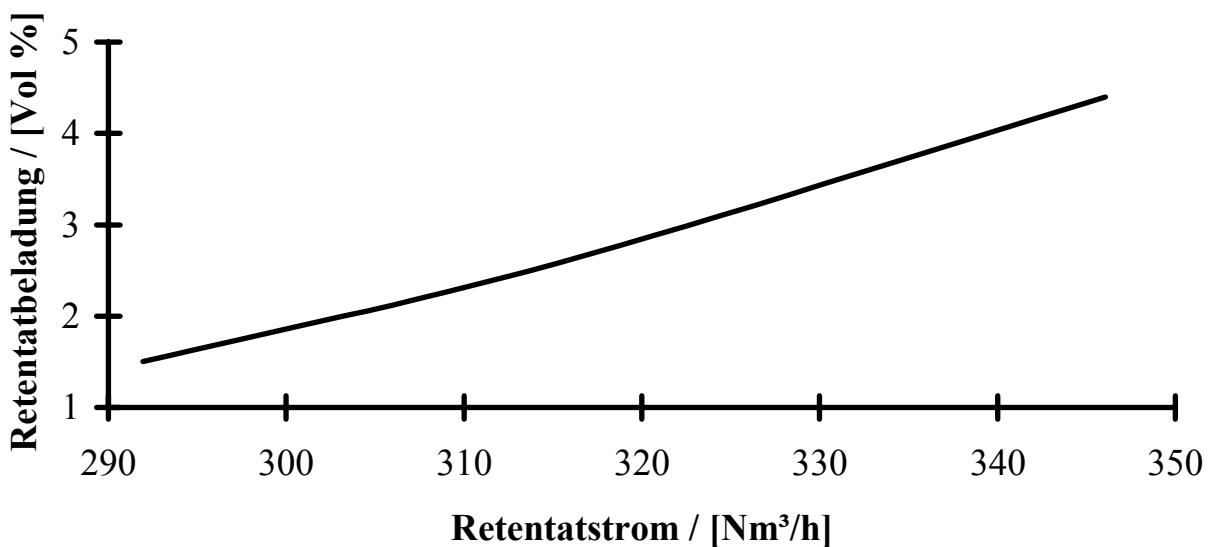
**Diagramm 2-2: Retentatdruck bei konstantem Heizwert von 200 kW**

Wie man anhand von Diagramm 2-2 sieht, muß der Retentatdruck mit steigender Beladung der Rohgase gesenkt werden. Die Ursache hierfür ist in der vorgeschalteten Druckkondensation zu suchen. Der Volumenstrom des Kolonnenzulaufs [Strom 3] ist durch die Verdichterleistung als konstant vorgegeben. Durch eine höhere Beladung der Rohgase [Strom 1] werden in der Kolonne entsprechend mehr Kohlenwasserstoffe kondensiert, wodurch der Feedvolumenstrom der Membranstufe [Strom 4] abnimmt. Der Zusammenhang von Rohgasbeladung und Volumenstrom des Retentates ist in Diagramm 2-3 dargestellt.



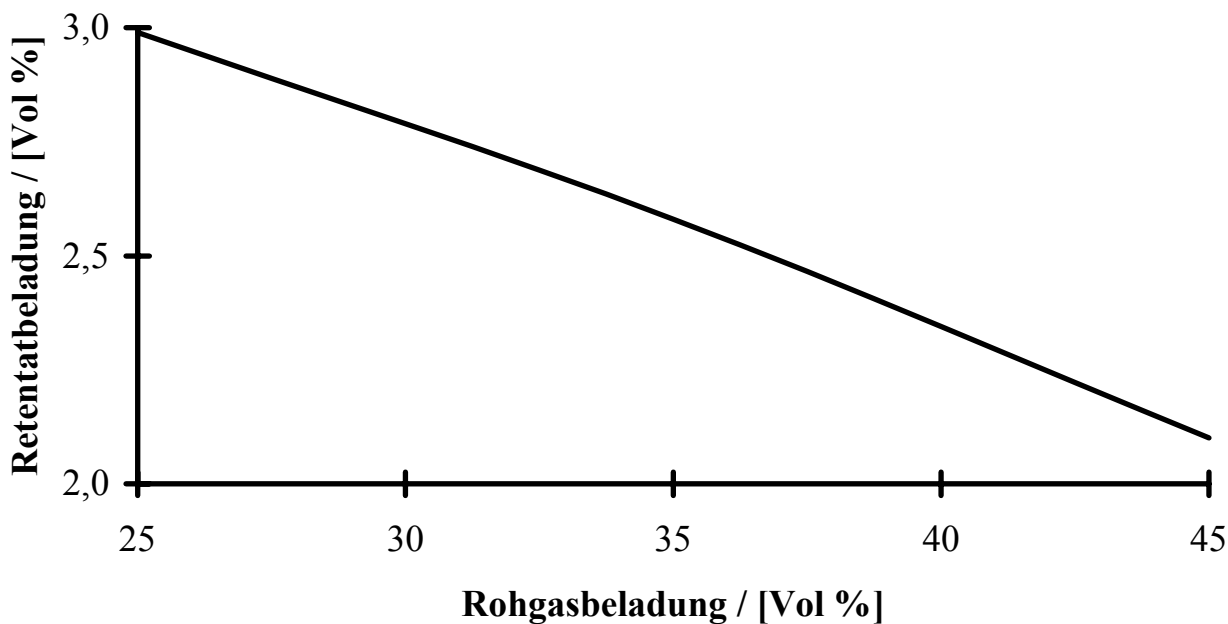
**Diagramm 2-3: Volumenstrom des Retentates**

Weiterhin ändert sich mit dem Feedvolumenstrom [Strom 4] auch die Zusammensetzung des Retentates [Strom 5]. Eine Veränderung des Volumenstromes wirkt sich nur unwesentlich auf den Permeatstrom [Strom 2] aus. Somit ändert sich die Beladung des Retentatstromes bei veränderten Retentatströmen. Dies bewirkt einen Anstieg der Retentatbeladung bei steigendem Retentatstrom (siehe Diagramm 2-4).



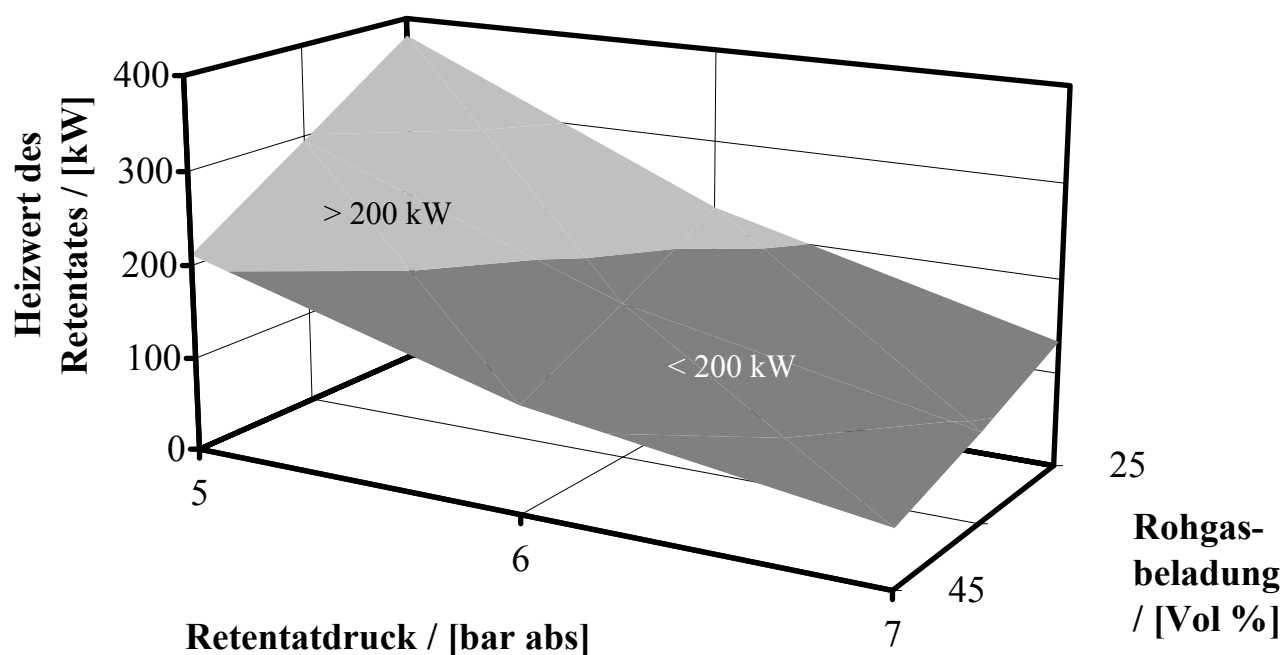
**Diagramm 2-4: Retentatbeladung in Abhängigkeit vom Retentatstrom**

Da der Retentatstrom von der Rohgasbeladung abhängig ist, sinkt die Retentatbeladung, wie in Diagramm 2-5 dargestellt, bei steigender Rohgasbeladung an.



**Diagramm 2-5: Beladung des Retentates in Abhängigkeit von der Rohgasbeladung**

Abschließend werden in Diagramm 2-6 die Zusammenhänge zwischen Rohgasbeladung, Retentatdruck und Heizwert des Retentates verdeutlicht:



**Diagramm 2-6: Heizwert des Retentates**

## **2.4 Sicherheitskonzept**

### **2.4.1 Explosionsschutz**

Der Schraubenverdichter ist als mögliche Zündquelle anzusehen. Somit muß durch geeignete Maßnahmen eine Explosion verhindert werden. Hierzu wurden empirisch die Explosionsgrenzen innerhalb des ölgeschmierten Verdichters ermittelt [3]. Durch die Anfettung der Rohgase [Strom 1] mit dem Permeatstrom [Strom 2] wird die Kohlenwasserstoffkonzentration der angesaugten Gase ständig oberhalb der oberen Explosionsgrenze (OEG) gehalten. Durch diese Maßnahme wird eine Zündung der Gase innerhalb des Verdichters verhindert. Sogar bei einer Rohgasbeladung von 0% KW (= 100% Luft) wird eine ausreichende Anfettung gewährleistet. Dies wird durch das thermodynamische Gleichgewicht in der Kolonne realisiert. Sollte die Rohgasbeladung aufgrund einer Betriebsstörung im Tanklager zu weit absinken, verdampft die Waschflüssigkeit in der Kolonne, so daß die Feedkonzentration nahezu unabhängig von der Rohgasbeladung ist, wodurch ständig ein für die Anfettung ausreichender Permeatstrom vorliegt.

### **2.4.2 Überwachung der Membrantrennstufe**

Um den primären Explosionsschutz durch die Anfettung der Rohgase mit dem Permeat aufrechtzuerhalten, muß der Betriebszustand der Membranstufe ständig überwacht werden. Dazu kann man die Druckverhältnisse auf der Feed-, Retentat- und Permeatseite auswerten und durch Grenzwerte überwachen. Weiterhin müssen die Konzentrationen der drei Stoffströme der Membranstufe innerhalb der festgelegten Parameter liegen. Sobald die Membranstufe im Bereich dieser vorgegebenen Parametern arbeitet, ist eine ausreichende Anfettung der Rohgase sichergestellt.

### **2.4.3 Praxis**

In der Praxis erweist sich eine umfassende Überwachung, wie sie oben beschrieben ist, als kostspielig und störungsanfällig. Daher beschränkt man sich auf die Feedkonzentration und den Retentatdruck.

Diese beiden Parameter genügen, da sich ein möglicher Defekt der Membranstufe sofort auf den Retentatdruck auswirken würde. Sollte die Membran Risse aufweisen, fällt der Retentatdruck stark ab. Bei einer Belegung der Membranfläche, z.B. mit Öl, steigt der Retentatstrom stark an, wodurch sich ein Staudruck am Druckhalteventil aufbaut. Somit kann die Funktion der Membranstufe durch die alleinige Überwachung des Retentatdruckes kontrolliert werden.

Die Feedkonzentration wird indirekt über die Betriebsparameter der vorgeschalteten Kondensationsstufe überwacht. Aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts, das sich in der Kondensationskolonne einstellt, kann man aus dem Kondensationsdruck und der Kondensationstemperatur auf die entsprechende Konzentration des Kolonnenkopfproduktes (=Membranfeed) schließen. Damit sich dieses thermodynamische Gleichgewicht einstellen kann, muß der Waschmittelfluß sichergestellt werden. Dies erfolgt durch die Überwachung des Füllstandes im Kolonnensumpf und die Überwachung der Wäschepumpe.

Somit sind für die Überwachung der primären Explosionsschutzmaßnahmen nur relativ einfache und sichere Sensoren für Druck, Temperatur und Füllstand notwendig.

Die Begrenzung des Retentatdruckes der Membrantrennstufe aufgrund des primären Explosionsschutzes wirkt sich nur unwesentlich auf den Betrieb aus. Das Diagramm 2-2 zeigt, daß die Membranstufe zur Einhaltung des vom Gasmotor benötigten Heizwertes in einem Druckbereich zwischen 5,0 und 6,5 bar abs. betrieben wird.

## **2.5    *Ausblick***

Die bei der Umsetzung der Regelung einer VRU mit Gasmotor gewonnenen Erfahrungen können auch in anderen Anlagenkonzepten zum Einsatz kommen. An dieser Stelle sollen zwei Anwendungsgebiete aufgeführt werden, bei denen ebenfalls die Parameter der Membranstufe variiert werden.

### **2.5.1    *VRU mit Druckwechseladsorption***

Eine Druckwechseladsorption kann die geforderte Abreinigung des aus der Membrantrennstufe zugeführten Retentatstromes nur erreichen, wenn die Konzentration an Kohlenwasser-

stoffen unterhalb eines Schwellenwertes liegt. Dieser Schwellenwert ist abhängig von der Auslegung der Adsorptionsbetten und dem verwendeten Adsorbens. Um nun die vorgeschaltete Membranstufe, trotz schwankender Rohgasbeladung, im Kapazitätsmaximum zu betreiben, muß die Kohlenwasserstoffkonzentration des Retentatstromes geregelt werden.

Als Regelgröße bei einem solchen Anwendungsfall wäre die Beladung des Retentates oder die Restbeladung der Abluft interessant. Da eine kontinuierliche Erfassung der Kohlenwasserstoffkonzentration unter Berücksichtigung des Explosionsschutzes sehr kostspielig ist, müßte im konkreten Anwendungsfall die Regelung der Membranstufe diskutiert werden.

### ***2.5.2 Einhaltung von Massenschwellen***

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Einhaltung von Massenschwellen. Die Bestimmungen zur Reinhaltung der Luft verzichten auf die Einhaltung der  $150 \text{ mg/Nm}^3$ -Grenze, wenn die Gesamtemission unterhalb von  $3 \text{ kg Kohlenwasserstoffen/h}$  liegen. Diese Lösung ist besonders für kleinere Tankläger interessant, bei denen eine einstufige VRU zur Einhaltung dieser  $3 \text{ kg}$ -Grenze genügt. Eine VRU kann so betrieben werden, daß der Massenstrom ständig unterhalb der geforderten Werte liegt. Durch Variieren der Betriebsparameter ist es möglich, den maximal erlaubten Massestrom exakt einzuhalten. Durch den somit möglichen Verzicht auf Sicherheitsabstände zum geforderten Grenzwert, kann die VRU mit einer maximalen Anlagenkapazität betrieben werden.

### 3 *Zusammenfassung*

Gaspermeationsstufen werden seit einiger Zeit erfolgreich auf dem Gebiet der Lösungsmittel- und Dämpferückgewinnung eingesetzt. Im allgemeinen erfolgt dies mit konstanten Prozeßparametern.

Zur Einhaltung der strengen, in Deutschland gültigen Vorschriften muß der Dämpferückgewinnungsanlage ein weiterer Verfahrensschritt zur Feinreinigung nachgeschaltet werden.

Das vorgestellte System beinhaltet eine Gaspermeationsstufe, deren Parameter während des kontinuierlichen Betriebes in gewissen Grenzen variiert werden. Dadurch kann auf die bisher üblichen Sicherheitszuschläge bei der Auslegung des Prozesses verzichtet werden. Insgesamt wird ein ökonomisch und ökologisch sinnvollerer Betrieb erreicht.

Durch die Variation der Betriebsparameter wird in diesem Fall der kalorische Inhalt des Retentatstromes an die Anforderungen des nachgeschalteten Gasmotors angepaßt und diese kontinuierliche Konditionierung des Retentatstromes führt zu einem verbesserten Wirkungsgrad und höherer Verfügbarkeit. Im vorliegenden Fall wird die einwandfreie Funktion des Gaspermeationsprozesses als Maßnahme des primären Explosionsschutzes bewertet. In diesem Zusammenhang werden Überwachungsmöglichkeiten aufgezeigt.

## Literaturverzeichnis

- [1] Robert Bosch GmbH:  
Kraftfahrtechnisches Taschenbuch.  
21. Auflage;  
Düsseldorf: VDI-Verlag, 1991
- [2] Chemiker Kalender.  
3. völlig neubearbeitete Auflage;  
Herausgegeben von Claudia Synowietz;  
Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer Verlag, 1984
- [3] Institut für Sicherheitstechnik  
IBExU  
Freiberg: 1992
- [4] Das Preussag Vapour*Red*-System.  
Firmenschrift;  
Preussag Wasser und Rohrtechnik GmbH  
Essen: 1996