

# Kryogene Kondensation von Methylchlorid



Abb. 1: Cryosolv®-Anlage zur Rückgewinnung von Methylchlorid bei Goldschmidt España in Barcelona (95.00.75a)

## Leistungsfähigste Cryosolv®-Anlage in Barcelona installiert

Seit November 2000 ist bei der spanischen Degussa-Tochter Goldschmidt España S.A. in Barcelona die weltweit leistungsfähigste kryogene Kondensationsanlage von Messer Griesheim in Betrieb (Abb. 1). Diese nach dem Cryosolv®-Verfahren arbeitende Anlage kondensiert pro Stunde bis zu 800 kg Methylchlorid, das bei einer Reaktion zur Herstellung von Ausgangsprodukten für Weichspüler zum Einsatz kommt. Das Methylchlorid wird aus dem Abluftstrom zurückgewonnen und als Wertstoff bei der Reaktion wiederverwendet.

Ausschlaggebend für die Auswahl des Cryosolv®-Verfahrens in Spanien waren die guten Erfahrungen mit ähnlichen Anlagen in Goldschmidt-Werken in Essen und Steinau.

## Kryogene Abluftreinigung

Die kryogene Abluftreinigung hat sich in der chemischen und der pharmazeutischen Industrie bei kleinen bis mittleren Abgasströmen mit hohen Lösemittelbelastungen etabliert. Das Cryosolv®-Verfahren (s. auch gas aktuell 49, S. 14ff) von Messer Griesheim wurde im Laufe der Jahre immer weiter entwickelt und auf eine Vielzahl von speziellen Abluftströmen abgestimmt.

Verfahrensvorteile sind neben der Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften (TA-Luft) die im Vergleich zu anderen Verfahren geringen Invest- und Betriebskosten sowie die Zuverlässigkeit der Anlagentechnik auf Grund des relativ einfachen Apparateaufbaus. In vielen Fällen ist das kondensierte Lösemittel wieder in der Produktion einsetzbar.

## Aufgabenstellung

Goldschmidt produziert in Barcelona unter anderem Ausgangsstoffe für die Herstellung von Weichspülnern. Einem Reaktor wird dabei Methylchlorid im Überschuss zugeführt. Das nicht abreagierte Methylchlorid entspannt anschließend. Bedingt durch eine Produktionserweiterung sowie striktere behördliche Auflagen war die Anschaffung einer Abgasreinigungs- bzw. Rückgewinnungsanlage notwendig.

Die Anforderungen sahen wie folgt aus: Während eines Ansatzes sollten innerhalb von ca. 90 Minuten etwa 900 kg Methylchlorid kondensiert werden. Neben dem Methylchlorid sind im Abgas noch diverse Alkohole und ein geringer Anteil an Inertgas (Stickstoff) enthalten. Die behördliche Auflage schrieb die Einhaltung der TA-Luft (Spanien

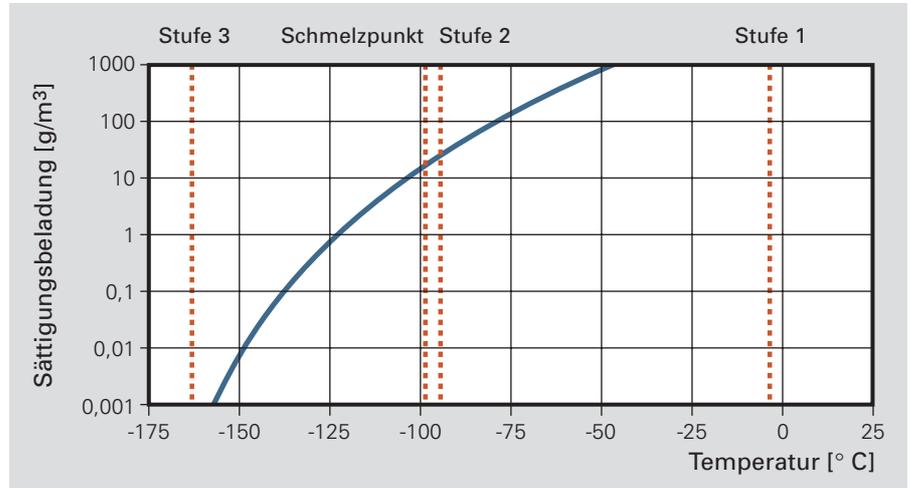


Abb. 2: Dampfdruckkurve von Methylchlorid mit Schmelz- und Siedepunkt (GP.201.7.4)

orientiert sich ebenso wie andere Länder Europas an den Bestimmungen der TA-Luft) vor - in diesem Fall eine maximale Rest-Emission von 100 g/h.

## Theoretischer Hintergrund

Die kryogene Abgasreinigung basiert auf dem Prinzip der Kondensation. Durch Abkühlen des Abgases auf Temperaturen unterhalb des Taupunkts kondensiert der Lösemitteldampf an den Kühlflächen und kann flüssig abgezogen werden. Je tiefer sich dabei die Temperaturen einstellen lassen, desto geringer fal-

len die Restbelastungen im Gasstrom aus. Der Vorgang kann theoretisch an Hand der Dampfdruckkurve des jeweils zu entfernenden Stoffs beschrieben werden. In Abb. 2 ist z.B. die Sättigungsbelastung von Methylchlorid als Funktion der Temperatur aufgeführt. Hieran erkennt man gut die Notwendigkeit, das Abgas auf kryogene Temperaturen abzukühlen, um die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte bzw. nennenswerte Rückgewinnungsraten zu erreichen. Daher ist flüssiger Stickstoff mit einem Siedepunkt von -196 °C als Kältequelle für solche Aufgaben prädestiniert. Methylchlorid ist ein farbloses, hochentzündliches verflüssigtes Gas mit einem

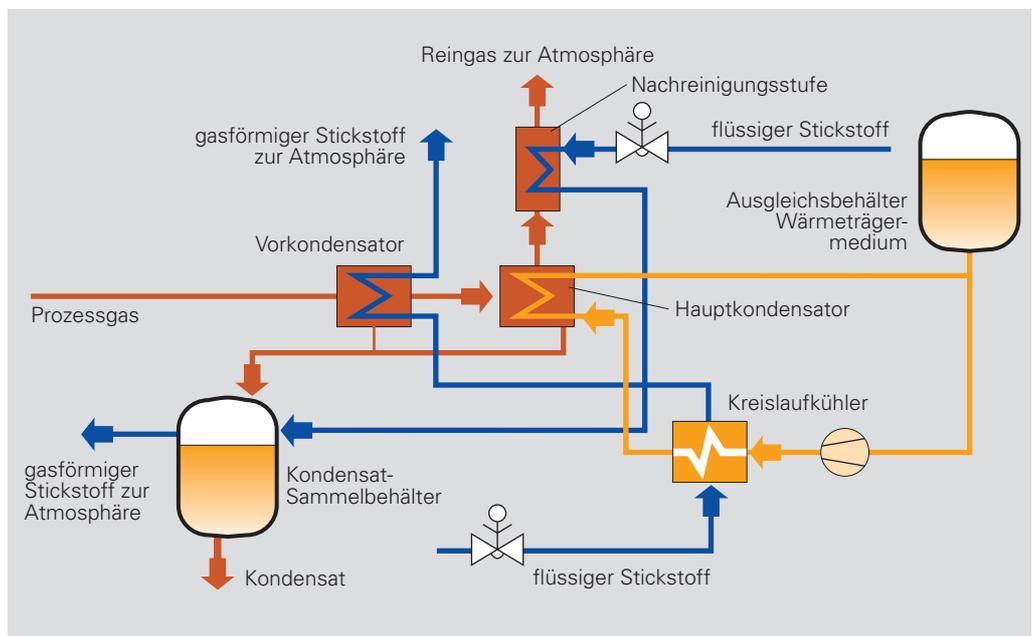


Abb. 3: Anlagenschema (GP.201.7.5)

Siedepunkt bei Atmosphärendruck von  $-23,7\text{ °C}$  und einem Gefrierpunkt von  $-98\text{ °C}$ . Das heißt, unterhalb  $-98\text{ °C}$  lässt sich Methylchlorid nicht mehr flüssig kondensieren. Das Lösemittel friert aus und bereift die Kühlfläche. Das Bereifen der Kühlfläche führt in einem Wärmetauscher irgendwann zum Verstopfen der freien Querschnitte. Spätestens dann muss der Apparat abgetaut werden, um das Eis aufzuschmelzen und in flüssiger Form aus dem Apparat abzuziehen. Um die Standzeiten zu optimieren, sollte eine Kondensationsanlage daher so aufgebaut sein, dass so viel Methylchlorid wie möglich kondensiert und nur möglichst wenig Lösemittel ausfriert.

## Das Verfahren in der Praxis

Um möglichst viel Methylchlorid flüssig zu kondensieren, ist die Anlage mehrstufig aufgebaut. Abb. 3 zeigt den Aufbautyp in einem Verfahrensfliessbild. Der noch kalte, gasförmige Stickstoff aus der zweiten Kondensationsstufe kühlt in einem Vorkondensator das Abgas so weit ab, dass bereits ein Teil des Methylchlorids verflüssigt und abgeschieden wird. Dadurch reduziert sich der Stickstoffbedarf der Anlage.

Die zweite Kondensationsstufe ist der Hauptkondensator, in dem der größte Anteil des Methylchlorids zurückgewonnen wird. Ein geschlossener Sekundärkreislauf, in welchem ein flüssiger Wärmeträger umgepumpt wird, kühlt diesen Wärmetauscher. Im Kreislaufkühler kühlt flüssiger Stickstoff den Wärmeträger auf eine Vorlauftemperatur von ca.  $-100\text{ °C}$ . Der Stickstoff verdampft beim Wärmeübergang, und das noch kalte Stickstoffgas gelangt, wie oben beschrieben, zum Vorkondensator. Der Hauptkondensator wird so betrieben, dass kein Lösemittel im Wärmetauscher ausfriert. Die ersten beiden Kondensationsstufen arbeiten daher kontinuierlich ohne Abtauen. Nach diesen ersten beiden Stufen liegt die Rückgewinnungsrate bereits bei mehr als 99 %.

Die dritte Stufe reduziert die Emissionen so weit, dass die gesetzlichen Grenzwerte eingehalten werden. Dazu ist eine Reingastemperatur von ca.  $-165\text{ °C}$  notwendig. Durch die sehr hohe Rückgewinnungsrate in den ersten beiden Stufen fällt hier nur sehr wenig Lösemittel-Eis an. Das ermöglicht lange Standzeiten, bevor ein Abtauen der dritten Stufe notwendig wird.

Das Lösemittelkondensat fließt in einen Vorratsbehälter und gelangt von dort je nach Bedarf oder Füllstand zurück zur Produktion. Das System zur Kondensations-

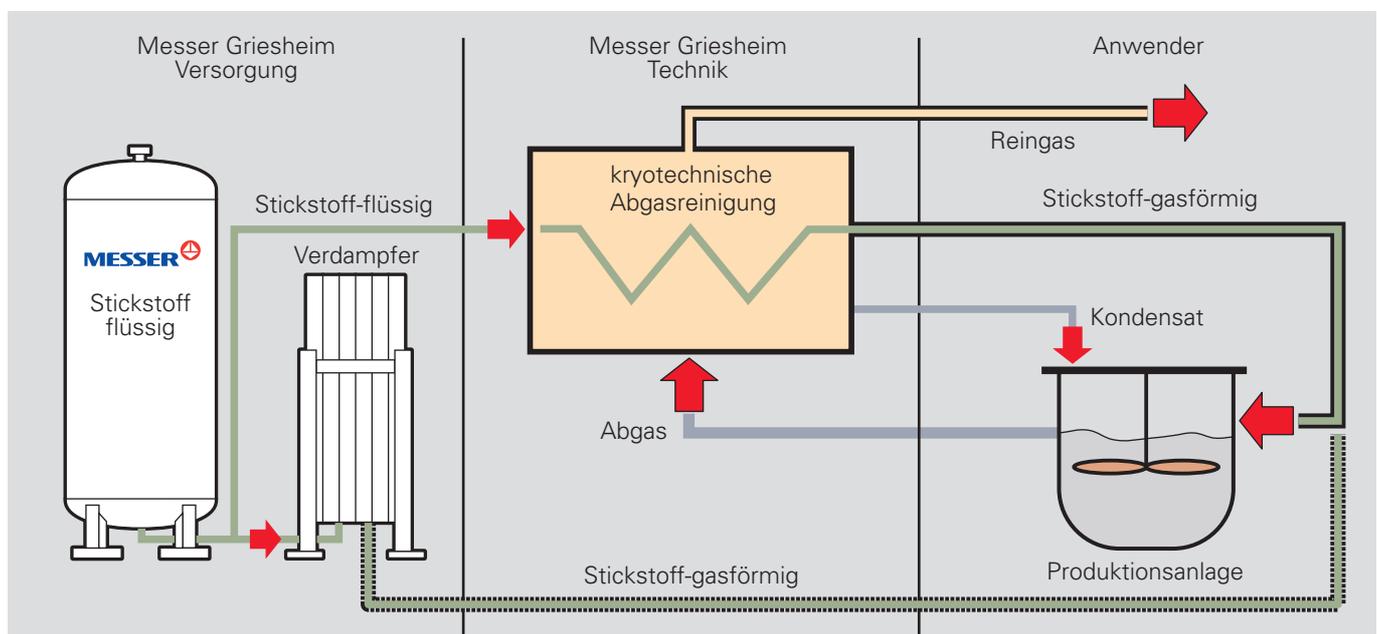
rückführung inklusive kryogener Lösemittelpumpe ist Bestandteil der Anlage. Um eine Rückverdampfung des Methylchlorids zu vermeiden, wird der Behälter über einen Doppelmantel mit kaltem Stickstoff sicher unterhalb der Siedetemperatur gehalten.

## Stickstoff mit doppeltem Nutzen

Bei Bedarf kann der innerhalb der Anlage verdampfte Stickstoff gasförmig in ein vorhandenes Inertgasnetz gespeist werden. Typischerweise ist die Cryosolv®-Anlage, wie in Abb. 4 dargestellt, in die vorhandene Infrastruktur eingebunden.

Der flüssige Stickstoff lagert in einem superisolierten Vorratsbehälter. Für Inertgasanwendungen (z.B. Spülen eines Reaktors) strömt flüssiger Stickstoff zu einem durch Umgebungswärme beheizten Verdampfer (Luftverdampfer). Sobald der gasförmige Stickstoff Umgebungstemperatur erreicht hat, kann er dem Reaktor zugeführt werden.

Abb. 4:  
Einbindung einer Cryosolv®-Anlage in die werkseigene Stickstoffversorgung (GP.201.7.6)



Die Cryosolv®-Anlage ist parallel zum Luftverdampfer geschaltet und wird direkt mit flüssigem Stickstoff gespeist. Innerhalb der Anlage dient die Kälte zur Lösemittelkondensation. Der gasförmige Stickstoff gelangt anschließend ins Inertgasnetz und ist genauso wie derjenige aus dem Luftverdampfer z.B. zum Spülen von Reaktoren verwendbar. Dadurch wird der Stickstoffstrom über den Luftverdampfer reduziert und weniger Kälte an die Umgebung „verschenkt“. Die so in das Versorgungsnetz integrierte Cryosolv®-Technik zeichnet sich durch besonders geringe Betriebskosten aus.

### Anlagenaufbau

Die Cryosolv®-Anlage ist modular in zwei Rahmengestellen aufgebaut (Abb. 1). Alle Apparate, Pumpen, Rohrleitungen usw. sind in den Rahmengestellen vormontiert. Die Module wurden schlüsselfertig einschließlich Instrumentierung und Wärme-Isolation angeliefert. Daher war der Montageaufwand vor Ort minimal. Die Steuerung der Anlage erfolgt über ein beim Anwender vorhandenes Prozessleitsystem.

Messer Griesheim hat die entsprechende Logik zur Ansteuerung der Anlage entwickelt. Die Anlage läuft vollautomatisch und ist für den Betrieb im Ex-Bereich ausgelegt.

### Verfahrensvorteile auf einen Blick

Für Goldschmidt in Barcelona waren folgende Verfahrensvorteile maßgeblich für die Kaufentscheidung:

- Hohe Betriebssicherheit
- Einhaltung behördlicher Auflagen (TA-Luft)
- hohe Lösemittelrückgewinnungsrate (> 99,99 %)
- Wiederverwendbarkeit der Lösemittel
- geringe Investitionskosten
- niedrige Betriebskosten

### Erste Betriebserfahrungen

Die Cryosolv®-Anlage ist jetzt seit November 2000 in Betrieb. Erste Betriebserfahrungen liegen vor. Dazu Dr. Ingo Hamann (Plant Manager Goldschmidt España S.A.): „Wir können die guten Erfahrungen mit den Cryosolv®-Anlagen in den anderen Goldschmidt-Werken nur bestätigen.“

Neben einer erheblich gesteigerten Produktionskapazität durch Verkürzung der Prozesszeit haben wir gleichfalls den Stickstoff-Verbrauch und damit die Kosten senken können.“

### Fazit

Die Cryosolv®-Technik überzeugt in dieser Anwendung einmal mehr, indem sie Gesichtspunkte des Umweltschutzes mit wirtschaftlichem Nutzen verbindet: Das Methylchlorid wird zurückgewonnen und durch die optimale Nutzung der im flüssigen Stickstoff gespeicherten Kälte-Energie der Wiederverwertung zugeführt.

*Dipl.-Ing. Ulrich Thorwarth  
Dipl.-Ing. Thomas Kutz*