

# Kryotechnische Probenahme leichtflüchtiger organischer Verbindungen

AiF-FV-Nr.: 10923

Forschungsstelle: Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)

Das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (früher: Institut für Umwelttechnologie und Umweltanalytik e.V.) hat in der Zeit von November 1996 bis Oktober 1998 ein neuartiges Probenahmeverfahren für leichtflüchtige organische Verbindungen entwickelt. Das nicht selektive, kryotechnische Verfahren für Emissions- und Immissionsmessungen erfäßt leichtflüchtige Substanzen durch Desublimation mittels Schockgefrieren, so daß die Moleküle und Verbindungen in ihrer Struktur erhalten bleiben.

## Einleitung

Eine Vielzahl organischer Stoffe und Verbindungen entstammt unterschiedlichen anthropogenen Quellen, wie z.B. industriellen Prozessen oder Feuerungsanlagen. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer physikalischen, chemischen wie auch toxikologischen Eigenschaften. Insbesondere Verbindungen mit hohen Dampfdrücken, Volatile Organic Compounds (VOC), weisen neben ihrer hohen Flüchtigkeit ein zum Teil bei geringen Konzentrationen bereits hohes toxisches Potential auf. Darüber hinaus tragen sie zur Bildung von Photooxidantien (z. B. Ozon) bei. Der Kenntnisstand hinsichtlich Anwesenheit und Gefahrenpotential von leichtflüchtigen organischen Verbindungen im Bereich der industriellen Produktion, Entsorgung und Anwendung von Produkten ist oftmals wegen fehlender verlässlicher Probenahmeverfahren unzureichend. Qualität und Quantität der VOC in Produktions- oder Abgasen sind jedoch aus Sicht der Ökotoxikologie wie auch der Qualitätssicherheit von großer Bedeutung.

Die Probenahme steht am Anfang eines jeden analytischen Emissions- und Immissionsmeßverfahrens. Fehler bei der Probenahme vor Ort können im weiteren Verlauf der Kette mit Ausnahme vielleicht bekannter systematischer Fehler nicht mehr behoben werden. Ein weiteres Problem ist die sog. Artefaktbildung, das heißt die Vortäuschung nicht existenter Verhältnisse /1, 2/. Gründe für das Auftreten von Artefakten können in chemischen Reaktionen zwischen den Emissionskomponenten, Abblaseffekten und der irreversiblen Sorption auf dem Probenträger /3, 4/ verborgen sein /5, 6/. Die Artefaktbildung bei der Probenahme ist insbesondere bei der Erfassung von leichtflüchtigen oder reaktiven Substanzen von großer Bedeutung. Hohe Dampfdrücke bedingen Probleme beim Einsammeln der Probe, bewirken einen Verlust bei der Lagerung und beim Transport, die oftmals vorzufindende Reaktivität der Substanzen birgt die Gefahr der Reaktion der Komponenten untereinander.

Das Vorliegen von Substanzen in unterschiedlichen Aggregatzuständen erfordert den Einsatz verschiedener Probenahmen oder führt zur unvollständigen Erfassung. Darüber hinaus können bei einer selektiven Probesammlung Substanzen ggf. nicht erfäßt werden, wenn die Präsenz dieser Stoffe bei der Probenahme nicht bekannt war.

## Zielsetzung

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines neuen Probenahmeverfahrens, das insbesondere leichtflüchtige Substanzen bspw. aus Abgasströmen quantitativ erfäßt. Darüber hinaus sollen durch den Einsatz kryotechnischer Kondensations- und Desublimationsmethoden die erfäßten Moleküle und Verbindungen in ihrer Struktur erhalten bleiben und weitere molekülverändernde Reaktionen unterbunden werden. Das Verfahren zeichnet sich somit folgendermaßen aus:

- Erfassung leichtflüchtiger Substanzen
- Unterbindung chemischer Reaktionen während der Probenahme und des Transports
- Unempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf
- Erfassung unabhängig des Aggregatzustandes (Gas, Aerosol, partikulär)
- Einfach in der Anwendung

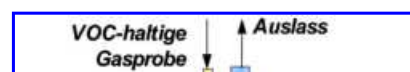


Abb. 1: Sättigungspartialdruck im Normzustand

## Definition

Als leichtflüchtige organische Verbindungen (Abkürzung: VOC; engl.: volatile organic chemicals (carbon) = flüchtige organische Chemikalien) werden allgemein Kohlenwasserstoffverbindungen mit einer hohen Flüchtigkeit bzw. einem hohen Dampfdruck bezeichnet. Halogenkohlenwasserstoffe (Sammelbezeichnung für Kohlenwasserstoffe, bei denen H-Atome durch Halogene substituiert worden sind) werden im deutschsprachigem Raum unter der Abkürzung LHKW geführt.

In der Literatur sind unterschiedliche Definitionen des Begriffs VOC zu finden. Für die Betrachtung im Rahmen dieser Arbeit wurde die aus technischer Sicht sinnvollste Variante über den Sättigungspartialdruck bei einer festgelegten Temperatur gewählt:



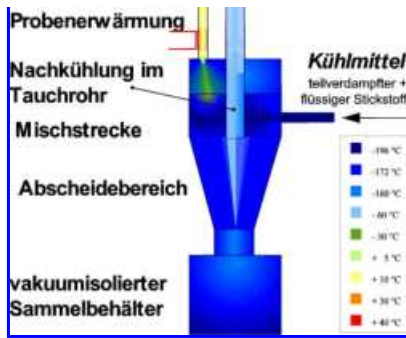


Abb. 2: Schematische Darstellung des Zyklons

## Verfahrensprinzip und Versuchsanlage

Das Verfahren baut auf dem Prinzip des ‘‘Schockgefrierens’’ auf, wobei die tiefen Temperaturen durch den direkten Kontakt mit dem Kühlmedium ermöglicht werden. Kernstück der technischen und konstruktiven Lösung ist ein Zyklon mit integrierter Mischstrecke und entsprechenden Einlaufdüsen, die zusammen mit einem verlängerten zylindrischen Teil des Zyklons eine innige Vermischung von Meßgas und flüssigem oder teilverdampftem Stickstoff als Kühlmedium bewirken. Dadurch wird die gewünschte schockartige Abkühlung des Gasgemisches und die Desublimation der VOC erzielt. Die Partikelabscheidung erfolgt im konischen Teil des Zyklons, die Sammlung in dem darunter angebrachten hochvakuumisolierten Sammelbehälter, der gleichzeitig als Transportgefäß genutzt werden kann. Die Probe kann nach stufenweiser Erwärmung im Labor mit einem Detektor quantifiziert werden. In der folgenden Abbildung ist der Temperaturverlauf im modifizierten Zyklon dargestellt.

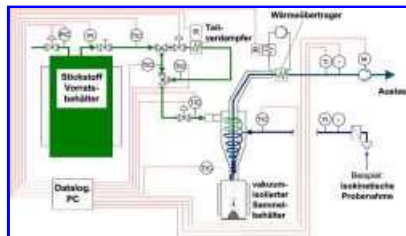


Abb. 3: Darstellung der Versuchsanlage

Die angedeutete Probenerwärmung gewährleistet die isotherme Zuführung des Probegases in die Apparatur. Sie dient nicht der Temperaturerhöhung der Gasprobe. Der von VOC und Wasserdampf befreite und durch das Kühlmedium verdünnte Gastrom verläßt die Apparatur mit einer Mischtemperatur von  $J M = -80 \text{ °C}$  bis  $-160 \text{ °C}$  (gemessen am Tauchrohreingang) durch das konzentrische Tauchrohr.

Wesentliches Merkmal der Konstruktion ist die gekoppelte Temperatur- und Drucksteuerung der Kälteleistung. Die hierdurch einstellbare Mischtemperatur der beiden eingehenden Stoffströme Kühlmedium und Probegas gibt die Anwendungsbereiche vor.

Versuche zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit für leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wurden mit

- Hexan
- Propan
- Dichlormethan
- Ethanol
- Benzol

durchgeführt. Die Versuchsanlage ist nachfolgend dargestellt.

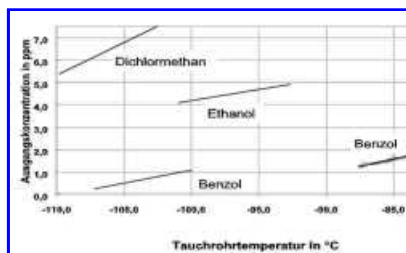


Abb. 4: Diagramm der Tauchrohrtemperatur

## Ergebnisse und Ausblick

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei den Testkomponenten Abscheidegrade bis zu 90 % erzielt werden können und Restpartialdrücke bzw. Restkonzentrationen hinter der Probenahme unter 0,1 ppm erreichbar sind. Damit konnte die prinzipielle

Eignung des Testgerätes aufgezeigt werden.

Nachfolgend sind die Verläufe der Ausgangskonzentrationen für Dichlormethan, Ethanol und Benzol über der Zyklontemperatur am Tauchrohreingang grafisch dargestellt.

Ausgehend von den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen wurden über den Zusammenhang mit den erreichbaren Endtemperaturen mögliche Grenzen für die Endpartialdrücke bestimmt. Die Berechnung der Sättigungsdampfdruckwerte verschiedener leichtflüchtiger Stoffe erfolgte nach

**Antoine:**

$$\ln p = A - \frac{B}{T + C}$$

**Wagner:**

$$\ln(p_r) = \frac{1}{T_r} \cdot \left( A \cdot (1 - T_r) + B \cdot (1 - T_r)^{1.5} + C \cdot (1 - T_r)^3 + D \cdot (1 - T_r)^6 \right)$$

**Pitzer / Lee-Kesler:**

$$\ln p = f^{(0)}(T_r) + \omega \cdot f^{(1)}(T_r)$$

und / oder einer modifizierten **Benedit-Webb-Rubin**-Gleichung (mBWR) :

$$p = RT\rho + (B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2})\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2)}{T^2}$$

Unter Berücksichtigung der Verdünnung des Probegases durch das Kühlmittel werden hierüber die theoretischen Nachweisgrenzen für die unterschiedlichen Substanzen berechnet.

Nicht anwendbar in der derzeitigen Auslegung (Mischtemperatur JM = -140 °C; 5-fache Verdünnung durch das Kühlmittel) ist die Methode für ca. 20 der 160 im Anhang der VDI 2280 (E) aufgeführten VOC. Anhand von Versuchen mit Propan konnte gezeigt werden, daß selbst Kohlenwasserstoffe mit extrem hohen Dampfdrücken erfaßt werden können, jedoch liegen die temperaturabhängigen Sättigungskonzentrationen einiger dieser Substanzen im Bereich der MAK-Werte (Acrolein, Dichlordifluormethan, cis-1,2-Dichlorethen, Dimethylamin, Ethanolamin, Ethylamin, Ethylenoxid, 1,1,2,2-Tetrachlorethan) und zum Teil auch deutlich darüber (1,1-Dichlorethen, Allylchlorid, Ameisensäure, Butadien, 2-Chlorethanol, Chlormethan, 1,1-Dichlorethen, Ethylmercaptan, Formaldehyd, Keten, Methylamin, Methylisocyanat, Methylmercaptan, Phosgen, Vinylchlorid).

Für den Großteil der im Anhang der VDI-Richtlinie aufgelisteten Substanzen liegt die theoretische Nachweisgrenze deutlich, z.T. um mehrere Zehnerpotenzen unterhalb der MAK-Werte.

Die Probenahmeeinrichtung ist in weiten Grenzen unempfindlich gegenüber Wasserdampf. Durch eine geeignete Konstruktion und Gasführung konnte der Arbeitsbereich der Einrichtung bis auf eine relative Feuchte von über 70 % ausgedehnt werden. Dadurch sind Probenahmen auch bei sehr feuchten Abgasen möglich. Weiterhin ist hierdurch die Probenahmezeit nur noch durch das Fassungsvermögen des Sammelgefäßes begrenzt.

Wesentliches Kriterium für den einwandfreien Betrieb ist eine regelbare, gleichmäßige Zufuhr des Kühlmediums, insbesondere die gleichmäßige Teilverdampfung des hier verwendeten flüssigen Stickstoffs. Die Versuche haben gezeigt, daß über die Regelung von Systemdruck (Förderdruck) und Energieeintrag in den Kühlmittelstrom eine ausreichend gleichmäßige Zufuhr von teilverdampftem, tiefkaltem Stickstoff für den jeweiligen Anwendungsfall bereitgestellt werden kann.

Der Kühlmittelverbrauch ist proportional zur benötigten Kälteleistung und hängt wesentlich vom Wassergehalt und der notwendigen Mischungstemperatur ab. Für Immissionsmessungen liegt er im Bereich von 10 kg/m<sup>3</sup> bzw. je nach Probenahme im Bereich von 1 – 5 kg/h.

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V., die das Forschungsvorhaben unter der Forschungsvorhabenummer 10923 aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft (BMWi) gefördert hat.

## Literatur

1. Lütze, K.: *Probenahme im Abgas von Feuerungs- und Müllverbrennungsanlagen*, VDI Reinhaltung der Luft (Hrsg.): Dioxine – Vorkommen, Bestimmung, Bewertung, Entsorgung, Schriftenreihe Band 3, Düsseldorf 1986, S.23-56
2. Lütze, K. ; et al.: *Standardisierung der Emissionsmessung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe*, Forschungsbericht Umweltbundesamt 10402163, Abschlußbericht, 1988
3. Umweltbundesamt (Hrsg.), *Luftqualitätskriterien für ausgewählte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe*, Berichte 1/79; Berlin: Erich-Schmitt-Verlag, 1979
4. Fitch W I. · Smith D H · *Analysis of adsorption properties and adsorbed species on commercial polymeric carbons*

- ... von, H. H., *Measurement of absorption properties and absorption spectra on commercial polymeric carbons*, Environ. Sci. Tech. 13 (1979) S.341-346
5. Tomingas, R.: *Remarks on the Sampling Procedure for polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere*, Fres. Z. Anal. Chem. 279 (1979) S.97-101
6. Grimmer, G.: *Qualitätssicherung bei der Probenahme von Stoffen am Beispiel der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH)*, Staub-Reinhalt. Luft 48 (1988) S.177-181
7. Reid, Prausnitz, Poling: *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1986
8. Gmehling, Kolbe: *Thermodynamik*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1988
9. Baehr, Hans Dieter: *Thermodynamik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981
10. Lucas, Klaus: *Thermodynamik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995
11. Yaws, C.: *Physical Properties – A Guide to the Physical, Thermodynamic and Transport Property Data of Industrially important Chemical Compounds*, Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company
12. Polt, Axel: *Zur Beschreibung der thermodynamische Eigenschaften reiner Fluide mit "Erweiterter BWR-Gleichung"*, genehmigte Dissertation, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Maschinenwesen, Kaiserslautern 1987
13. *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 7: Stoffwerte*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1986