

Reduzierung von n-Hexan-Emissionen im Abgas von Ölmühlen

Sachbericht (Schlussbericht)

FuE-Einrichtung:

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.

Laufzeit des Projekts: 01.07.2023 bis 30.04.2026

Projekt-Nr.: 49VF220024

Sachbericht

1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung und Erforschung geeigneter Verfahren, die eine Minderung von *n*-Hexan im Abgas von Ölmühlen unter den Grenzwert von 20 mg/m³ (i. N., tr.) ermöglichen, ohne den CO₂-Footprint der Produkte signifikant negativ zu beeinflussen. Dazu waren umfangreiche Parameterstudien an Versuchsaufbauten im Labor vorgesehen, deren Ergebnisse durch Untersuchungen an Realanlagen validiert werden sollten. Zur Entwicklung eines tragfähigen verfahrenstechnischen Konzepts gemäß BVT-Kriterien war es erforderlich, die ausgewählten Verfahren auch hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit zu betrachten. Geplant war, alle *n*-Hexan führenden Prozessstufen mittels einer Prozesssimulation (AspenPlus®) unter Berücksichtigung aller Massen- und Energietransportvorgänge zu untersuchen. Damit war es möglich, relevante Daten zur Abschätzung einer Ökobilanz zu generieren und gleichzeitig Optimierungspotenziale zu identifizieren.

2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

Im Folgenden werden die im Rahmen dieses Vorhabens untersuchten Technologien systematisch dargestellt. Die Beschreibung umfasst die Planung und den Aufbau der Abgasaufbereitung, die Vorbereitung der Messtechnik sowie die Durchführung und Auswertung der Versuche.

Die folgenden Technologien wurden untersucht:

- Adsorption an Aktivkohlen
- (Ionisation - Behandlung mit Kaltplasma)
- Biofiltration
- Thermische Katalyse

Neben der Adsorption und der Biofiltration wurden ein Kaltplasma sowie zusätzlich eine thermische Katalyse zur Behandlung des Abgasstromes eingesetzt. Die Versuche mit der Kaltplasmaanlage wurden während des Projektes abgebrochen, da die *n*-Hexan Minderungsleistung unter den Erwartungen lag und gravierende sicherheitstechnische Bedenken an der bereitgestellten Anlage die Versuche erheblich beeinflussten.

Insgesamt wurde in allen Anlagen die Abscheidung bzw. Zersetzung von *n*-Hexan in einem Konzentrationsbereich von 14 ppm (50 mg/m³) bis 56 ppm (200 mg/m³) mit einer rel. Feuchte von 30 % bis ca. 80 % (95 % beim Bioreaktor) im Abgasstrom ermittelt. Die Volumenströme variierten von Anlage zu Anlage, so dass die *n*-Hexan-Dosierung für jede Anlage angepasst werden musste. Über Messfühler waren Feuchte und Temperatur bestimmbar, die *n*-Hexankonzentration im Roh- und Reingas wurde über FTIR-Systeme erfasst.

Folgende Stoffe wurden dabei eingesetzt: *n*-Hexan (picograde, Promochem), Stickstoff 5.0, Druckluft, VE-Wasser gemäß DIN 3696:1991.

1) Ionisation

Kaltplasma

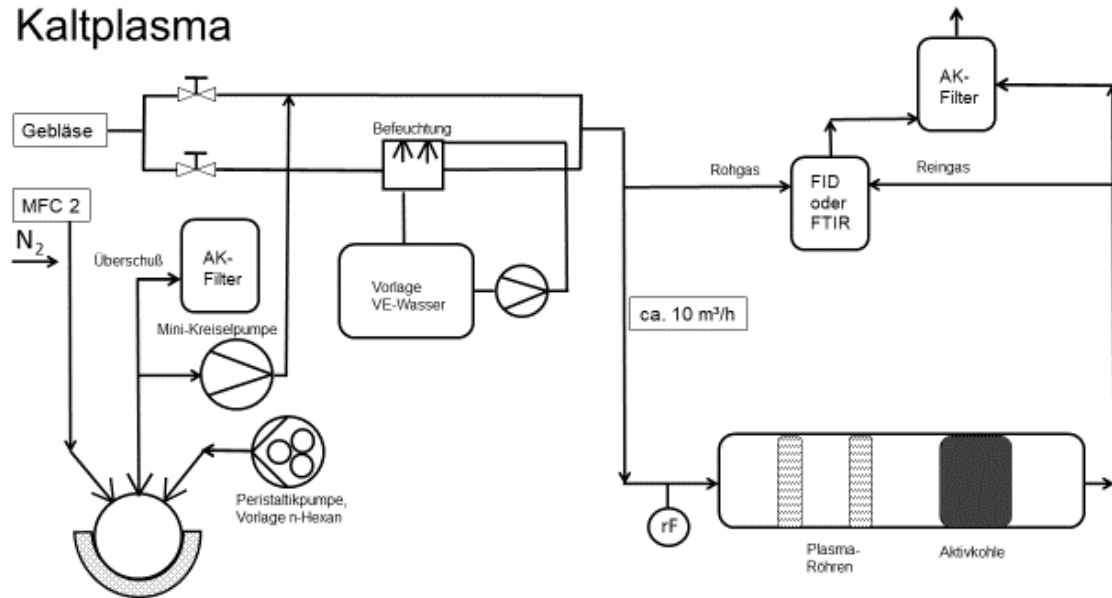


Abbildung 1: Kaltplasmaanlage - Skizze und Foto

Um die Technik der Ionisation in Bezug auf die Minderung von *n*-Hexan bewerten zu können, wurde im Rahmen des Forschungsprojektes eine Versuchsanlage der Firma PlasUV gemietet. Diese Anlage bestand aus einem rechteckigen Kanal mit zwei Kaltplasmamodulen mit jeweils 25 Watt Leistung sowie einer Aktivkohlematte am Austritt aus dem Kanal. Das dargestellte System in Abbildung 1, insbesondere die *n*-Hexandosierung, ist spezifisch für Volumenströme bis max. 10 m³/h angefertigt worden. Die Peripherie (Feuchtedosierung, *n*-Hexan-Dosierung, Volumenstromförderung) war zwar für einen geringeren Volumenstrom ausgelegt worden, konnte aber durch Anpassung des Stickstoffstromes, eine

größere Axialpumpe, ein größeres Gebläse und eine völlig neue FeuchteEinstellung über Zweistoffdüsen, den vollständigen *n*-Hexan-Konzentrationsbereich (50 – 200 mg/m³) im größeren Volumenstrombereich abdecken. Die Kaltplasmaanlage selbst bestand aus zwei Kaltplasmaeinheiten und einem herausnehmbaren Aktivkohlefilter in einem Kunststoffgehäuse. Die Kaltplasmaeinheiten waren mit einer geringen Spaltbreite zueinander montiert, so dass das durchströmende Gasgemisch dem elektrischen Feld möglichst intensiv ausgesetzt wurde. Bei der Kaltplasma-Behandlung entstand Ozon, welches der Aktivkohlefilter zurückhielt. Allerdings adsorbierten auch Kohlenwasserstoffreste an der Aktivkohle. Zusätzlich war am Ende des Abgasstranges ein weiterer Aktivkohlefilter als Polizeifilter, der den Austrag von Ozon oder durch die Kaltplasmabehandlung gebildete Substanzen verhindern sollte, installiert.

Für die Untersuchungen zur Ionisation wurde ein Abgasstrom mit 10 m³/h bei 20 °C und 50 % rel. Feuchte durch die Versuchsanlage geleitet und die Minderungsleistung bestimmt. Die *n*-Hexan-Konzentration im Rohgas wurde dabei zwischen 50 und 200 mg/m³ (14-56 ppm) variiert.

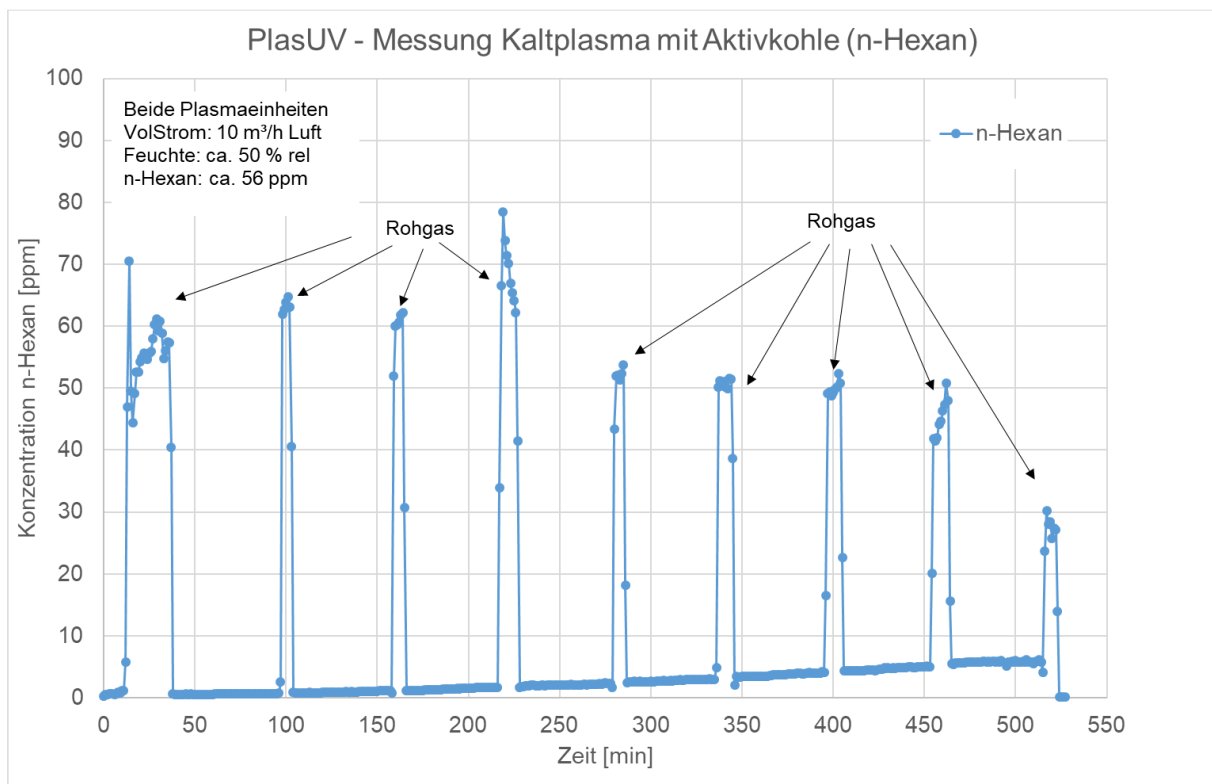


Abbildung 2: Verlauf der *n*-Hexan-Konzentration am Ausgang der Kaltplasmaversuchsanlage bei ca. 56 ppm *n*-Hexan (200 mg/m³), 20 °C, 50 % rF

Abbildung 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der *n*-Hexan-Konzentration im Reingas hinter der Kaltplasmaanlage. Gleichzeitig wurde in regelmäßigen Abständen auch die Rohgaskonzentration überwacht. An den verschiedenen hohen Peaks im Diagramm ist zu erkennen, dass die *n*-Hexan-Konzentration im Rohgas über den Versuch hinweg nicht konstant war. Die anfänglichen Probleme der *n*-Hexan-Dosierung bei dieser ersten Messung konnten später jedoch behoben werden. Unabhängig

davon ist an dem Verlauf der *n*-Hexan-Konzentration im Reingas zu erkennen, dass der Wert von anfänglich 0 ppm im Laufe der ca. 8-stündigen Versuchszeit kontinuierlich anstieg und zum Ende etwa 6 ppm betrug. Es kann davon ausgegangen werden, dass die in der Versuchsanlage vorhandene Aktivkohlematte bereits nach wenigen Stunden ihre Beladungskapazität erreicht hatte und daher ein *n*-Hexan-Durchbruch hinter der Anlage im Reingas zu sehen war.

Parallel zu den Messungen von *n*-Hexan wurde auch die Ozonkonzentration im Reingas überwacht. Der Verlauf der Ozonkonzentration über der Versuchsdauer ist in Abbildung 3 dargestellt.

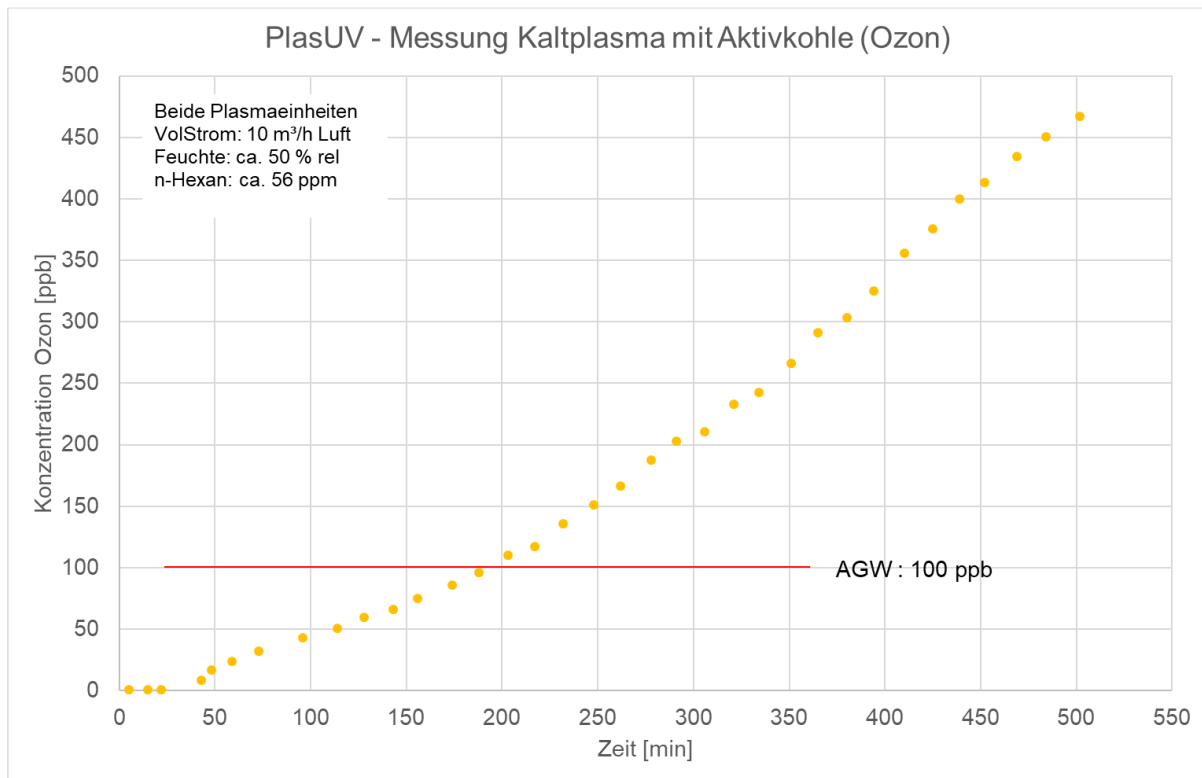


Abbildung 3: Verlauf der Ozonkonzentration am Ausgang der Kaltplasmaversuchsanlage bei ca. 56 ppm *n*-Hexan (200 mg/m³), 20 °C, 50 % rF

Direkt nach dem Einschalten der Kaltplasmaanlage war Ozon im Reingas detektierbar. Die Konzentration stieg im Laufe des Versuches mit ca. 40 ppb/h kontinuierlich an. Nach etwa 200 Minuten wurde der frühere MAK-Wert von 100 ppb Ozon überschritten.

Da die Minderungsleistung der Ionisation bzgl. der *n*-Hexanemission im Fokus stand, wurden die Versuche mit der Kaltplasmaanlage ohne eingebaute Aktivkohlematte wiederholt. Das Ergebnis der Messung ohne Aktivkohle ist in Abbildung 4 dargestellt.

Im Diagrammverlauf ist die *n*-Hexan-Konzentration im Reingas mit und ohne aktive Kaltplasmamodule bei 14 ppm und 56 ppm *n*-Hexan dargestellt, d.h. die Konzentration ohne aktives Plasmamodul entspricht der Rohgaskonzentration. Aus den Messungen geht hervor, dass die *n*-Hexan-Konzentration durch das Einschalten der Kaltplasmamodule bei beiden Konzentrationsniveaus um ca. 20 % reduziert wurde. Die Umsetzung erfolgte direkt mit dem Einschalten der Anlage. Der ermittelte Umsatz von 20 % *n*-Hexan war bei diesen Versuchen unabhängig von der Rohgaskonzentration.

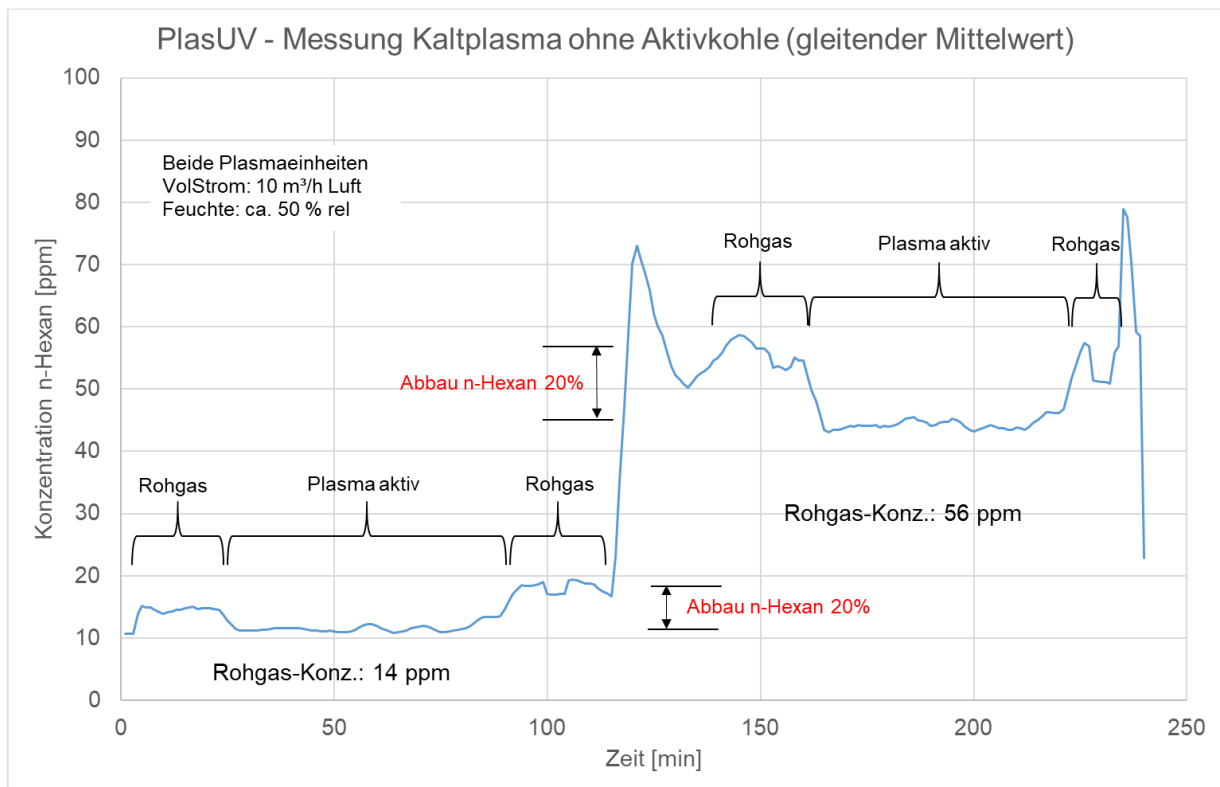


Abbildung 4: Verlauf der *n*-Hexan-Konzentration am Ausgang der Kaltplasmaversuchsanlage ohne Aktivkohle bei 14 und 56 ppm *n*-Hexan, 20 °C, 50 % rF

Parallel dazu wurde auch die Ozonkonzentration überwacht. Diese betrug zum Ende des Versuchs ca. 59.500 ppb und stellte damit ein erhebliches Gefährdungspotential dar.

Aufgrund der zu geringen Minderungsleistung des *n*-Hexan von nur ca. 20 % und der parallel entstehenden sehr hohen Ozonemission durch die originäre Leistung des Kaltplasmas wurden die Untersuchungen an dieser Versuchsanlage beendet. Nur durch den zusätzlichen Einsatz von Aktivkohlematten war mit der Kaltplasmaversuchsanlage eine Reduktion der *n*-Hexankonzentration bis zum erforderlichen Grenzwert von 20 mg/m³ möglich, wobei diese Reduktion mit einer erheblichen Ozonemission und damit einer Arbeitsplatzgefährdung einherging.

2) Biofiltration

Biofilter

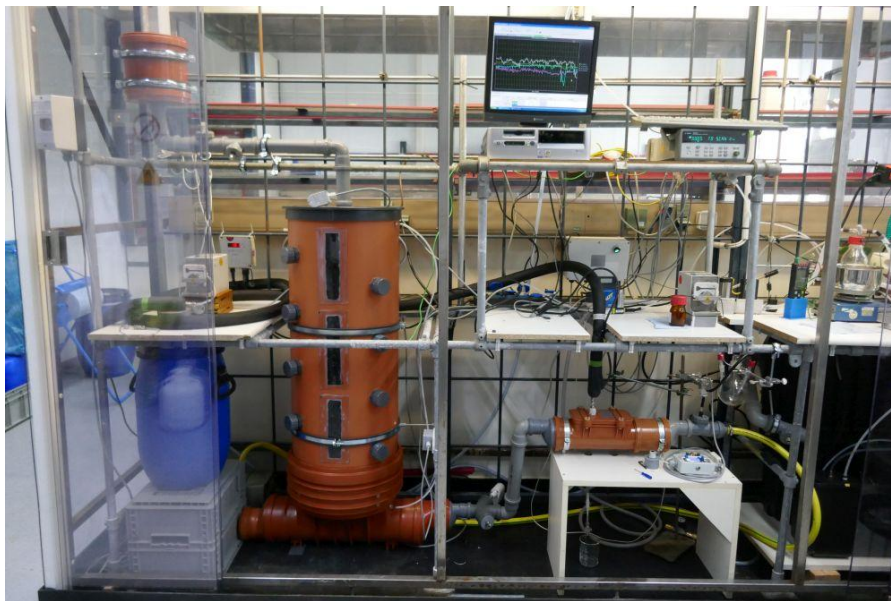
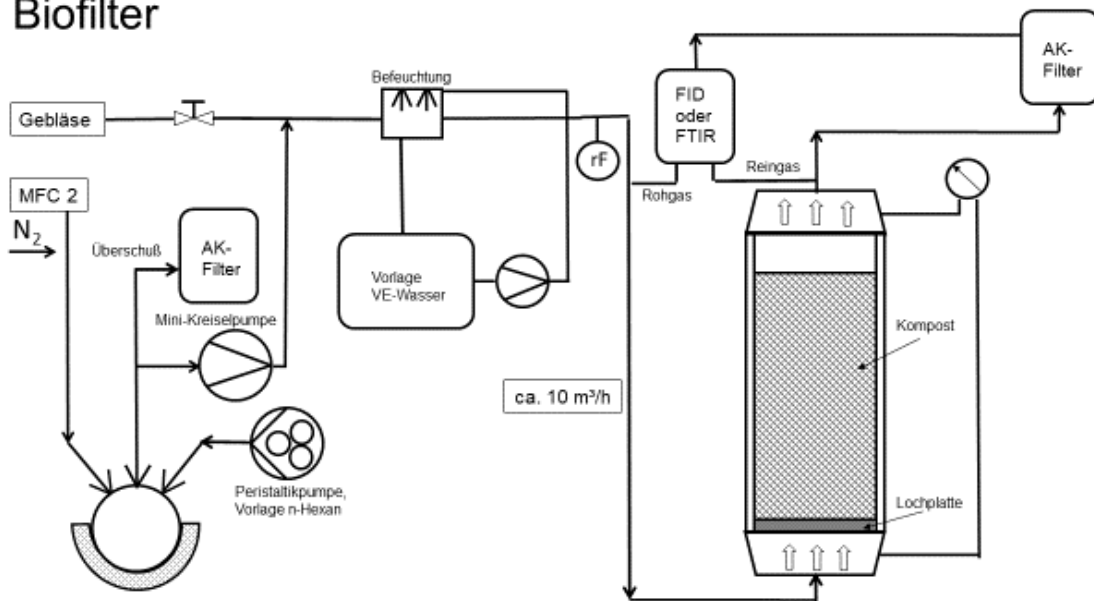


Abbildung 5: Biofilterlaboranlage – Skizze und Foto

Auf Basis intensiver Recherchen und eines intensiven Austausches mit Herrn Prof. Dr. Sabo (Hochschule Rhein-Main in Wiesbaden) wurde der in Abbildung 5 skizzierte und auf dem Foto gezeigte Bioreaktors aufgebaut. Mit Hilfe von Standardbauteilen konnte die notwendige Größe des Biofilters zur Gewährleistung seiner Funktion erreicht werden. Damit aus verschiedenen Tiefen des Biofilters Proben genommen werden konnten, waren über die gesamte Länge Probenahmestellen eingebaut. Hier konnte auch die Feuchte des Substrats und die Temperatur bestimmt werden. Visuell, auf Basis der Farbe des Substrates, konnte die Funktionstüchtigkeit des Reaktors eingeschätzt werden. Dafür wurden mehrere

Fenster in den Reaktor eingebaut. Der Biofilter wurde von unten nach oben mit dem Prozessgas durchströmt. Wesentlich war, dass das Prozessgas sich annähernd in der Feuchte-Sättigung befindet. Hier wurden konstante Werte von ca. 95% rel. Feuchte angestrebt.

Der Bioreaktor wurde mit einem Substrat (Gemisch aus Kompost (Rottegrad 3) und Blähton (Partikelgröße 5-10 mm) im Verhältnis 2:1) befüllt, befeuchtet und gedüngt (N-, P- Dünger). Über mehrere Wochen wurde der Bioreaktor bei konstanter Feuchte (ca. 95% durch Befeuchtung des Eintrittsgasstromes), einem Volumenstrom von 6 m³/h und einer *n*-Hexan-Rohgaskonzentration von 56 ppm betrieben, bis er einen reproduzierbaren Zustand erreichte. Wesentliche Einstellungskriterien waren dabei die Feuchte und der CO₂-Gehalt in den Abgasströmen. Die Konzentrationen im Reingas sollten über denen im Rohgas liegen. Des Weiteren waren eine regelmäßige Düngung und Befeuchtung des Komposts notwendig. Unter diesen Bedingungen konnte für einen Volumenstrom von 6 m³/h und eine *n*-Hexan-Rohgaskonzentration von 56 ppm ein *n*-Hexan – Umsatz von 50 bis 60% erreicht werden, so dass in Folgeversuchen die *n*-Hexan-Rohgaskonzentration sowie der Volumenstrom variiert wurden.

Abbildung 6 oben zeigt den Umsatz und die Reingaskonzentration von *n*-Hexan in Abhängigkeit der *n*-Hexan-Rohgaskonzentration bei einem konstanten Volumenstrom von 6 m³/h bzw. 100% Last. Abbildung 6 unten zeigt den Umsatz von *n*-Hexan in Abhängigkeit des Volumenstroms (Variation der Last von 50 bis 150%) sowie die dazu erreichte Reingaskonzentration von *n*-Hexan.

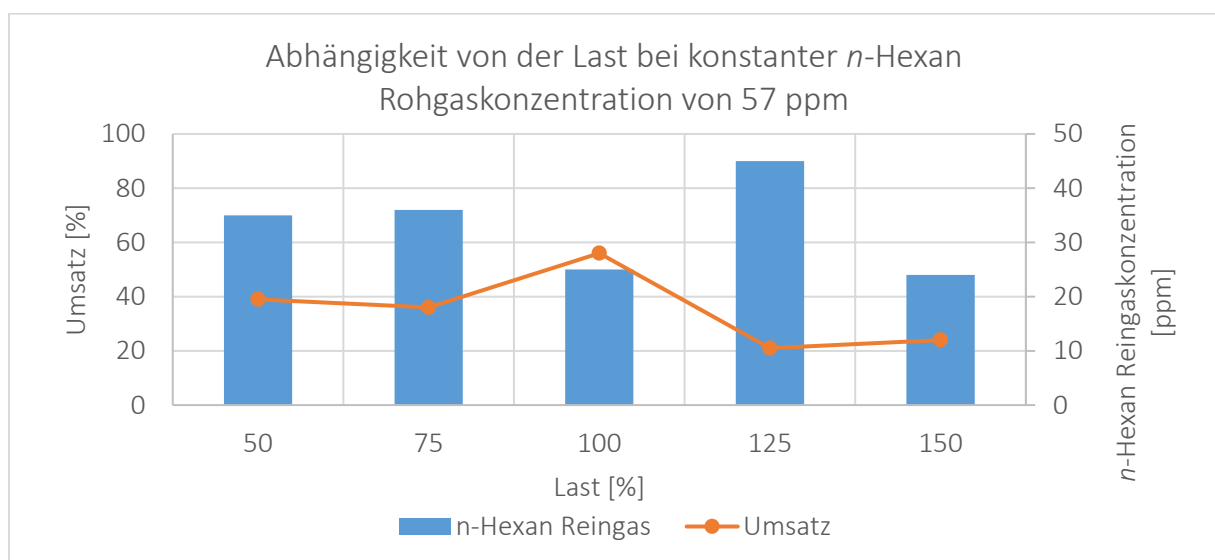
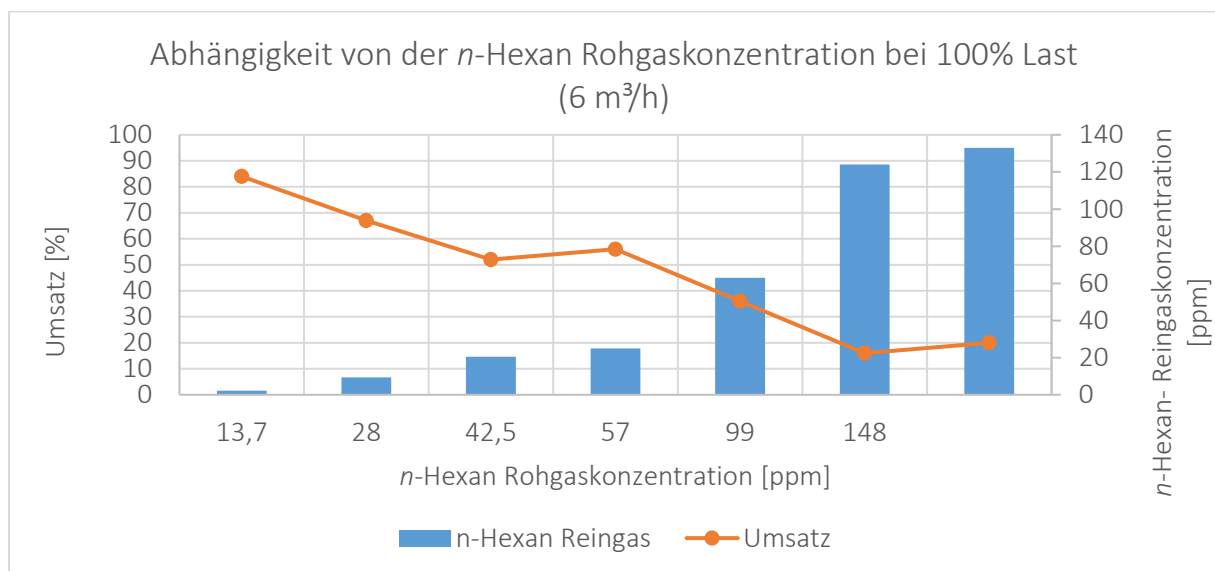


Abbildung 6: Ergebnisse der Biofilterversuche

Im Konzentrationsbereich zwischen 13,7 – 57 ppm konnten Umsätze von 50 – 90 % erreicht werden. Allerdings konnte lediglich bei Eingangskonzentrationen von 13,7 ppm der Grenzwert von 20 mg m⁻³ bzw. 5,6 ppm unterschritten werden. Zudem wurde festgestellt, dass Volumenstromänderungen einen teilweise erheblichen Einfluss auf den Umsatz aufwiesen. Aufgrund der Volatilität des Umsatzes, der zu hohen Ausgangskonzentrationen sowie des unzuverlässigen Betriebes (Substratfeuchte, Dünger, Bakterienwachstum) wird die Biofiltertechnologie als nicht zielführend zur Reduktion von *n*-Hexan eingeschätzt.

3) Adsorption an Aktivkohle

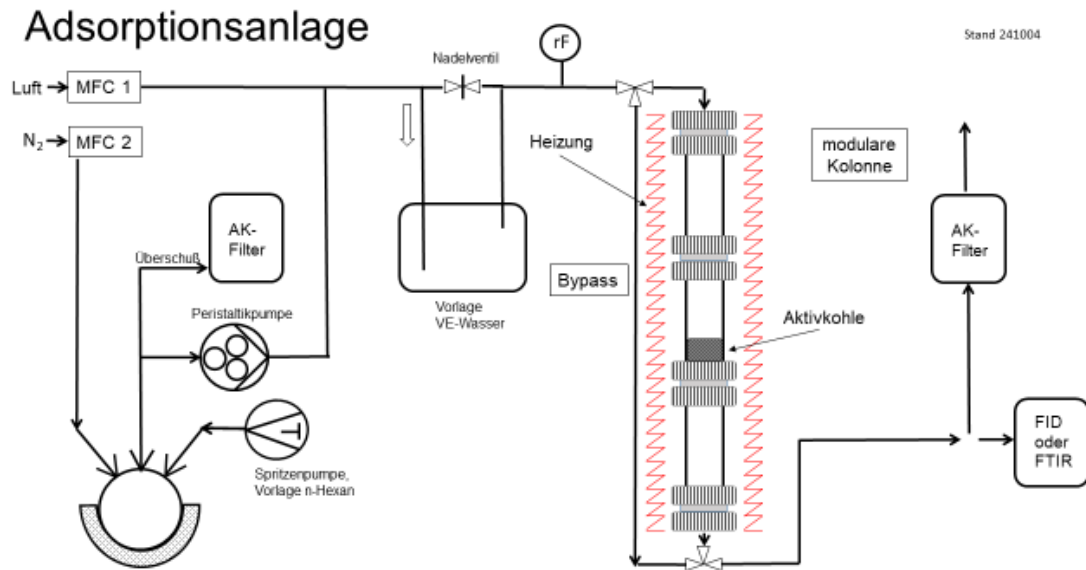


Abbildung 7: Adsorptionsanlage - Skizze und Foto

Die Aktivkohle wurde jeweils in modular aufgebauten Kolonnen vorgelegt und dann mit dem Gasstrom durchströmt. Damit eine Einstellung von *n*-Hexan-Konzentration und Feuchte unabhängig von der Kolonne erfolgen konnte, wurde eine Bypassleitung vorgeschaltet. Es wurden die Aktivkohlen „AddSorb™ GA“ der Firma „Jacobi“ (nachfolgend AK1) sowie eine Hochleistungsadsorbensprobe der Firma „Adsor-Tech“ bzw. „Blücher“ mit der Art. Nr. 100921 (nachfolgend AK2) mit folgenden Parametervariationen untersucht und die Ergebnisse gegenübergestellt:

- Volumenstrom: 5 – 10 l/min
- Konzentration: 14 – 56 ppm (50 – 200 mg/m³)
- Temperatur: 25 – 80 °C
- Feuchte: 0 – 80 %

Zu jedem Versuch wurde eine Durchbruchskurve aufgezeichnet und die erreichte Gleichgewichtsbeladung errechnet. Abbildung 8 zeigt beispielsweise die Durchbruchskurve der Adsor-Tech Aktivkohle mit Beaufschlagung von 14 ppm *n*-Hexan. Ab etwa 40 Minuten Versuchszeit überstieg die *n*-Hexan Konzentration im Reingas die Grenzwertkonzentration von 5,6 ppm. Die errechnete Gleichgewichtsbeladung lag bei 0,2 g *n*-Hexan / g Aktivkohle.

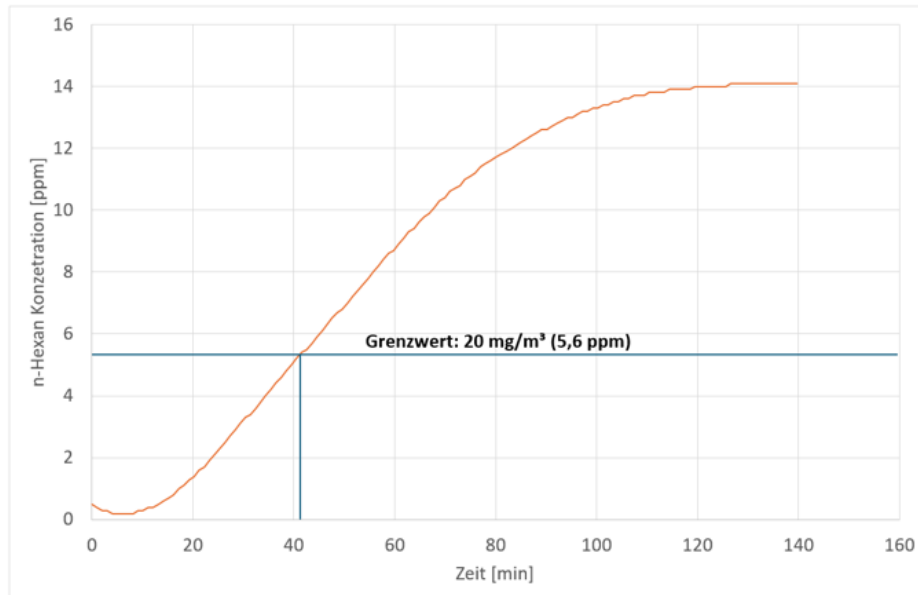


Abbildung 8: Durchbruchskurve AK2 (Adsor-Tech Aktivkohle) mit Beaufschlagung von 14 ppm *n*-Hexan (50 mg/m³), $m_{AK}=0,075\text{g}$, $V'=5\text{l/min}$, Feuchte: 40% errechnete Gleichgewichtsbeladung: 0,2 g_{*n*-Hexan}/g_{AK}

Aus den errechneten Gleichgewichtsbeladungen einzelner Versuche bei 25°C, trockenem Rohgas und variierenden *n*-Hexan-Konzentrationen wurden die Isothermen für beide Aktivkohlen aufgetragen und die Freundlich-Adsorptionsisothermen bestimmt (vgl. Abbildung 9). Es zeigte sich eine ca. 100% höhere Gleichgewichtsbeladung der AK2 gegenüber AK1 bei Partialdrücken von *n*-Hexan zwischen 0,014–0,057 mbar.

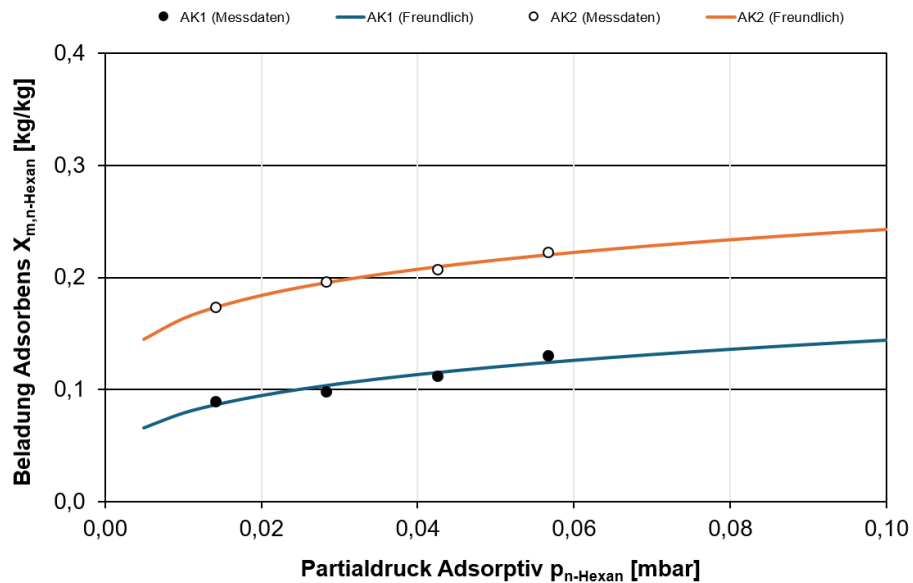


Abbildung 9: Freundlich-Adsorptionsisothermen für AK1 (Jacobi) und AK2 (Adsor-Tech) bei 25°C, Feuchte: 40%, Volumenstrom: 5 l/min

In Abbildung 10 und Abbildung 11 sind die Gleichgewichtsbeladungen beider Kohlen für relative Feuchten zwischen 0,4–0,8 bei 25°C und bei 60°C aufgetragen. Hierbei zeigte sich eine insgesamt höhere Gleichgewichtsbeladung bei AK2. Wie zu erwarten war, nimmt die Gleichgewichtsbeladung mit steigender Feuchte (ab 0,6) ab, da wahrscheinlich ein Verdrängungseffekt von Wasser gegenüber des *n*-Hexans auftritt. Bei 25°C bleibt die Gleichgewichtsbeladung bis zu einer Feuchte von 0,6 bei AK2 annähernd konstant. Bei 60°C beträgt die Gleichgewichtsbeladung von AK2 nur etwa 50% der Gleichgewichtsbeladung bei 25°C. Die Gleichgewichtsbeladung von AK1 ist bei 60°C um 20-50% geringer als bei 25°C. Bei einer relativen Feuchtigkeit von 0,6 und 60°C sind die Gleichgewichtsbeladungen beider Aktivkohlen in etwa gleich. Unerwarteter Weise steigt die Gleichgewichtsbeladung von AK1 sowohl bei 25°C als auch bei 60°C bis zu einem Peak bei einer Feuchtigkeit von 0,6 und fällt mit zunehmender Feuchtigkeit ab.

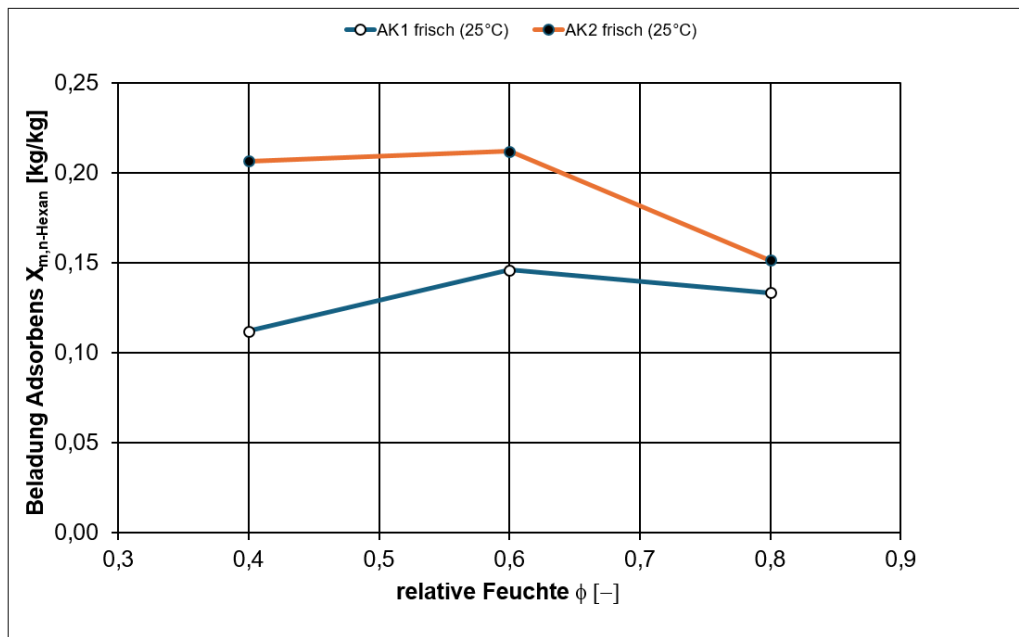


Abbildung 10: Gleichgewichtsbeladung bei variierender relativer Feuchte, Temperatur: 25°C, Konzentration: 42 ppm *n*-Hexan (150 mg/Nm³), Volumenstrom: 5l/min

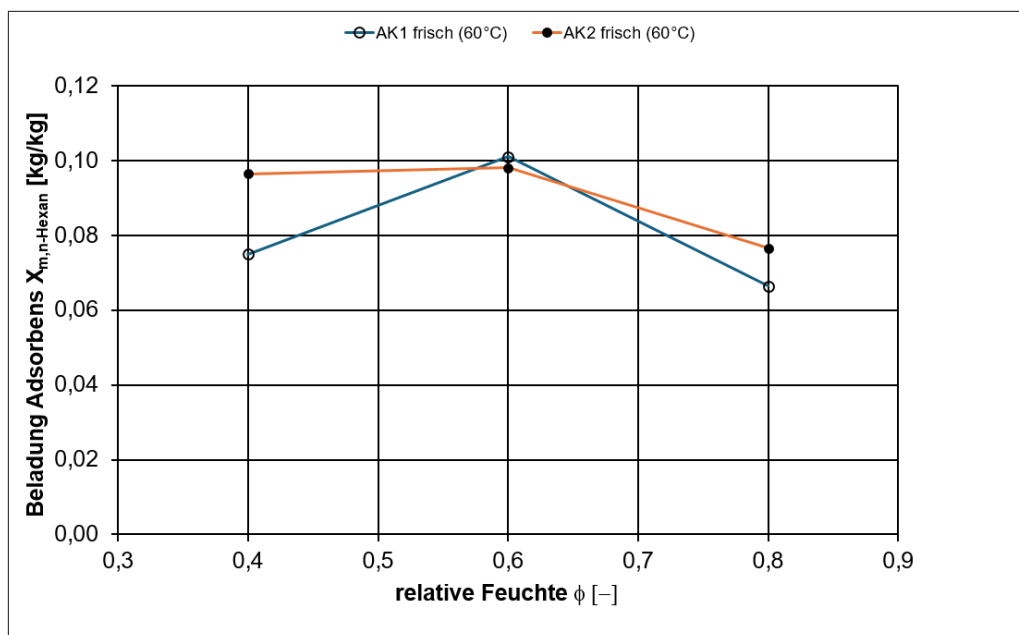


Abbildung 11: Gleichgewichtsbeladung bei variierender relativer Feuchte, Temperatur: 60°C, Konzentration: 42 ppm *n*-Hexan (150 mg/Nm³), Volumenstrom: 5l/min

Abbildung 12 zeigt die Gleichgewichtsbeladung beider Aktivkohlen bei konstanter Konzentration und variierender Temperatur. AK2 erreichte insgesamt eine höhere Beladung als AK1. Beide Aktivkohlen weisen die höchste Gleichgewichtsbeladung bei 25°C auf. Diese fällt annähernd linear bis 80°C ab. Die Gleichgewichtsbeladungen beider Aktivkohlen verringern sich zwischen 25°C und 80°C um etwa 60%. Bei 50°C ist die Gleichgewichtsbeladung beider Aktivkohlen annähernd gleich 0,1 kg *n*-Hexan pro kg Kohle.

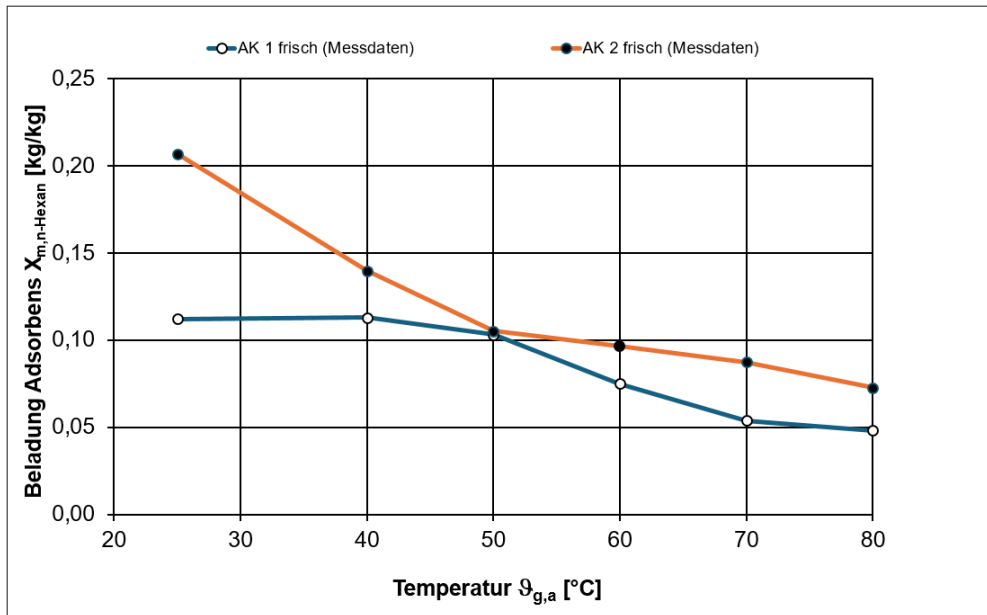


Abbildung 12: Gleichgewichtsbeladung bei variierender Temperatur zwischen 25-80°C, Konzentration: 42 ppm *n*-Hexan (150 mg/Nm³), Volumenstrom: 5l/min, Feuchte: 40%

Abbildung 13 zeigt die Variationsversuche des Volumenstroms. Ausgehend von 5 l/min wurde dieser auf 7,5 l/min und 10 l/min bei gleichbleibender Rohgaskonzentration, Feuchte und Temperatur erhöht. Die Gleichgewichtsbeladung stieg bis 7,5 l/min auf ein Maximum von 0,22 (AK2) und fiel bis 10 l/min auf 0,185 (AK2) ab, während sie bei AK1 für alle Volumenströme nahezu konstant bei ca. 0,145 blieb.

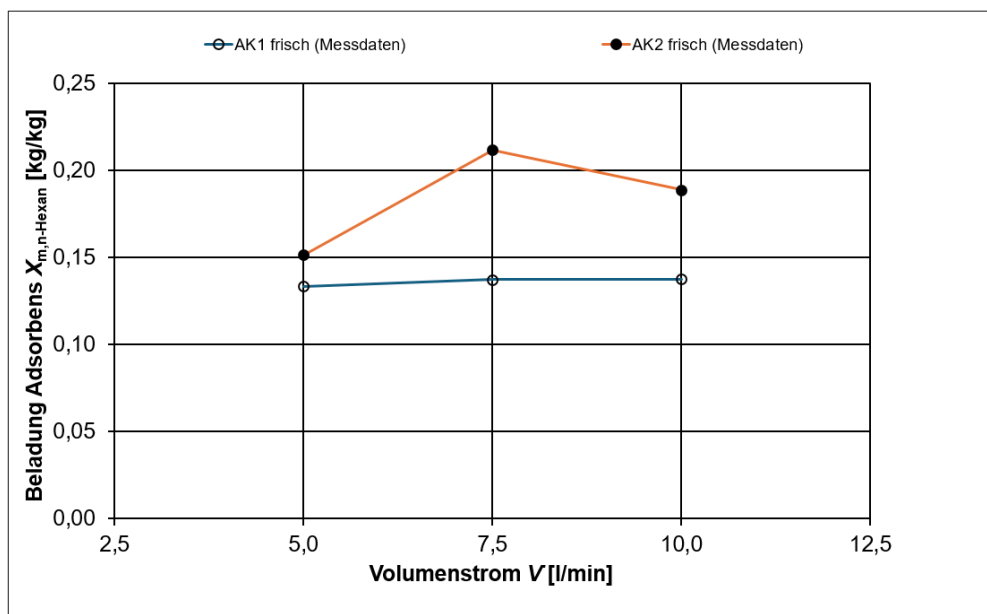
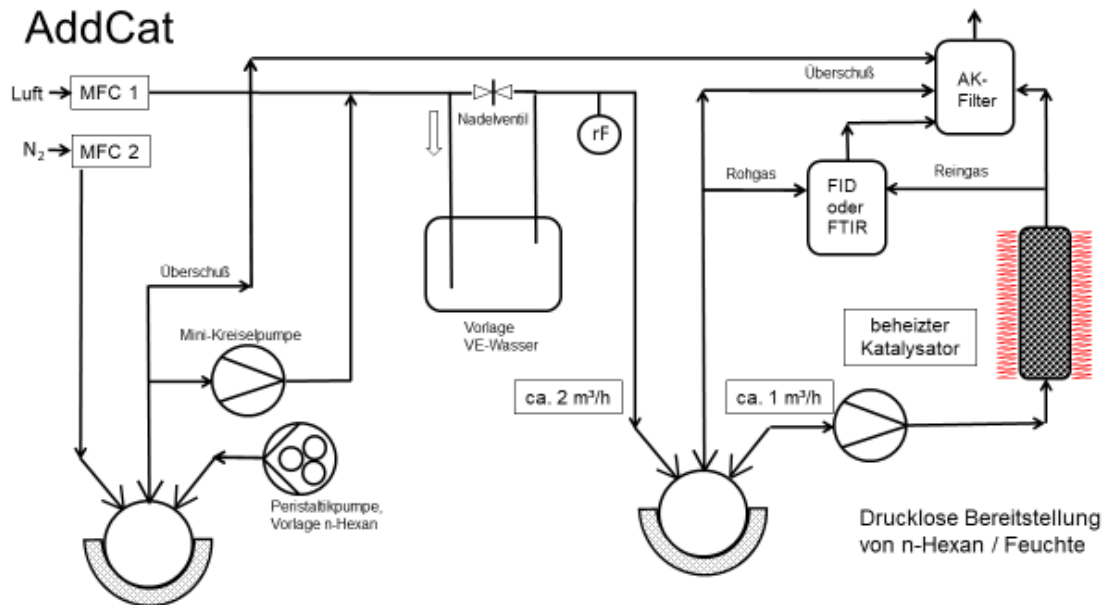


Abbildung 13: Gleichgewichtsbeladung bei variierendem Volumenstrom zwischen 5-10 l/min, Temperatur: 25°C, Konzentration: 42 ppm *n*-Hexan (150 mg/Nm³), Feuchte: 40%

4) Thermische Katalyse

Hierfür wurde von der Firma „AddCat“ eine Versuchsanlage mit einer Katalysatoreinheit für die Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von *n*-Hexan zur Verfügung gestellt (Abbildung 14). Es handelt sich um eine kleine Versuchsanlage, die für geringe Volumenströme entwickelt wurde. Der Katalysator besteht aus einem gedruckten Metallgitter, welches mit Platin und Palladium beschichtet war und von außen beheizt wurde.



Stand 281124



Abbildung 14: Katalysatorlaboranlage – Skizze und Foto

Für die Versuche wurde der Katalysator mit 1,6 m³/h Abgas durchströmt und auf bis zu 350 °C geheizt. Die *n*-Hexan-Konzentration wurde zwischen 50 und 200 mg/m³ (14 – 56 ppm, ergänzend 112 ppm) bei relativen Feuchten von 5 % bis 80 % variiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 15 dargestellt.

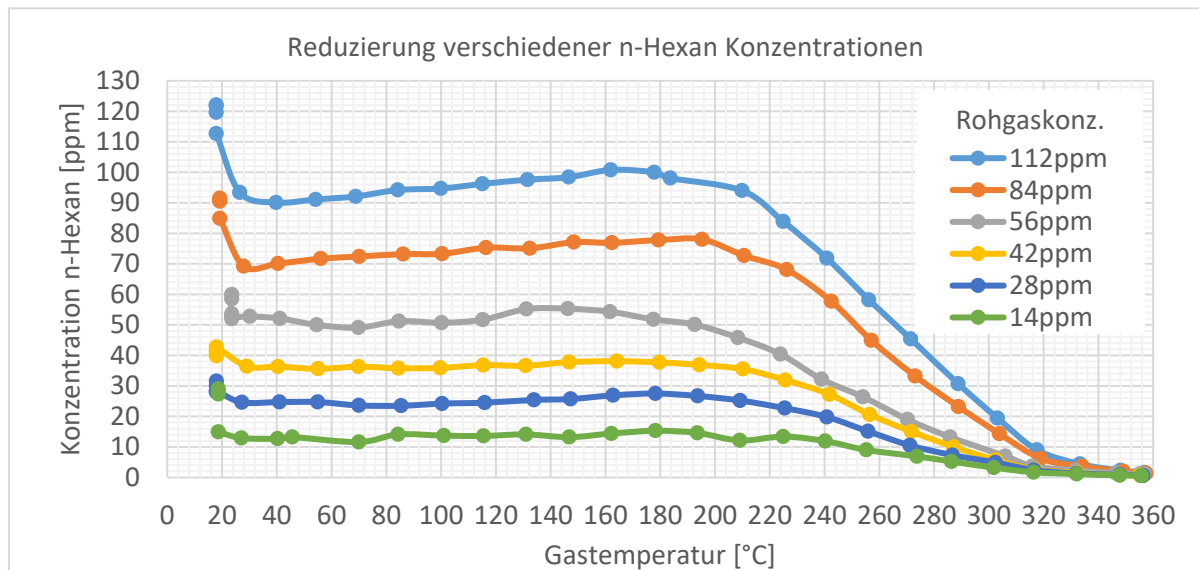


Abbildung 15: Ergebnisse der Versuche zur *n*-Hexan-Reduktion mittels katalytischem Verfahren, Änderung der *n*-Hexankonzentration in Abhängigkeit der Gastemperatur

Bei Temperaturen von 200°C fand nur ein geringer Abbau von *n*-Hexan statt, mit steigender Temperatur wurden *n*-Hexan-Umsätze bis 95% ermittelt. Eine Erhöhung der Verweilzeit führte zu einem verbesserten Umsatz, eine Erhöhung der relativen Feuchte verringerte den *n*-Hexan-Umsatz. Er blieb aber bei über 90%. Beispielhaft sind Abbauraten bei 350°C und 5, 60 und 80% r.F. in Abbildung 16 gezeigt.

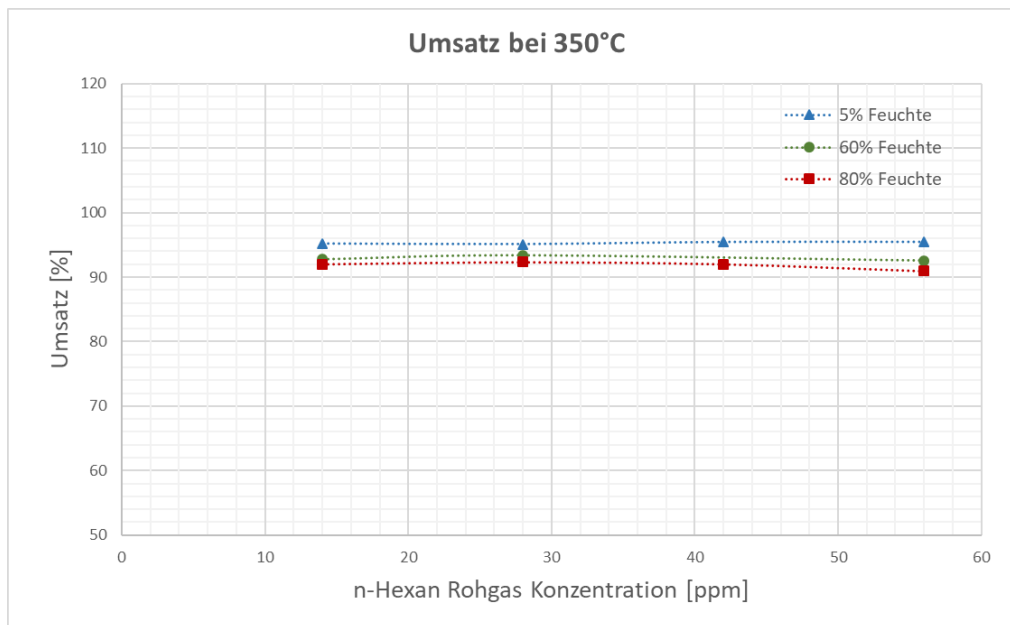


Abbildung 16: Ergebnisse der Versuche zur *n*-Hexan-Reduktion mittels katalytischem Verfahren, Darstellung des Einflusses der Feuchte auf den Umsatz bei einer Katalysatortemperatur von 350°C

5) Validierung des favorisierten Verfahrenskonzepts an einer Realanlage

Das am besten geeignete Verfahren zur Erreichung der Projektzielstellung aus den vorangegangenen Laborversuchen sollte ausgewählt und an einer realen Ölmühle getestet werden. Ziel war es, Unterschiede zwischen Laborversuchen und Vor-Ort-Untersuchungen zu ermitteln und die erzielten Laborergebnisse zu validieren.

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Katalyse	- Sehr zuverlässige Unterschreitung des Grenzwertes. - Katalysator ist stabil ggü. Feuchtigkeit.	- Energiebedarf zur Erreichung von 450°C Katalysatortemperatur. - <i>n</i>-Hexan wird zerstört.
Adsorption	- Hohe Adsorptionsfähigkeit. - <i>n</i>-Hexan kann zurückgewonnen werden.	- Energiebedarf für die Desorption. - Rohgas muss vor Adsorption getrocknet werden.
Biofilter	- Potenziell sehr niedriger CO₂-Fußabdruck.	- Hoher Betriebsaufwand (Feuchtereulation, Düngung, ...) - Unzuverlässige Umsatzrate. - <i>n</i>-Hexan wird zerstört.

Prinzipiell erwiesen sich sowohl die Katalyse als auch die Adsorption zur Abtrennung von *n*-Hexan als geeignet. Allerdings konnte im Projekt die Desorption des adsorbierten *n*-Hexans nicht getestet werden, sodass diese nicht bewertet werden konnte. Der Biofilter erwies sich als nicht zweckmäßig zur Einhaltung des Grenzwertes. Für die Katalyse bot die FA. „AddCat“ eine fertige Anlage im Prototypen-

Stadium an. Diese war für Volumenströme von 100 bis 200 m³/h mit einem Katalysator von 300 mm Länge und einem Innen-Durchmesser von 115 mm konzipiert. Der Katalysator wurde über eine Heizung von außen temperiert. Das verwendete Gebläse wurde über einen Frequenzumrichter angesteuert. Die Entnahme des zu behandelnden Gasstromes erfolgte über ein DN 110 Flex-Aluminiumrohr. Der gereinigte Gasstrom wurde über einen Kamin direkt abgeleitet.

Damit eine Umsatzrate bestimmt werden konnte, war die zeitgleiche Messung der Konzentration der Komponenten sowohl im Rohgas- als auch im Reingasstrom notwendig. Hierfür wurden zwei FTIR (Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie) Messsysteme der Firma „Gasmet“ eingesetzt. Beide Geräte waren in dem zu erwartenden Konzentrationsbereich mit *n*-Hexan kalibriert worden

An Realanlagen wird in der Regel für die Behandlung vorgepresster Saaten ein Gemisch aus verschiedenen Isomeren von Hexan eingesetzt. Dazu gehören u.a. 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, Dimethylbutane und als eines der Hauptbestandteile *n*-Hexan. Alle diese Komponenten erhalten die im Gasmet zum *n*-Hexan-Nachweis genutzten CH₃- und CH₂-Gruppen. Im Rahmen der Messgenauigkeit wurde auf eine Kalibrierung aller dieser Isomere zu deren Speziierung im Abgasstrom verzichtet. Die Messung bezieht sich daher ausschließlich auf *n*-Hexan.

Die Ölmühle, die für die vor Ort-Messungen zur Verfügung stand, ermöglichte den Zugang zum Abgas direkt am Schornstein. Der Abgasstrom ist ein Mischgasstrom, der zuvor einen alkalischen Wäscher und ein Biobeet (Geruchsminderung) durchlaufen hat. Der Volumenstrom liegt bei über 20.000 m³/h (i.B.f.). Der Schwefelgehalt des Gases wurde über Dräger-Röhrchen bestimmt und war erwartungsgemäß sehr gering. Für den Katalysator ist ein niedriger Schwefelgehalt essenziell, da Schwefelverbindungen als „Katalysator-Gift“ wirken und den Katalysator schnell schädigen. Die Feuchtefracht des Gasstromes war bei Temperaturen von 30 bis 35°C im Bereich der Sättigung.



Abbildung 17: Realversuche: Katalysepilotanlage links, FTIR rechts (Rohgas) und im Hintergrund (Reingas)

Abbildung 17 zeigt die Versuchsanlage nach Inbetriebnahme und ersten orientierenden Messungen.

Von den möglichen Parameter-Variationen

- Länge des Katalysators
- Volumenstrom (Verweilzeit im Katalysator)
- Temperatur des Katalysators

konnten aufgrund der limitierten Gesamtversuchszeit nicht alle Variationsoptionen realisiert werden. So wurde auf die Variation der Länge des Katalysators verzichtet und die maximale Länge des Katalysators verbaut. Variationen des Volumenstroms und der Katalysatortemperatur wurden durchgeführt.

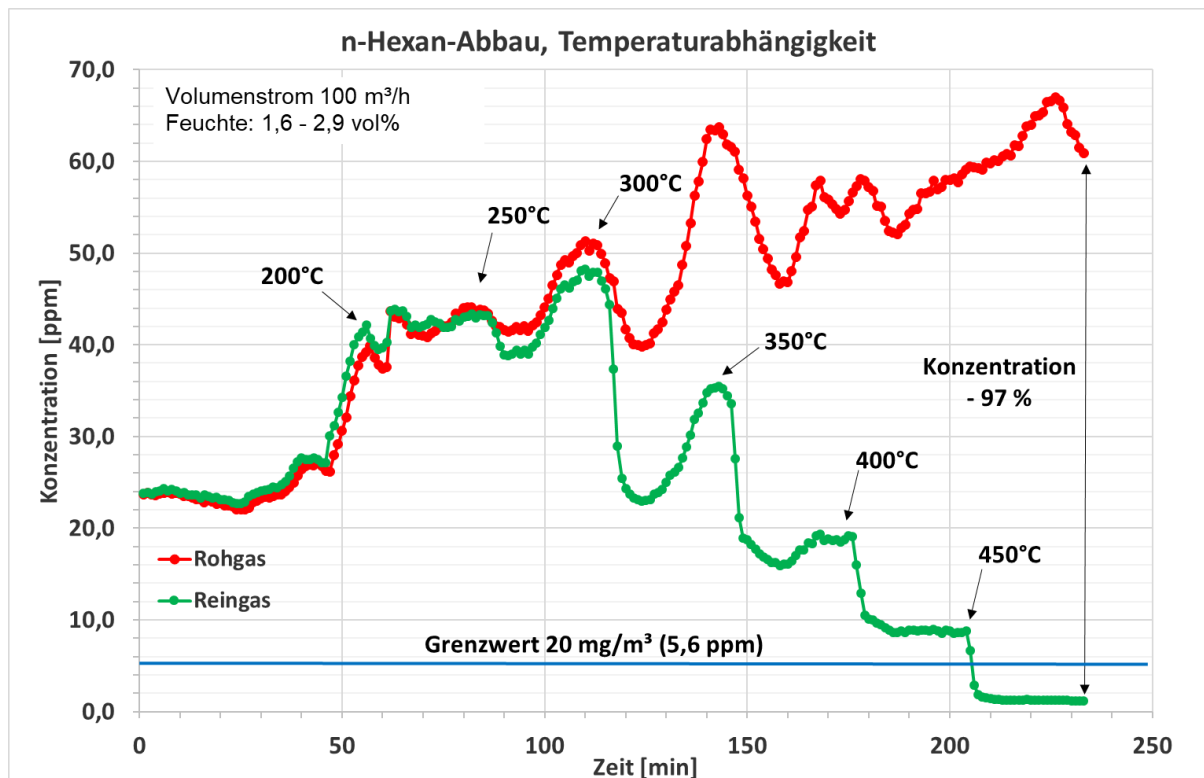


Abbildung 18: Realgasmessung, 100 m³/h Volumenstrom, Variation der Temperatur

In der ersten Versuchsreihe wurde der Volumenstrom (i.B.f.) konstant gehalten, und nur die Temperatur variiert. In Abbildung 18 ist gut erkennbar, dass bei Temperaturen von 200 und 250°C noch keinen Abbau des *n*-Hexans stattfand. Erst ab 300°C begann eine Umsetzung des *n*-Hexans, die *n*-Hexankonzentration im Reingas lag deutlich unter der im Rohgas.

Die Rohgas-Konzentration stieg bis zum Ende des Versuchslaufes auf über 65 ppm (ca. 230 mg/m³). Trotz dieses Anstiegs wurde bei 450°C Katalysatortemperatur der Grenzwert von 20 mg/m³ (5,6 ppm) deutlich unterschritten.

Zudem zeigte sich, dass die Versuchsbedingungen aufgrund der Schwankungen der Rohgaskonzentrationen (erster Tag 24 bis 65 ppm) nicht stationär waren.

Da bei 200 und 250°C kein Umsatz stattfand, wurden diese Temperaturen aus der Versuchsmatrix herausgenommen.

Es ist zeitlich aufwendiger die Temperatur zu variieren (Überschwingen der Heizungen) als einen Volumenstrom einzustellen. Aus diesem Grund wurden bei jeweils fest eingestellten Temperaturen die Volumenströme variiert. Die folgenden Temperaturen und Volumenströme wurden im Rahmen der durchgeführten Versuche betrachtet:

Temperaturen: 300, 350, 400, 450 °C

Volumenstrom: 100, 150, 200 m³/h (i.B.f)

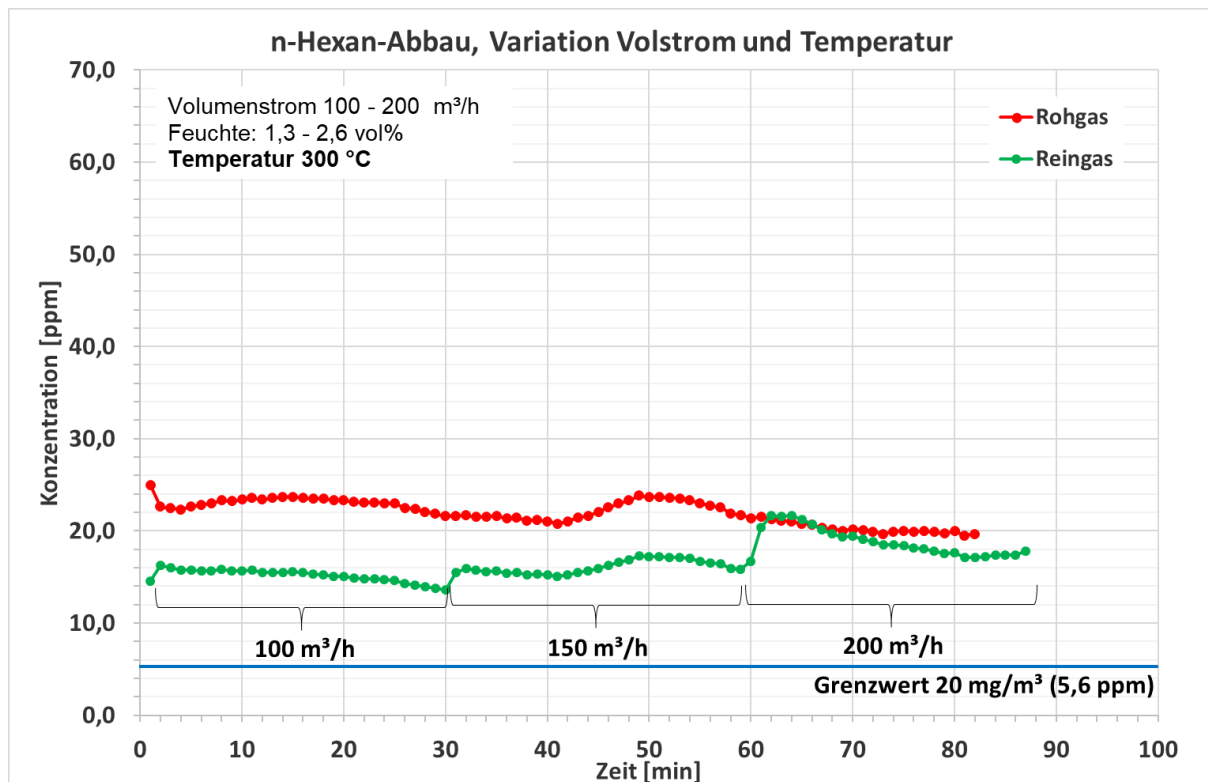


Abbildung 19: Realgasmessung, Temperatur 300°C, Volumenstrom 100, 150, 200 m³/h

Bei einer Temperatur ab 300°C begann die Konversion (vgl. Abbildung 18). Wie in Abbildung 19 deutlich sichtbar, veränderte sich die Konversion bei Erhöhung des Volumenstromes. Da die Verweilzeit im Katalysator bei zunehmendem Volumenstrom abnahm, ging entsprechend auch der Umsatz an *n*-Hexan zurück. Bei allen Volumenströmen wurde der Grenzwert nicht unterschritten. Eine Katalysatortemperatur von 300°C war daher nicht ausreichend. Da sich aus dem vorherigen Versuch der Temperaturvariation (Abbildung 18) eine Unterschreitung des Grenzwertes erst ab 450°C zeigte, wurden auf eine Variation des Volumenstroms bei 350°C und 400°C verzichtet und die Versuche stattdessen bei 450°C fortgeführt. Durch die Erhöhung der Temperatur des Katalysators auf 450°C wurde der Grenzwert bei Volumenströmen unter 200 m³/h deutlich unterschritten (vgl. Abbildung 20).

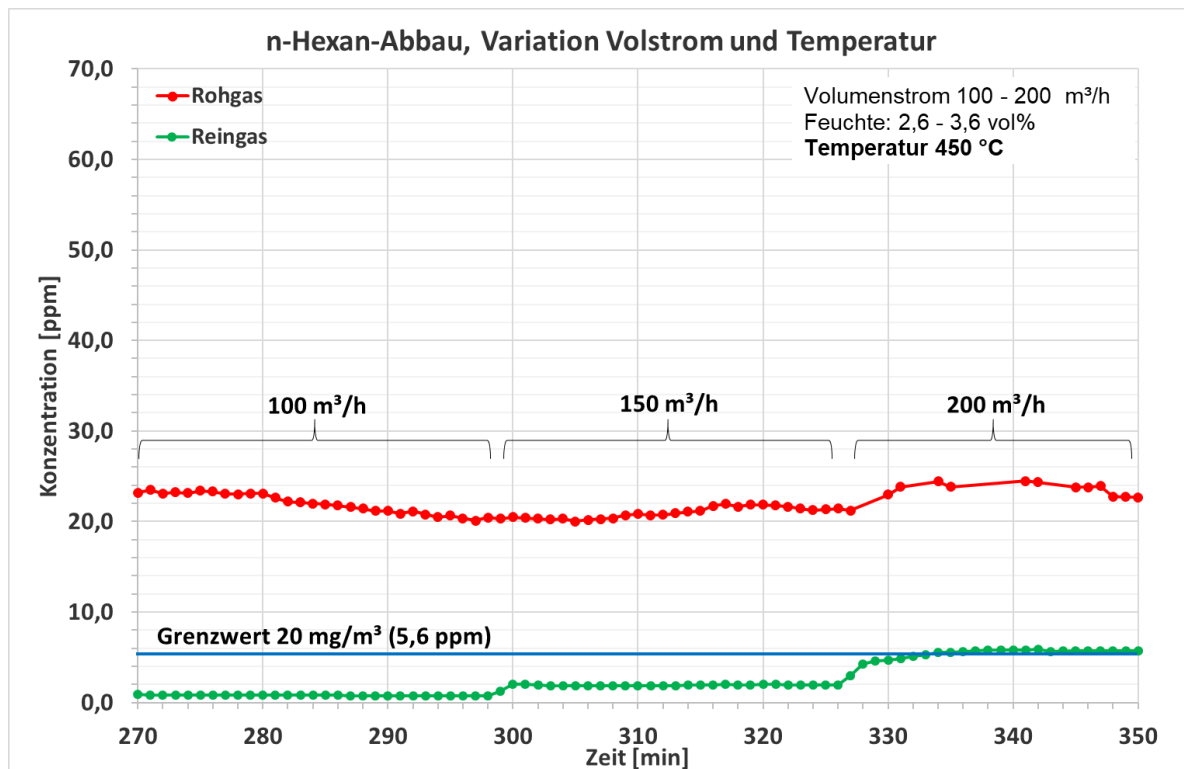


Abbildung 20: Realgasmessung, Temperatur 450°C, Volumenstrom 100, 150, 200 m³/h

Für den letzten Versuch, die Ermittlung der Stabilität über eine längere Laufzeit, wurden als Versuchsbedingungen eine Katalysatortemperatur von 450°C und ein Volumenstrom von 150 m³/h festgelegt.

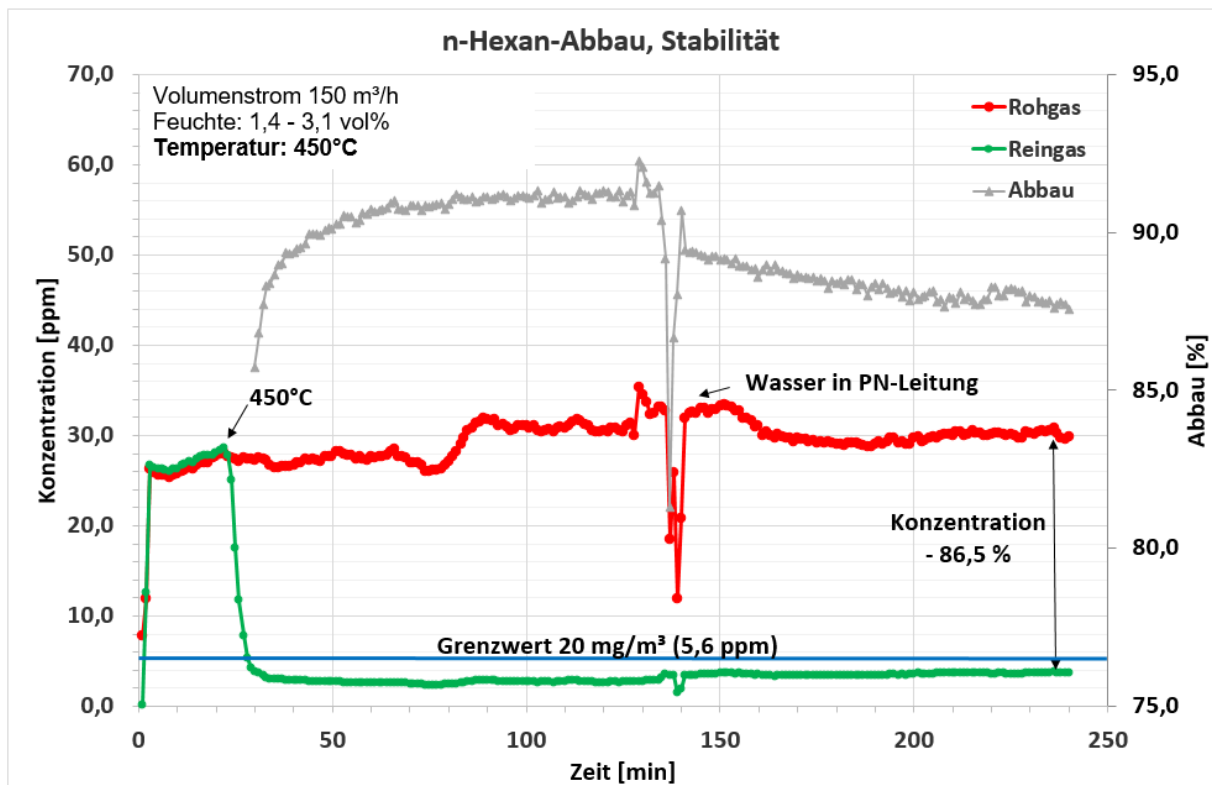


Abbildung 21: Realgasmessung, Temperatur 450°C, Volumenstrom 150 m³/h

In Abbildung 21 ist ein Phänomen gut zu erkennen, dass gehäuft auftrat: Die enorme Menge an Feuchte im Rohgasstrom kondensierte an verschiedenen Stellen der Zuleitung aus und sammelte sich in einer Schlaufe des Probenahmeschlauchs. Die Ansammlung an Feuchte ging so weit, dass die Kondensatmenge den Gasdurchgang behinderte und den kontinuierlichen Durchfluss einschränkte. Hierdurch traten unregelmäßig mit zunehmendem Kondensatanfall immer häufiger Ausschläge in der Anzeige bei der Rohgasmessung (in den Grafiken korrigiert) auf. Zeitnah wurde dann die Probenahmeleitung entfernt und geleert. Resultierend kam es zu einem Abfall der *n*-Hexan Konzentration, da kurzzeitig Umgebungsluft in das Messgerät gezogen wurde.

Das Katalysatorsystem reagierte auf Änderungen der Temperatureinstellung sehr schnell. Wird die Heizung aktiviert, erreicht sie nach ca. 6 Minuten schon eine Temperatur, die eine signifikante Konversionsrate und eine Reingaskonzentration deutlich unter dem Grenzwert von 20 mg/m³ ermöglicht. Eine deutliche Verringerung der Konversionsrate ist auch nach 4 Stunden nicht erkennbar.

Die Versuche belegen, dass durch Einsatz des Verfahrens der thermischen Katalyse der Emissionsgrenzwert von 20 mg/m³ (5,6 ppm) deutlich unterschritten werden kann. Auch unter Einfluss hoher Gasfeuchten (Gasstrom gesättigt bei Gastemperaturen von 30-35°C) konnten mit dem thermischen Katalysator Konversionsraten von über 85% erzielt werden.

6) Datenerhebung und Modellierung einer referenziellen Ölmühle

Datenerhebung

Ziel war es zunächst, Daten von Ölmühlen zu sammeln, um eine referenzielle Ölmühle definieren und damit die Randbedingungen der anschließenden Prozesssimulation bestimmen zu können. Im Wesentlichen zählten dazu Eingangsstoffströme sowie Kennwerte hinsichtlich Umsatzraten, Betriebsparameter, Emissionswerte und Energiebedarfe. Diese Daten wurden aus der einschlägigen Literatur wie z.B. VDI-Richtlinien (2592) erhoben und mit Experten der Ölmühlenbetreiber und im Ausschuss Sicherheit und Umweltschutz des Verbands der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e.V. (OVID) diskutiert.

In der Ölmühle wird vorkonditioniertes Saatgut gepresst. Der Presskuchen wird im zweiten Schritt in einer Gegenstromextraktion mit *n*-Hexan beaufschlagt, sodass das enthaltene Öl extrahiert wird. Dieses Öl-*n*-Hexan-Gemisch (Miscella) wird zur Miscella-Destillation geführt. Der extrahierte Presskuchen wird zu einer Toaster-Trockner-Kühler-Einheit (TTK) geführt, um das im extrahierten Presskuchen befindliche *n*-Hexan herauszutreiben. Dazu ist ein Eintrag von Luft und Dampf notwendig, weshalb aus der TTK-Einheit ein *n*-hexanhaltiger Abluftstrom (Abluft 1) resultiert. Darüber hinaus verbleibt ein Teil des *n*-Hexan im Schrot. Der TTK-Brüden wird zum Kondensatorsystem hinter der Miscella-Destillation geführt. Dieser Ölmühlenprozess wurde hinsichtlich der verfahrenstechnischen Gegebenheiten analysiert und ein Blockschaltbild der entsprechenden Prozessschritte und Stoffströme mit einer definierten Systemgrenze erstellt (Abbildung 22). Die Systemgrenze wurde so gewählt, dass alle *n*-Hexan-führenden Stoffströme, die in einem Gas-Flüssigphasengleichgewicht vorliegen, in der anschließenden Prozesssimulation abgebildet werden. Stoffströme in einem zwei- oder dreiphasigen Feststoffgemisch wurden analytisch per Blackbox auf Grundlage typischer Kennwerte und Annahmen berechnet.

Für die anschließende Prozesssimulation sind dementsprechend der Miscella-Strom sowie der TTK-Brüden relevante Eingangsgrößen, deren Bestimmung nachfolgend beschrieben sind.

Zunächst wurde die Kapazität der referenziellen Ölmühle auf 1.500 t verarbeitende Saat pro Tag festgelegt. Als Saat wurde eine Doppel-0 Rapssaat (Tabelle 1) mit 44% Öl-Anteil gewählt. 50% des enthaltenen Öls werden im ersten Schritt herausgepresst. In der Extraktion wird der Presskuchen mit 2t *n*-Hexan pro t Saat beaufschlagt [1]. Der extrahierte Presskuchen wird mit einem *n*-Hexanmassenanteil von 35 Gew.-% zur TTK geführt (vgl. [3]). Pro Tonne extrahierten Presskuchens werden 0,263 t Dampf eingetragen (vgl. [3]). Für die eingetragene Luft wurde ein Volumenstrom von 101.000 Nm³/h angenommen. Davon werden 1.000 Nm³/h mit ausgetriebenem *n*-Hexan und Dampf zum Kondensatorsystem geführt. 99,7% des *n*-Hexans aus dem extrahierten Prozesskuchen werden mit dem TTK-System zurückgewonnen. Es wurden mit *n*-Hexanemissionen aus dem TTK-Prozessstrang von 0,3 kg/t_{Saat} in der Abluft 1, und 0,18 kg/t_{Saat} im Schrot gerechnet [1]. Diese Annahmen stellen eine analytische Rechnung einer fiktiven Referenzölmühle basierend auf Literaturdaten dar und spiegelt in keiner Weise die tatsächlichen Stoffströme einer real existierenden Ölmühle wider.

Tabelle 1: Zusammensetzung Raps Doppel-0-Züchtung. Öl-Anteil: 44% [2]

Parameter	Kurzform	Gew.-%
Massenanteil Palmitic	C ₁₆	4
Massenanteil Stearic	C ₁₈	1,5
Massenanteil Oleic	C ₁₈₋₁	60
Massenanteil Linoleic	C ₁₈₋₂	20
Massenanteil Linolenic	C _{18-3-n3}	11
Massenanteil Arachidic	C ₂₀	0,5
Massenanteil Gadoleic Eikosadienoic	C ₂₀₋₁₊₂	1,5
Massenanteil Behenic	C ₂₂	0,4
Massenanteil Erucic	C ₂₂₋₁	0,4

Modellierung

Basierend auf den Daten der referenziellen Ölmühle wurde eine Prozesssimulation mit der Software „AspenPlus®“ durchgeführt. Ziel war es, Optimierungspotenziale an bestehenden Prozessen der Ölmühlen zu identifizieren, um die *n*-Hexankonzentration in Abluft 2 (Absorberabluft) zu reduzieren.

Modellbeschreibung

Zunächst wurde eine 2-Stufige Miscella Destillation in das Modell implementiert. Hier wird durch direkter Dampfeinspritzung (T=180 °C) das *n*-Hexan aus dem Öl-Hexan-Gemisch ausgetrieben. Öl und Wasser werden in einem darauffolgenden Öl Stripper thermisch voneinander getrennt. Die Brüden aller drei Apparate werden mit dem TTK-Brüden gemischt und zum Kondensatorsystem geführt, wo das Gemisch auf 30°C im Unterdruck bei 0,985 bar gekühlt wird. Dabei fällt ein Kondensat aus Wasser und *n*-Hexan an, welches zu einem Dekanter geführt wird. Im Dekanter wird eine hochkonzentrierte *n*-Hexanphase abgeführt und zur Extraktion zurückgeführt. Die zweite Phase wird in einem nachfolgenden Stripper gekocht, wodurch restliches *n*-Hexan aus dem Wasser abgetrennt und zum Kondensatorsystem zurückgeführt wird. Die Gasphase aus dem Kondensatorsystem wird mittels einer Mineralölaborption (medizinisches Weißöl bzw. Paraffin) gewaschen. Hierbei löst sich das *n*-Hexan im Paraffin und es bleibt eine gereinigte Gasphase (Abluft 2), die jedoch weiterhin Restmengen an *n*-Hexan enthält. Durch das Kochen des mit *n*-Hexan beladenen Paraffins entweicht das *n*-Hexan, welches in einem Kreislauf zum Kondensatorsystem zurückgeführt wird. Die Mineralölaborption ist dementsprechend der entscheidende Prozess zur Reduktion der *n*-Hexanemissionen aus der Abluft 2 des Miscella-Prozessstranges, weshalb hierauf ein besonderer Fokus gelegt worden ist.

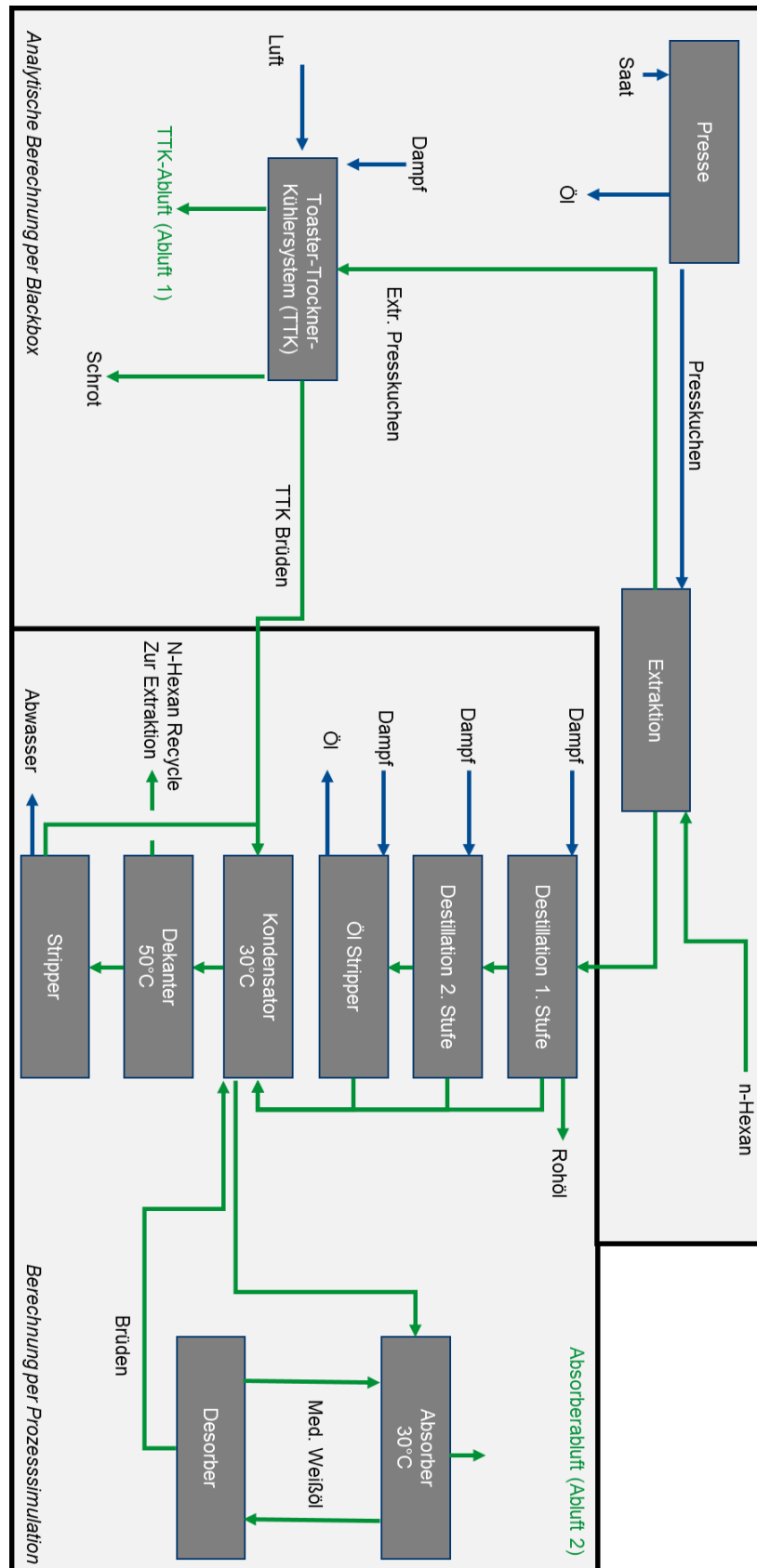


Abbildung 22: Fließbild der referenziellen Ölmühle, Darstellung der betrachteten Systemgrenzen und Berechnungsmethoden

Prozesssimulation und Optimierungspotenziale

Mineralölabsorption: Variation der Stufenzahl

Zur Berechnung dieses Prozesses wird angenommen, dass das Paraffin zu 50% aus Hexadecan und zu 50% aus Eicosan besteht. Entsprechend der Literatur werden in der Mineralölabsorption zwischen 25-179 $I_{\text{Paraffin}}/\text{m}^3_{\text{Gas}}$ verwendet [4]. Im Rahmen der Prozesssimulation wird ein gemittelter Wert von 102 $I_{\text{Paraffin}}/\text{m}^3_{\text{Gas}}$ verwendet. Die Mineralölabsorption wurde im Gleichgewicht berechnet. Hierzu wurde zunächst analysiert, wie sich eine variierte Stufenzahl auf die *n*-Hexan-Konzentration in der Abluft 2 auswirkt (Abbildung 23). Bei Stufenzahlen zwischen 1-5 nimmt die *n*-Hexan Konzentration degressiv ab, während die Abtrennung degressiv steigt. Ab 4 Stufen kann keine nennenswerte Verbesserung der Abtrennung erzielt werden. Die resultierenden Werte (Konzentration: 4.311 mg/Nm³ (i. N., tr.) Volumenstrom: 396 Nm³/h (i. N., tr.), *n*-Hexan-Verlust über Absorberabluft: 0,027 kg/t_{saat}) entsprechen typischen Werten einer realen Ölmühle [1]. Für die fortführenden Untersuchungen wird die Stufenzahl 4 gewählt.

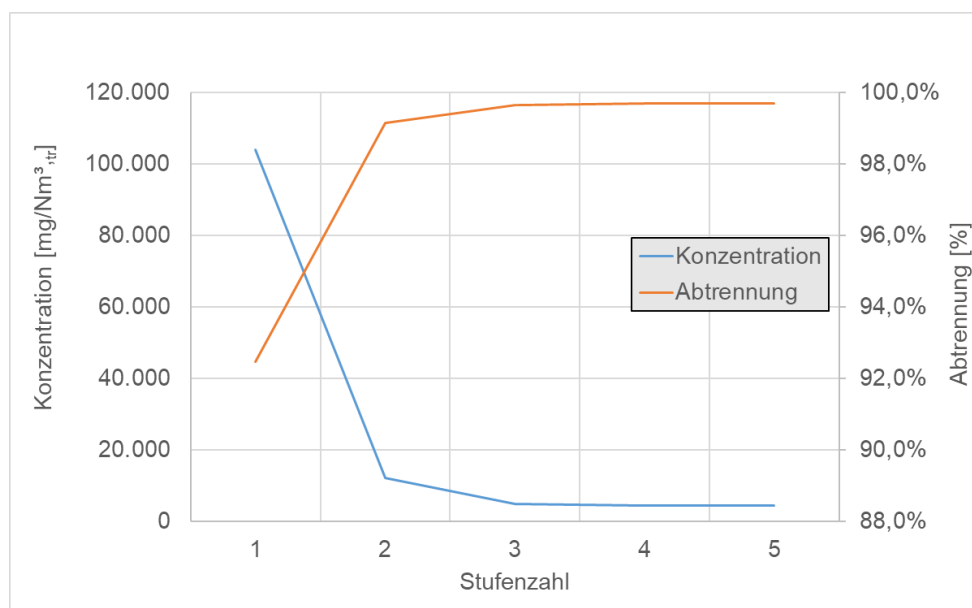


Abbildung 23: Absorption in Abhängigkeit der Stufenzahl

Mineralölabsorption: Variation von Druck und Temperatur

Auf eine Variationsrechnung von Druck und Temperatur innerhalb des Mineralabsorption- und Desorptionssystem wurde verzichtet, da gemäß VDI-Richtlinie 2592 [1] die Optimierungspotenziale erschöpft sind. Weil das Paraffin teilweise im Desorber verdampft und in geringen Konzentrationen zur Rohölseite des Ölmühlenprozesses zurückgeführt werden kann, sind klare Limitierungen hinsichtlich der Prozessführung gegeben. Somit ist die Bestrebung, so wenig Paraffin wie möglich in das Rohöl einzubringen von größerer Priorität als eine höhere Reduktion der *n*-Hexankonzentration in der Abluft 2 (Absorberabluft).

Kondensatorsystem: Variation der Temperatur

Die aus dem Kondensatorsystem abgezogene Gasphase ist der Hauptbestandteil der Abluft 2. Durch Absenken der Kondensatortemperatur kann das Volumen dieser Gasphase verkleinert werden. Aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte von Wasser (100°C) und *n*-Hexan (69°C) sollte dabei vermehrt *n*-Hexan auskondensieren. Dies hätte eine Reduktion der *n*-Hexankonzentration in der Abluft zufolge, allerdings auch eine Veränderung der Betriebsbedingungen wie z.B. das L/G-Verhältnis (Liquid to Gas ratio) und die Eingangstemperatur im Mineralölabsorber. Zudem muss die auskondensierte Phase, welche zum anschließenden Dekanter geführt wird, mehr erhitzt werden, um die angenommenen 50°C Betriebstemperatur einzuhalten. Die Ergebnisse der Temperaturvariation von 30°C bis 10°C im Kondensator sind in Abbildung 24 und Abbildung 25 dargestellt. Die Absenkung der Temperatur bewirkt eine Reduktion der *n*-Hexankonzentration in Abluft 2 um ca. 66% (4.311 mg/m³ i. N., tr. bei 30°C und 1.424 mg/m³ i. N., tr. bei 10°C). Allerdings befindet sich dieser Wert weiterhin weit oberhalb des diskutierten Grenzwertes von 20 mg/m³ (i. N., tr.). Zudem erhöht sich der Energiebedarf unter idealen Voraussetzungen im Kondensator um ca. 93 kWh/t_{Saat} sowie im Dekantersystem um ca. 107 kWh/t_{Saat}. Darüber hinaus ist es unklar, welche Auswirkungen eine Absenkung der Kondensatortemperatur auf den Gesamtprozess der Ölmühle sowie die Produktqualität hat.

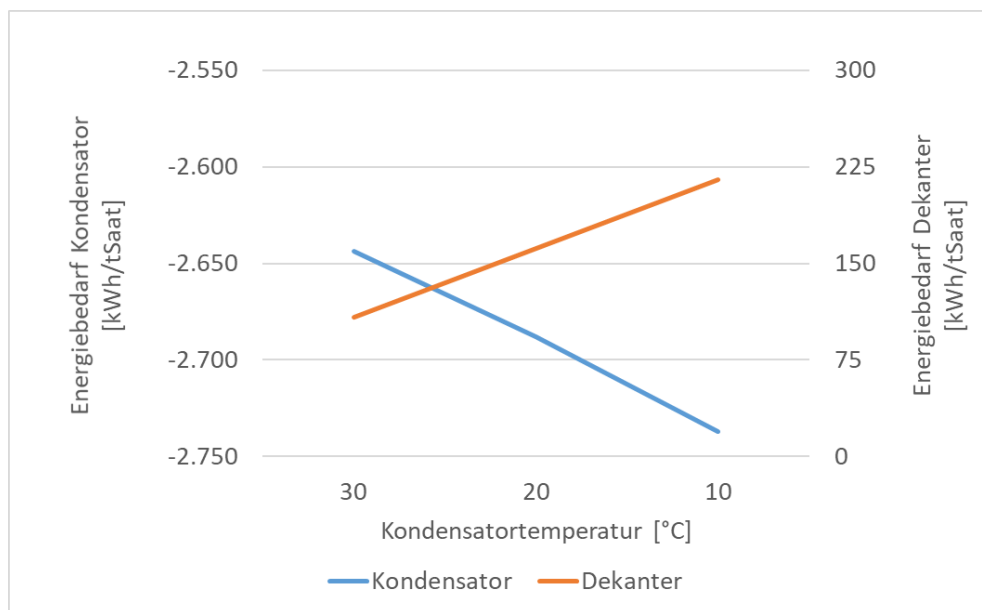


Abbildung 24: Berechneter Energiebedarf von Kondensator und Dekanter bei Variation der Kondensatortemperatur

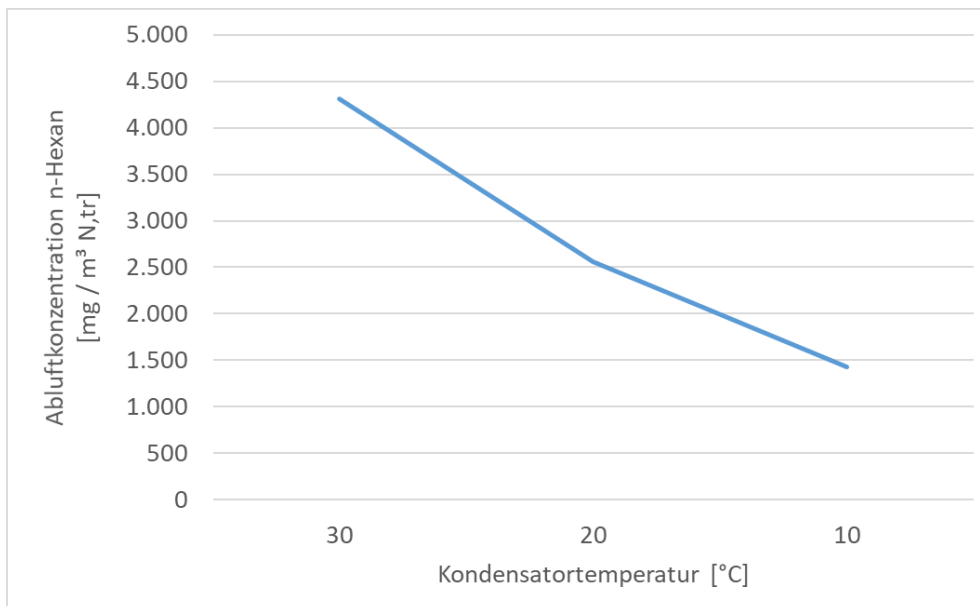


Abbildung 25: Berechnete *n*-Hexankonzentration in Abluft 2 in Abhängigkeit der Kondensatortemperatur

7) Ableitung von Handlungsempfehlungen und Ergebnistransfer

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen in diesem Projekt haben gezeigt, dass eine *n*-Hexanminderung unter den Grenzwert von 20 mg /m³ (i. N., tr.) möglich ist. Die getesteten Technologien sind allerdings mit einem zusätzlichen Energieaufwand und damit mit weiteren CO₂-Emissionen verbunden. Hieraus entsteht ein Zielkonflikt zwischen CO₂- und *n*-Hexan-Emissionen. Derzeit kann nicht quantifiziert werden, wie hoch die zusätzlichen CO₂-Emissionen eines entsprechenden Abgasreinigungsverfahrens im kommerziellen Maßstab ausfallen würden. Dazu müsste eine detaillierte Installationsplanung in einer realen Ölmühle durchgeführt werden, die die technischen Bedingungen erfüllt und zugleich eine Energieintegration einschließt. Um eine Idee für die Größenordnung des Energiebedarfs und der damit verknüpften CO₂-Emissionen zu erhalten, wurde deshalb eine Abschätzung durchgeführt, die die Integration einer kommerziellen Anlage an das Abgas der Ölmühle für zwei ideal berechnete Szenarien (Adsorptionsprozess, Katalyse) abbildet.

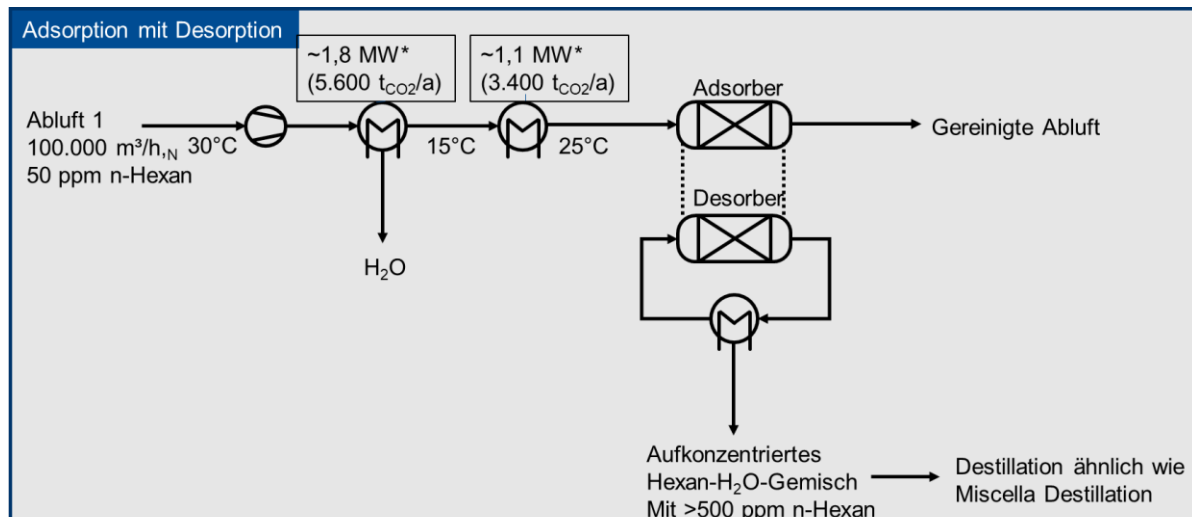


Abbildung 26: Möglicher Prozesspfad: Adsorption mit Desorption. * Ideal (Ohne Wirkungsgrade und Abwärmeverluste, CO₂-Faktor deutscher Strommix: 353 g/kWh)

Wie in Abbildung 26 dargestellt, könnte die Abluft 1 (TTK-Abluft, in diesem Beispiel mit 100.000m³/h (i. N.) und 50 ppm *n*-Hexan) per Adsorptions- und Desorptionsverfahren gereinigt werden. Dazu wird das feuchte Gas im ersten Schritt von 30°C auf 15°C gekühlt, um das Wasser zu kondensieren, welches die Adsorption sonst inhibieren würde. Vor Eintritt in den Adsorber wird das Gas wieder auf 25°C erwärmt, um optimale Adsorptionsbedingungen zu schaffen. Das adsorbierte *n*-Hexan wird mit heißem Wasserdampf desorbiert, sodass ein aufkonzentriertes *n*-Hexan-Wasser-Gemisch mit einer geschätzten Konzentration von über 500 ppm *n*-Hexan entsteht. Dieses könnte ähnlich wie die bereits existierende Miscella Destillation oder mittels Schwerkraftabscheider aufgetrennt werden. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass das *n*-Hexan nicht zerstört wird und für die Extraktion zurückgewonnen werden kann. Mit einer idealen thermodynamischen Berechnung sind dazu Energiebeiträge von ca. 1,8 MW zum Kühlen und 1,1 MW zum Erhitzen des Gases (entspricht 5.600 t_{CO2}/a bzw. 3.400 t_{CO2}/a bei deutschem Strom-Mix mit ca. 353 g/kWh) notwendig. Diese können im Rahmen einer energetischen Optimierung möglicherweise miteinander verschaltet werden, um den Energiebedarf zu senken. Dazu kommt ein wahrscheinlich größerer Bedarf an Energie zum Erzeugen des Desorptionsdampfes. Zu beachten ist zudem, dass Adsorbentien in regelmäßigen Intervallen getauscht werden müssen, was CO₂-Emissionen durch die Herstellung und Verwertung der Adsorbentien verursacht.

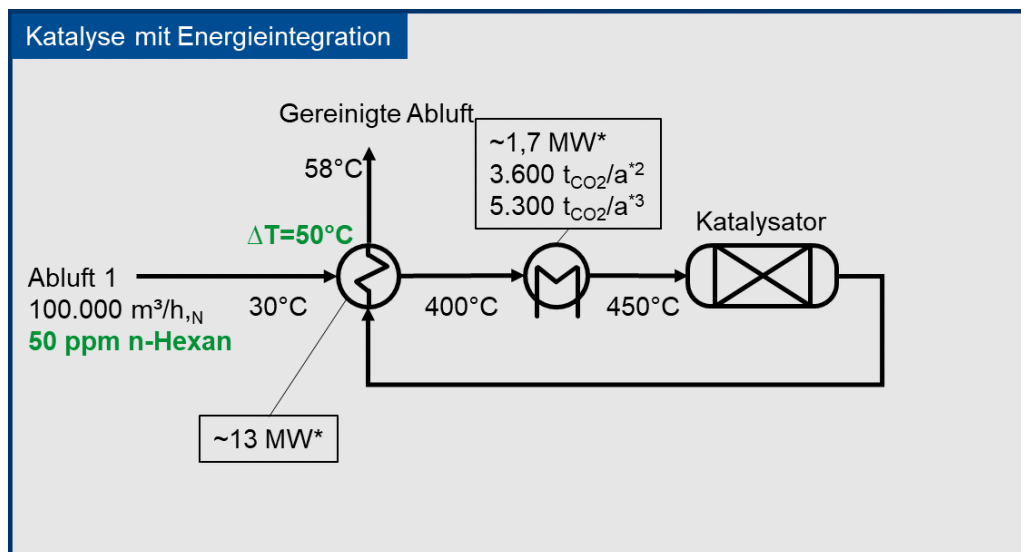


Abbildung 27: Möglicher Prozesspfad: Katalyse. * Ideal (Ohne Wirkungsgrade und Abwärmeverluste),
 ^{*2} Erdgas- CO_2 -Faktor: 242 g/kWh , ^{*3} CO_2 -Faktor deutscher Strom-Mix: 353 g/kWh

Ein weiterer möglicher Prozesspfad ist die Katalyse, bei der das *n*-Hexan aus Abluft 1 bei ca. 450°C an einem Katalysator oxidiert wird (Abbildung 27). Dazu müssen ca. 15 MW thermische Leistung in das Gas eingebracht werden. Es entsteht bei diesem Prozess ein zusätzlicher CO_2 -Fußabdruck aus dem Energiebedarf sowie dem Austausch des Katalysators. Unter idealen Voraussetzungen kann die Abluft 1 mittels eines Vorwärmers auf etwa $350 - 400^\circ\text{C}$ gebracht werden. Wie in Abbildung 28 zu sehen, verhält sich der Energiebedarf linear zum Temperaturgradienten (ΔT) des Vorwärmers. Bei einem ΔT von 50°C werden ca. 13 MW im Vorwärmer übertragen, sodass weitere 1,7 MW aufgebracht werden müssen, um das Gas auf 450°C Eintrittstemperatur zu heizen. Da die Katalyse eine exotherme Reaktion ist, wird bei der Umsetzung von *n*-Hexan Wärme frei. Allerdings ist die *n*-Hexan-Eingangskonzentration von 50 ppm tendenziell zu gering, um einen relevanten Anteil Wärme zu erzeugen. Wird mit einem unteren Heizwert des *n*-Hexans von 45 MJ/kg gerechnet, könnte unter idealen Voraussetzungen ab einer *n*-Hexaneingangskonzentration von ca. 350 ppm ein autothermer Betrieb in Abhängigkeit des Temperaturgradienten des Vorwärmers erfolgen. Bei einem ΔT von 100°C müssten ideal ca. 3,5 MW aufgebracht werden, was einer *n*-Hexankonzentration von ca. 700 ppm entspräche. Folglich kann mit dieser Abschätzung ein zusätzlicher CO_2 -Fußabdruck von mindestens $3.600 \text{ t}_{\text{CO}_2}/\text{a}$ bei Energiebereitstellung durch Erdgas und $5.600 \text{ t}_{\text{CO}_2}/\text{a}$ bei Energiebereitstellung durch den deutschen Strom-Mix angenommen werden.

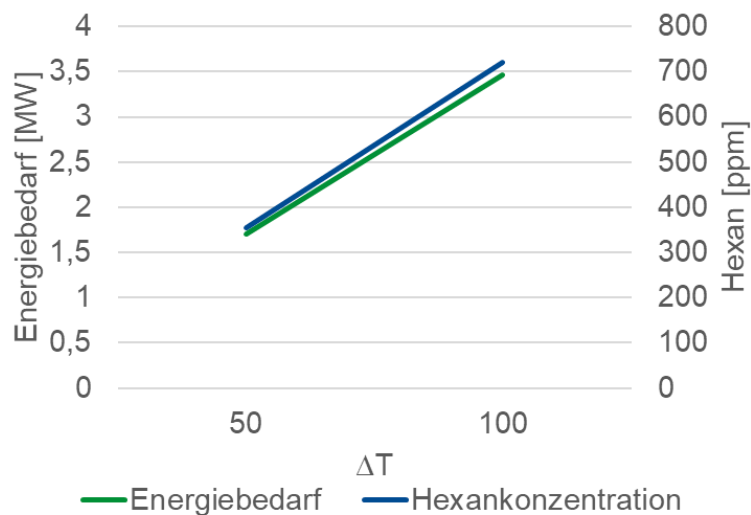


Abbildung 28: Energiebedarf in Abhängigkeit zum Temperaturgradienten des Vorwärmers sowie die dazu korrespondierende *n*-Hexan-Konzentration für einen autothermen Betrieb

Weitere Prozesspfade

Neben den beschriebenen Prozesspfaden I und II ist zudem auch eine Kombination beider Verfahren denkbar. Beispielsweise könnte das *n*-Hexan mittels Adsorption aufkonzentriert und anschließend in einer Katalyse umgesetzt werden. Hierdurch ließe sich ein autothermer Betrieb bzw. ein exothermer Betrieb realisieren. Im letzteren Fall könnte überschüssige Wärme aus der Katalyse zur Deckung des Energiebedarfes für die Desorption genutzt werden. Durch die Kombination beider Verfahren ließen sich dementsprechend energetische Vorteile nutzen, allerdings steigt der technische Aufwand zur Regelung dieser Kombination immens. Zudem fallen die Investitionskosten zur Installation beider Verfahren potenziell wesentlich höher als bei der Installation eines einzelnen Verfahrens aus.

3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Gemäß der Zielsetzung des Antrages wurden Verfahren zur Minderung von *n*-Hexan aus dem Abgas von Ölmühlen hinsichtlich der Minderungsleistung und des CO₂-Fußabdruckes untersucht. Es waren drei Technologien zur Untersuchung ausgewählt: Ionisation, Biofilter und Adsorption. Aufgrund einer unerwartet geringen Minderungsleistung und des entstehenden Gefährdungspotenzials (Ozonbildung) wurden die Ionisationsversuche abgebrochen. Zusätzlich wurde die Wirkung einer thermischen Katalyse auf die *n*-Hexanabscheidung untersucht. Wie vorgesehen, wurden relevante Parametervariationen (Volumenstrom, Konzentration, Temperatur, Feuchte) erfasst.

Die geplanten Versuche an einer Realanlage wurden mit einer Pilotanlage statt mit einer Laboranlage durchgeführt. Dies führte zu besser skalierbaren Ergebnissen, womit die Zielsetzung des Projektes übertroffen wurde.

In den Arbeitspaketen Simulation und Datenerhebung bestand die wesentliche Hürde darin, eine referenzielle Ölmühle zu definieren. Die Prozessparameter deutscher Ölmühlen unterscheiden sich z.T. deutlich und unterliegen ggf. Betriebsgeheimnissen. Vertraulich übergebene Prozessdaten wurden so angepasst, dass Rückschlüsse auf eine einzelne Ölmühle nicht möglich sind. Zudem wurde mit der Bildung von Durchschnittswerten versucht, eine Übertragbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. So konnten wie geplant Optimierungspotenziale in bestehenden Ölmühlen identifiziert werden (Kondensatorsystem).

Gemäß der Zielsetzung des Antrages sollten die relevanten Daten für ein tragfähiges verfahrenstechnisches Konzept ermittelt werden. Mit Hilfe der Prozesssimulation konnten sogar zwei ökobilanzielle Abschätzungen der Energiebedarfe und CO₂-Fußabdrücke für zwei mögliche kommerzielle Minderungstechnologien (Katalyse und Adsorption bzw. eine Kombination aus beiden Verfahren) durchgeführt werden. Dabei wurde festgestellt, dass für die Überführung in einen kommerziellen Maßstab der Integrationspunkt in eine Ölmühle von wesentlicher Bedeutung ist. Erst bei detaillierter Planung für eine Realanlage kann ein Konzept für eine Energieintegration entworfen werden, sodass sich die tatsächlichen Energiebedarfe und damit der CO₂-Fußabdruck von den in diesem Projekt errechneten Werten unterscheiden werden. Ferner sind Konzentrationen von Abgaskomponenten wie Schwefel bei der Integration zwingend zu berücksichtigen, da Schwefel i.d.R. Katalysatoren langfristig schädigt bzw. zerstört. Aus diesem Grund kann z.B. eine zusätzliche, vorgeschaltete Entschwefelungsanlage erforderlich sein.

Die zahlenmäßig geplante Arbeitszeit war angemessen und notwendig. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind die Personalkosten, Mietkosten für Laboranlagen, Kosten für Messinstrumente und eine „AspenONE“ Lizenz. Jede dieser Positionen war zwingend erforderlich, um die Zielsetzung des Projektes zu erreichen.

4. Darstellung der Innovationspotenziale und Applikationsmöglichkeiten

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung der Ergebnisse

Wissenschaftliche Bedeutung:

Es konnte ein erfolgreicher Nachweis der verfahrenstechnischen Eignung von Adsorptions- und heterogenen Katalyseverfahren zur *n*-Hexanminderung unter spezifischen Ölmühlen-Abgasbedingungen erbracht werden. Beide Verfahren wurden im Labor getestet. Darüber hinaus wurde das Katalyseverfahren im Pilotmaßstab an einer realen Ölmühle in Deutschland untersucht. Zu den spezifischen Abgasbedingungen gehörten die Prozessparameter:

- Vergleichsweise niedrige *n*-Hexankonzentrationen
- Hohe Feuchtegehalte
- Hohe Volumenströme

Analog konnten Grenzen der *n*-Hexanminderung durch Biofilter- und Ionisationsverfahren aufgezeigt werden. Es ist eine Kopplung von prozesstechnischen Emissionsminderungsdaten mit einer Treibhausgasbilanzierung (CO₂-Fußabdruck) durchgeführt worden. Es konnte zudem verdeutlicht

werden, dass durch Änderungen der ölmühleninternen Betriebsweise die *n*-Hexan-Abgaskonzentrationen gesenkt werden können, wodurch erschließbare Potenziale bei der Integration einer Minderungstechnologie in den Ölmühlenprozess ersichtlich wurden.

Wirtschaftliche Bedeutung

Die Projektergebnisse sind für Betreibern von Ölmühlen von Bedeutung. Der technologische Nachweis der *n*-Hexanminderung befähigt Anlagenbetreibern zur sicheren und dauerhaften Einhaltung verschärfter gesetzlicher Emissionsgrenzwerte (Rechtssicherheit). Mit dem Ausschöpfen der ermittelten internen Optimierungspotenziale (Kondensator) oder der Nutzung eines Adsorptionsverfahrens zur *n*-Hexanminderung kann *n*-Hexan aus dem Abgas zurückgewonnen werden (Ressourceneffizienz). Durch die ganzheitliche Betrachtungsweise aus End-of-Pipe Minderungstechnologie und interner Betriebsweise kann eine Betriebskosten-Optimierung durchgeführt werden (OPEX-Minimierung). Der wirtschaftliche Trade-off zwischen Emissionsminderung und den damit verbundenen Energiebedarfen bzw. zusätzlichen CO₂-Emissionen wurde konkretisiert (Zielkonflikt-Transparenz). Jedes Verfahren ist mit z.T. erheblichen Investitions- und Betriebskosten verbunden, deren Umsetzbarkeit und Wirtschaftlichkeit zukünftig präzisiert werden muss.

Internes Innovations- und Anwendungspotenzial (eigene Nutzung der Ergebnisse, Folgeprojekte)

IUTA nutzt die gewonnenen Ergebnisse dieses Projektes zum Ausbau der institutseigenen Labor- und Analytikinfrastruktur zur Bewertung von VOC-Minderungsstrategien unter realitätsnahen Gasmatrixbedingungen. Zudem konsolidiert IUTA das interne Knowhow bei der Kopplung thermodynamischer Prozesssimulation mit experimentellen Labordaten zur ganzheitlichen Bewertung von Systemen. Darüber hinaus nutzt IUTA die gewonnenen Erkenntnisse für zukünftige privatwirtschaftlich oder öffentlich geförderten Forschungsprojekte sowie zur verfahrenstechnischen Optimierung von Gasreinigungsverfahren aus Abluftströmen der Lebensmittel-, Chemie- und Lösungsmittelbranche. Zudem baut IUTA die interne Kompetenz der Ökobilanzierung von Umwelttechnologien weiter aus. Zukünftige Folgeprojekte könnten das Upscaling und die Pilotierung der in diesem Projekt erforschten Verfahren, die Erforschung einer CO₂-neutralen Betriebsführung z.B. in Kombination mit Wärmepumpen oder die Untersuchung von Lösemittelsubstituten adressieren.

Darstellung erworbener bzw. anzumeldender Schutzrechte

Es wurden bzw. werden keine Schutzrechte erworben oder angemeldet.

Spätere Applikationsmöglichkeiten für die mittelständische Industrie und Transferkonzept

Die gewonnenen Projektergebnisse lassen sich auf deutsche Ölmühlen in Form einer Nachrüstung (Retrofitting) bestehender Extraktionsanlagen übertragen. Zudem sind auch Applikationsmöglichkeiten als eine Hybridlösung (Kondensatoroptimierung zur Frachtminderung, Adsorption oder Katalyse als Feinreinigung) denkbar. Die aus den Parameterversuchen gewonnenen Ergebnisse tragen zur Skalierbarkeit (Scale-Up) kommerzieller Anlagen, also der Auslegung für unterschiedliche Anlagengrößen und Volumenströme, bei. Durch Nutzung regenerativer Energiequellen oder industrieller Abwärme für die Desorption (Adsorptionsverfahren) bzw. Vorheizung (Katalyse) kann der

zusätzliche CO₂-Fußabdruck durch die Implementierung der Minderungstechnologie gesenkt werden. Das Transferkonzept bestand und besteht, zum einen aus Fachpublikationen und Tagungen und zum anderen aus der engen Zusammenarbeit mit dem Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland (OVID). Bisher erfolgte Transfermaßnahmen sind im Punkt 5 aufgelistet. Darüber hinaus steht IUTA jederzeit als Berater und Kooperationspartner für Anlagenbetreiber und Anlagenbauer zur Verfügung.

5. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen (Artikel in Zeitschriften, Seminare, Schulungen, Vorträge, Messen, Ausstellungen, Präsentationen)

Präsentationen:

- Vorstellung IUTA-Forschungsergebnisse „Reduzierung von *n*-Hexan-Emissionen“ vor Vertretern des BMUKN, BMLEH, BMWF und des UBA auf Einladung des Verbands der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland (OVID e.V.) 10.06.2026
- Impulsvortrag „Innovative Wege zur Abluftreinigung in der Lebensmittelindustrie – Energieeffiziente Alternativen zur Nachverbrennung“ beim parlamentarischen Mittagessen mit Vertretern des Deutschen Bundestags in der Deutschen parlamentarischen Gesellschaft, Berlin, 15.01.2026
- Präsentation im Ausschuss Sicherheit und Umweltschutz, Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland (OVID e.V.), 24.04.2026
- Präsentation im Ausschuss Sicherheit und Umweltschutz, Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland (OVID e.V.), 25.11.2025

Poster:

- Posterausstellung „Minderung der *n*-Hexan-Emissionen im Abgas von Ölmühlen“, Bayrische Immissionsschutztag, Augsburg, 27./28.06.2023

Veröffentlichungen:

- „Minimierung der Lösemittlemissionen in der Abluft von Ölmühlen“, Staack, K., Bittig, M., Der Lebensmittelbrief – Ernährung Aktuell, Januar / Februar (2024): ISSN 1866-6787.

Abschlussarbeiten:

- Bachelorarbeit „Untersuchung einer Festbettadsorption an Aktivkohle im Labormaßstab zur Reduzierung von *n*-Hexan-Emissionen im Konzentrationsbereich < 200 mg m⁻³“ (noch nicht eingereicht)

6. Literatur

- [1] VDI-Richtlinie 2592, Entwurf, Emissionsminderung, Ölmühlen zur Gewinnung pflanzlicher Öle und Schrote durch Vorpress- und/oder Extraktionsanlagen, Dezember 2025
- [2] Datenbereitstellung durch OVID – Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e.V.
- [3] Kong et al., An energy-friendly alternative in the large-scale production of soybean oil, 2019
- [4] Wegner, Optimización de Circuitos de Recuperación de Solvente. Libro de Oro de A&G - 10. Aniversário, 598-605, 2000