

pension hergestellt. Die Suspension wird über die Spezial-Lanze an der Stirnwand des Drehrohrs verbrannt. Die mit flüssigen Abfällen gefüllten Tankwagen werden entweder in Rührwerke resp. Zwischentanks entladen oder direkt an die Abfallbrenner angeschlossen.

6.3.2. Vom Drehrohrofen bis zum Kamin

Im feuerfest ausgemauerten Drehrohr verbrennen die flüssigen, pastösen und festen Abfälle bei Temperaturen (an der Oberfläche) bis 1500°C. Das Eisen der für feste Abfälle verwendeten Eisenfässer schmilzt bei diesen Temperaturen. Das Drehrohre mündet in den unteren Teil der Nachbrennkammer. Schlacke und Asche aus dem Drehrohr gelangen durch die unten offene Nachbrennkammer in das Wasserbad des Nassentschlackers. Mit den Brennern in der Nachbrennkammer werden flüssige Abfallstoffe verfeuert und gleichzeitig die notwendige Feuerraumtemperatur zwischen 1000 und 1350°C sichergestellt. Der Ausbrand der Rauchgase aus dem Drehrohr wird damit ebenfalls gewährt.

Die heissen Rauchgase gelangen in den Abhitzekeessel. Nach dem ersten und zwei-

ten Strahlungszug haben sie noch eine Temperatur von ca. 600°C resp. ca. 450°C. Im letzten Zug (Konvektionszug) werden die Rauchgase weiter auf 250–340°C abgekühlt.

Dem Kessel nachgeschaltet ist der zwei-stufige Wäscher. In der ersten Waschstufe (Venturistufe) werden die Rauchgase auf die Sättigungstemperatur von ca. 60°C abgekühlt. Gleichzeitig werden gasförmige Säuren absorbiert. Im anschliessenden Radialstromteil werden feinere Flüssigkeitstropfen und Staub abgeschieden. Das saure Waschwasser wird anschliessend mit Kalkmilch neutralisiert und zu 85% recirkuliert.

Nach dem Wäscher werden die Gase auf den Nasselektrofilter geleitet. Hier können, nach dem elektrostatischen Prinzip, Feinststäube kleiner 1 µm und Aerosole mit geringem Energieaufwand abgeschieden werden.

Die mit ca. 60°C aus der Reinigungsstufe austretenden Abgase werden dem Kamin zugeführt. Zur besseren Vermischung der wasserdampfgesättigten Rauchgasfahne während besonderer Wetterlagen kann die Wiederaufheizung des Rauchgases bis 105°C eingeschaltet werden.

6.4. Betrieb

Die Anlage ist 'rund um die Uhr' in Betrieb (ca. 8000 Betriebsstunden pro Jahr) und läuft seit der Inbetriebnahme (Herbst 84) weitgehend problemlos (Verfügbarkeit $\geq 90\%$). Insgesamt sind 15 Mann in der Anlage beschäftigt (4-Schichtbetrieb). Die Anlage ist seit 1988 zu praktisch 100% ihrer Kapazität ausgelastet. Pro Jahr werden knapp 16000 t flüssige und feste Abfälle verbrannt.

Die Reinigungs- und Revisionsarbeiten werden jährlich in zwei ordentlichen Abstellungen von 1 resp. 3 Wochen Dauer durchgeführt. Bedingt durch die hohe Auslastung der Anlage muss jedes Jahr ein Teil der Drehrohrausmauerung gewechselt werden.

6.5. Kosten

Für die gesamte Anlage mussten 19 Mio. sFr. investiert werden. Die spezifischen Entsorgungskosten pro t Abfall richten sich nach Aufwand, Heizwert und Schadstoffgehalt. Die aktuellen Preise für auswärtige Abfälle sind in Fig. 4 aufgeführt.

Chimia 44 (1990) 255–257
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Produktionsintegrierter Umweltschutz am Beispiel der Herstellung von Nicotinsäure

Renzo A. Bergamin*

1. Einleitung

In der chemischen Industrie gewinnt der Umweltschutz immer mehr an Bedeutung. Aus diesem Grunde werden vermehrt Fragen nach den technischen Möglichkeiten, aber auch nach den Grenzen der Realisierbarkeit gestellt. Auf Grund der enormen Entwicklung der analytischen Methoden können heute auch kleinste Mengen von Schadstoffen nachgewiesen werden. Ebenso sind weitgehende, wissenschaftliche Aussagen über die Wirkung dieser Schadstoffe möglich. Grössere Störfälle der letzten Vergangenheit führten zudem zu neuen und verschärften Gesetzen und Verordnungen. Weiter fordern extreme Kritiker: Prozesse ohne Emissionen. Ganz wesentlich ist für uns aber die Aussage,

dass es keine emissionslose chemische Produktion geben kann; man kann sich diesem Ideal nur mehr oder weniger nähern.

Bisher hat das Schwergewicht der Umweltschutz-Aufwendungen auf nachgeschalteten Anlagen zur Behandlung von Abwasser und Abluft und zur Entsorgung von Abfällen gelegen. Dieser additive Umweltschutz, es wird auch der Ausdruck 'end of pipe Umweltschutz' gebraucht, hat relativ schnell zu einer wirksamen Verminderung der Umweltbelastung geführt. Die Kosten dieser nachgeschalteten Umweltschutztechnik nehmen nun aber mit steigender Reinigungsleistung überproportional zu. So ist bei einer Anhebung der Reinigungsleistung von 90 auf 99 bzw. von 90 auf 99,9% grob mit einer Steigerung der Reinigungskosten von 100 auf 200% zu rech-

nen. Der Erfüllung hochgesteckter Umweltschutz-Anforderungen allein mit den Mitteln des nachgeschalteten Umweltschutzes sind daher deutliche ökonomische Grenzen gesetzt. Die Antwort auf diese ökonomische Herausforderung heisst: *Produktionsintegrierter Umweltschutz*.

Aus einer Zusammenarbeit der Schweizerischen Akademie der technischen Wissenschaften, der *DECHEMA* und der *GVC* entstand deshalb der Vorschlag zu einer Arbeitsgruppe, die sich mit den 'Möglichkeiten und Grenzen prozessintegrierter Entsorgung' beschäftigen sollte.

Die Arbeitsgruppe kam zustande (teilnehmende Institutionen und Firmen siehe Anhang). Der Begriff 'prozessintegrierte Entsorgung' musste geändert werden, da sich in den überwiegenden Fällen eine Verwertung der Reststoffe, die in einem Prozess anfallen, nur innerhalb eines Prozessverbundes durchführen lässt. Ebenso wurde der Ausdruck *Entsorgung* beanstandet, da dieser vor allem im additiven Umweltschutz verwendet wird. Nach zähem

* *Korrespondenz*: Dr. R. A. Bergamin
Lonza AG
Verfahrensentwicklung
CH-3930 Visp

pension hergestellt. Die Suspension wird über die Spezial-Lanze an der Stirnwand des Drehrohrs verbrannt. Die mit flüssigen Abfällen gefüllten Tankwagen werden entweder in Rührwerke resp. Zwischentanks entladen oder direkt an die Abfallbrenner angeschlossen.

6.3.2. Vom Drehrohrofen bis zum Kamin

Im feuerfest ausgemauerten Drehrohr verbrennen die flüssigen, pastösen und festen Abfälle bei Temperaturen (an der Oberfläche) bis 1500°C. Das Eisen der für feste Abfälle verwendeten Eisenfässer schmilzt bei diesen Temperaturen. Das Drehrohrende mündet in den unteren Teil der Nachbrennkammer. Schlacke und Asche aus dem Drehrohr gelangen durch die unten offene Nachbrennkammer in das Wasserbad des Nassentschlackers. Mit den Brennern in der Nachbrennkammer werden flüssige Abfallstoffe verfeuert und gleichzeitig die notwendige Feuerraumtemperatur zwischen 1000 und 1350°C sichergestellt. Der Ausbrand der Rauchgase aus dem Drehrohr wird damit ebenfalls gewährt.

Die heissen Rauchgase gelangen in den Abhitzekeessel. Nach dem ersten und zwei-

ten Strahlungszug haben sie noch eine Temperatur von ca. 600°C resp. ca. 450°C. Im letzten Zug (Konvektionszug) werden die Rauchgase weiter auf 250–340°C abgekühlt.

Dem Kessel nachgeschaltet ist der zwei-stufige Wäscher. In der ersten Waschstufe (Venturistufe) werden die Rauchgase auf die Sättigungstemperatur von ca. 60°C abgekühlt. Gleichzeitig werden gasförmige Säuren absorbiert. Im anschliessenden Radialstromteil werden feinere Flüssigkeitstropfen und Staub abgeschieden. Das saure Waschwasser wird anschliessend mit Kalkmilch neutralisiert und zu 85% recirkuliert.

Nach dem Wäscher werden die Gase auf den Nasselektrofilter geleitet. Hier können, nach dem elektrostatischen Prinzip, Feinststäube kleiner 1 µm und Aerosole mit geringem Energieaufwand abgeschieden werden.

Die mit ca. 60°C aus der Reinigungsstufe austretenden Abgase werden dem Kamin zugeführt. Zur besseren Vermischung der wasserdampfgesättigten Rauchgasfahne während besonderer Wetterlagen kann die Wiederaufheizung des Rauchgases bis 105°C eingeschaltet werden.

6.4. Betrieb

Die Anlage ist 'rund um die Uhr' in Betrieb (ca. 8000 Betriebsstunden pro Jahr) und läuft seit der Inbetriebnahme (Herbst 84) weitgehend problemlos (Verfügbarkeit $\geq 90\%$). Insgesamt sind 15 Mann in der Anlage beschäftigt (4-Schichtbetrieb). Die Anlage ist seit 1988 zu praktisch 100% ihrer Kapazität ausgelastet. Pro Jahr werden knapp 16000 t flüssige und feste Abfälle verbrannt.

Die Reinigungs- und Revisionsarbeiten werden jährlich in zwei ordentlichen Abstellungen von 1 resp. 3 Wochen Dauer durchgeführt. Bedingt durch die hohe Auslastung der Anlage muss jedes Jahr ein Teil der Drehrohrausmauerung gewechselt werden.

6.5. Kosten

Für die gesamte Anlage mussten 19 Mio. sFr. investiert werden. Die spezifischen Entsorgungskosten pro t Abfall richten sich nach Aufwand, Heizwert und Schadstoffgehalt. Die aktuellen Preise für auswärtige Abfälle sind in Fig. 4 aufgeführt.

Chimia 44 (1990) 255–257
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Produktionsintegrierter Umweltschutz am Beispiel der Herstellung von Nicotinsäure

Renzo A. Bergamin*

1. Einleitung

In der chemischen Industrie gewinnt der Umweltschutz immer mehr an Bedeutung. Aus diesem Grunde werden vermehrt Fragen nach den technischen Möglichkeiten, aber auch nach den Grenzen der Realisierbarkeit gestellt. Auf Grund der enormen Entwicklung der analytischen Methoden können heute auch kleinste Mengen von Schadstoffen nachgewiesen werden. Ebenso sind weitgehende, wissenschaftliche Aussagen über die Wirkung dieser Schadstoffe möglich. Grössere Störfälle der letzten Vergangenheit führten zudem zu neuen und verschärften Gesetzen und Verordnungen. Weiter fordern extreme Kritiker: Prozesse ohne Emissionen. Ganz wesentlich ist für uns aber die Aussage,

dass es keine emissionslose chemische Produktion geben kann; man kann sich diesem Ideal nur mehr oder weniger nähern.

Bisher hat das Schwergewicht der Umweltschutz-Aufwendungen auf nachgeschalteten Anlagen zur Behandlung von Abwasser und Abluft und zur Entsorgung von Abfällen gelegen. Dieser additive Umweltschutz, es wird auch der Ausdruck 'end of pipe Umweltschutz' gebraucht, hat relativ schnell zu einer wirksamen Verminderung der Umweltbelastung geführt. Die Kosten dieser nachgeschalteten Umweltschutztechnik nehmen nun aber mit steigender Reinigungsleistung überproportional zu. So ist bei einer Anhebung der Reinigungsleistung von 90 auf 99 bzw. von 90 auf 99,9% grob mit einer Steigerung der Reinigungskosten von 100 auf 200% zu rech-

nen. Der Erfüllung hochgesteckter Umweltschutz-Anforderungen allein mit den Mitteln des nachgeschalteten Umweltschutzes sind daher deutliche ökonomische Grenzen gesetzt. Die Antwort auf diese ökonomische Herausforderung heisst: *Produktionsintegrierter Umweltschutz*.

Aus einer Zusammenarbeit der Schweizerischen Akademie der technischen Wissenschaften, der *DECHEMA* und der *GVC* entstand deshalb der Vorschlag zu einer Arbeitsgruppe, die sich mit den 'Möglichkeiten und Grenzen prozessintegrierter Entsorgung' beschäftigen sollte.

Die Arbeitsgruppe kam zustande (teilnehmende Institutionen und Firmen siehe Anhang). Der Begriff 'prozessintegrierte Entsorgung' musste geändert werden, da sich in den überwiegenden Fällen eine Verwertung der Reststoffe, die in einem Prozess anfallen, nur innerhalb eines Prozessverbundes durchführen lässt. Ebenso wurde der Ausdruck *Entsorgung* beanstandet, da dieser vor allem im additiven Umweltschutz verwendet wird. Nach zähem

* *Korrespondenz*: Dr. R. A. Bergamin
Lonza AG
Verfahrensentwicklung
CH-3930 Visp

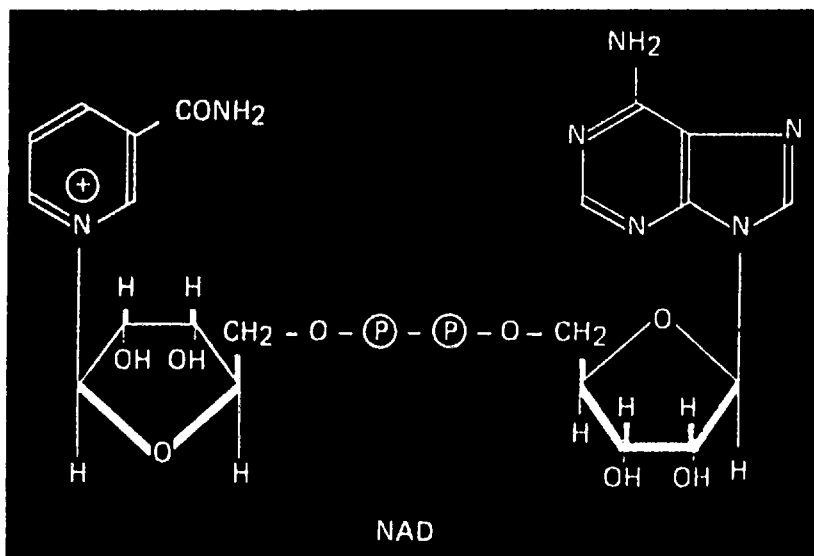
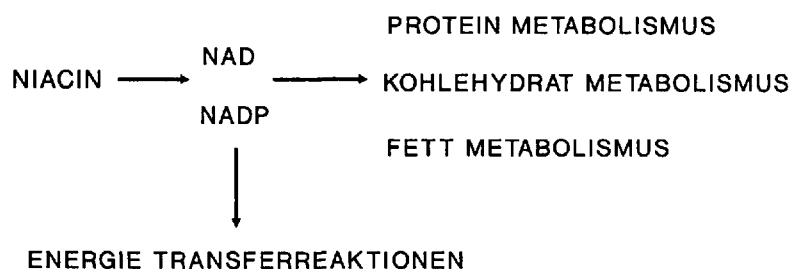


Fig. 1. NAD und enzymatische Prozesse

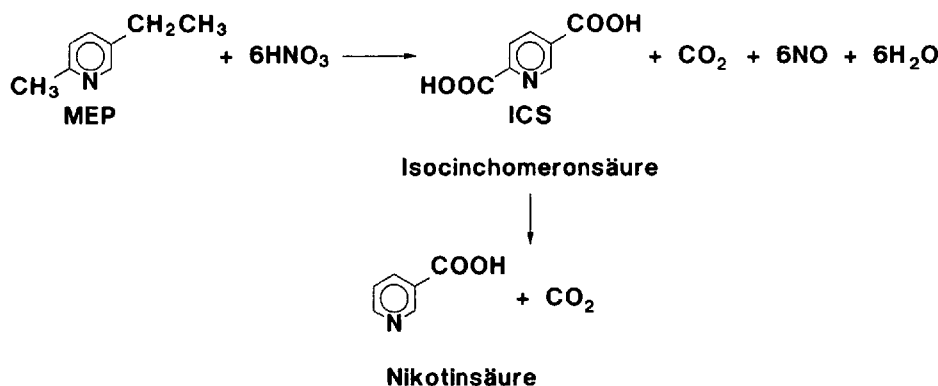


Fig. 2. Vereinfachtes Reaktionsschema

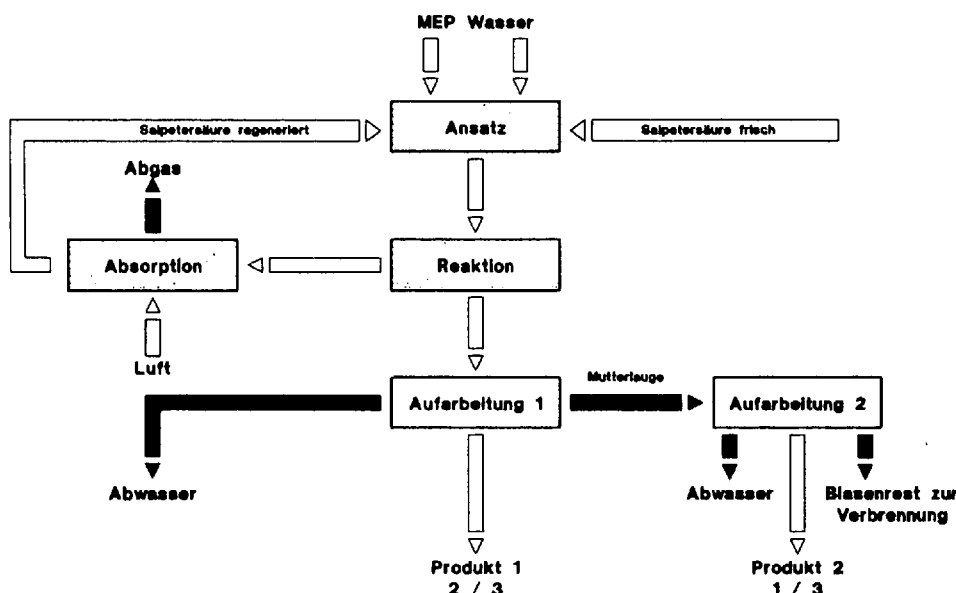


Fig. 3. Herstellung von Nikotinsäure alt. Früher: Ohne Rückführung von Mutterlauge, mit Verbrennung von Blasenresten.

Ringen entstand an dieser Stelle der Begriff des 'produktionsintegrierten Umweltschutzes', der im eigentlichen Sinne Gegenstand dieser Arbeit wurde. Die Idee ist, ein gemeinsames Papier zur Veröffentlichung zu erstellen, das als Grundlage für Diskussionen mit verschiedensten Gruppen dienen soll.

Das Lonza-Nicotinsäureverfahren ist ein treffendes Beispiel für diesen integrierten Umweltschutz. Die Nicotinsäure oder das Nicotinsäureamid, auch Vitamin PP oder B₃ genannt, ist ein wesentlicher Bestandteil des NAD (β-Nicotinamid-adenin-dinucleotid). Es spielt bei der Mehrzahl der unter Dehydrierung und Hydrierung verlaufenden enzymatischen Prozesse (Photosynthese, Atmungskette, Citronensäurezyklus) die Rolle des Wasserstoffüberträgers (Fig. 1).

Spezifische Anwendungen sind: Vitamin für Geflügel, Schweine, Fische, Hunde, Katzen, für Multivitaminpräparate, als Foodadditiv und als Zwischenprodukt für Pharmaceutica.

2. Kurze Entwicklungsgeschichte des Nicotinsäureverfahrens

Die Lonza begann bereits 1952 mit einem drucklosen Verfahren mit Schwefelsäure/Salpetersäure über die isolierte Isocinchomeronsäure. Dann folgte ein Autoklavenverfahren mit Salpetersäure, ein kontinuierliches Verfahren mit einem tiefen Säure/Basen-Verhältnis und schliesslich das heutige kontinuierliche Verfahren mit dem höheren Säure/Basen-Verhältnis und den Rückführungen. Im Moment wird am Nicotinsäureverfahren der 5. Generation gebaut, einem Verfahren, das ein Produkt besonders hoher Reinheit liefern wird.

3. Beschreibung des alten Verfahrens

Betrachten wir nun das sog. alte Verfahren mit dem tiefen Säure/Basen-Verhältnis, das in etwa dem theoretischen Sauerstoffbedarf zur Oxydation der Methyl- und Ethylgruppe entspricht (Fig. 2). Das Fließbild sah somit wie in Fig. 3 gezeigt aus. In einem Rohrreaktor wurde bei hoher Temperatur und hohem Druck die Base (Edukt) mit Hilfe von Salpetersäure zu Isocinchomeronsäure oxidiert, die in der Folge zur Nicotinsäure decarboxylierte. Beim Abkühlen fielen 2/3 des Produkts kristallin aus, wurden zentrifugiert und getrocknet. Nach Eindampfen der Mutterlauge wurde ein weiteres Produkt minderer Qualität gewonnen, das anderweitig eingesetzt werden musste. Abgase entstanden durch Alkylkettenoxidation, durch Totaloxidation sowie auf Grund weiterer Nebenreaktionen. Abwasser entstand durch die Oxidation, beim Druck-Entspannen der Reaktionslösung sowie durch das Einengen der Mutterlauge. Dies führte zu einem Blasenrest, der verbrannt werden musste.

4. Reaktionskinetische Optimierung des Prozesses

Ziel der Entwicklung war eine Verbesserung in ökologischer, ökonomischer sowie qualitativer Hinsicht. Die untersuchten Reaktionsbedingungen waren:

- Temperatur
- Druck
- Verweilzeit
- Verhältnis Edukt: Oxydationsmittel.

Es zeigte sich rasch, dass hohe Temperaturen, kurze Verweilzeiten und ein erhöhtes Edukt/Säureverhältnis bessere Ausbeuten an heller Nikotinsäure ergaben und dass die Zahl der Nebenprodukte zugleich geringer wurde. Als Konsequenz dieser neuen Verfahrensbedingungen resultierte eine neue Verfahrenskonfiguration, das heutige Nicotinsäureverfahren der 4. Generation.

5. Beschreibung des neuen Verfahrens

Aus der nun stark sauren Reaktionslösung kristallisiert das Nicotinsäure-Hydrat nach Aufkonzentration in ansprechender Reinheit. Die anfallende, stark saure Mutterlauge kann ohne Probleme in den Ansatz zurückgeführt werden. Weiter wird das Edukt, das MEP, als Neutralisationsmittel eingesetzt werden, um das Nicotinsäure-Hydrat zu spalten und Nicotinsäure auskristallisieren zu lassen. Die 2. Mutterlauge, die das Edukt für den nächsten Reaktordurchlauf enthält, kann ebenso samt Waschwässern in den Ansatz gegeben werden. Verschiedene Nebenprodukte werden beim Durchlauf durch den Reaktor abgebaut. Dass wir im Werk Visp von den Grundstoffen Luft und Naphtha/LPG ausgehen, trägt wesentlich zur starken Position der Lonza in der Nicotinsäureherstellung bei.

Fig. 4 zeigt das Fließbild des neuen Verfahrens, während Fig. 5 das entsprechende Apparatefließbild darstellt.

6. Resultate der Prozessoptimierung

Der Vergleich der beiden Verfahren zeigt eindeutig, dass sowohl hinsichtlich Ökonomie, Ökologie und Qualität wesentliche Fortschritte erzielt wurden. Nebst einer Ausbeutesteigerung von mehr als 20% konnte der Anfall von Rückständen eliminiert werden. Parallel dazu ist eine deutliche Verbesserung punkto Farbe und Gehalt der Nicotinsäure festzuhalten.

7. Verbesserung der Umweltbilanz

Zur Energie: Durch Einsatz von zusätzlichen Wärmetauschern und Kompression der Destillationsbrüden wurde die Energiebilanz ganz wesentlich verbessert. Damit kann heute zusätzlich zur Kühlwassereinsparung eine Dampfmenge von 50 000 MWh/Jahr erzeugt werden.

Zur Abluft: Neben der Verringerung der Abgasmenge durch die Erhöhung der Selektivität wird durch den Einsatz eines DE-

NOX-Katalysators der Ausstoß nitroser Gase um den Faktor 10 verringert und somit weit unter die Werte der Luft-Reinhalte-Verordnung (LRV) gebracht.

Zum Abwasser: Durch Destillation in einer Kolonne mit Böden sowie durch Strippen konnte die Qualität des Abwassers durch Erniedrigung des Säuregehaltes und Eliminierung gelöster Gase wesentlich verbessert werden.

8. Schlussbemerkungen

Ich möchte noch darauf hinweisen, dass sich solche Prozessverbesserungen bei langlebigen Produkten, wie sie natürlicherweise die Vitamine darstellen, sehr bezahlt machen. Durch diesen produktionsintegrierten Umweltschutz entlasten wir die zentralen Entsorgungsanlagen RVA und ARA und ebenso auch die Luft über Visp. Die dringende Notwendigkeit des produktionsintegrierten Umweltschutzes muss des-

halb schon im frühen Stadium der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten berücksichtigt werden.

Anhang

G. Lipphardt, *Chem. Ing. Techn.* 1989, 61, 855-860.

Freiburger Arbeitskreis: BASF AG, Ludwigshafen; Bayer AG, Leverkusen; Ciba-Geigy AG, Basel; DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt; Degussa AG, Frankfurt; ETH Zürich, Techn. Chem. Institut, Prof. Richarz; GVC, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemie Ingenieurwesen, Düsseldorf; Henkel KGaA, Düsseldorf; F. Hoffmann-La Roche AG, Basel; Hoechst AG, Frankfurt; Hüls AG, Marl; Lonza AG, Basel/Visp; Rütgerswerke AG, Frankfurt; Sandoz AG, Basel; SATW (Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften); Schering AG, Bergkamen; Universität Braunschweig, Institut für Verfahrens- und Kerntechnik, Prof. Bohner; Universität Dortmund, Lehrstuhl für Technische Chemie A, Prof. Simmrock; Universität Hamburg, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Prof. Sinn; Universität Hannover, Institut für Verfahrenstechnik, Prof. Mewes.

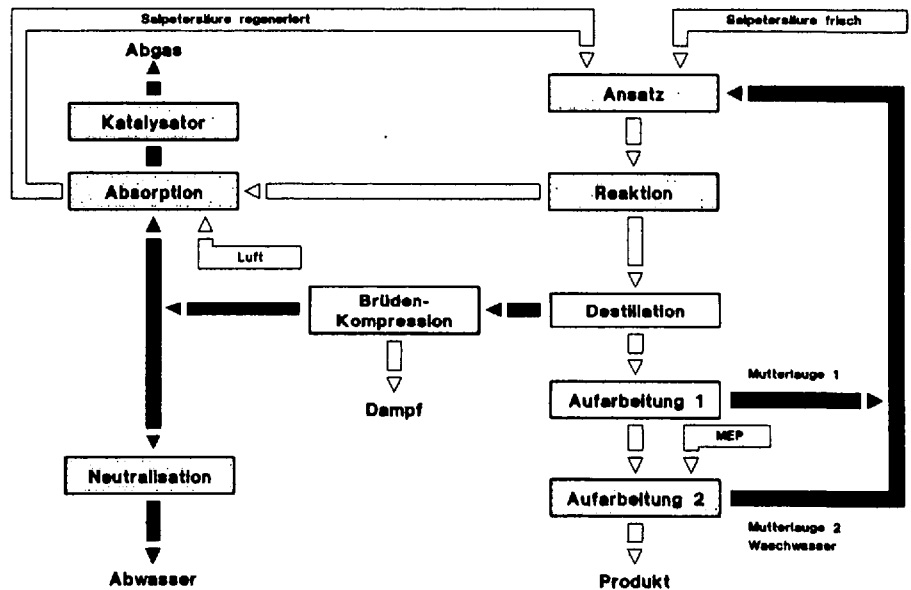


Fig. 4. Herstellung von Nicotinsäure neu. Heute: Mit Rückführung von Mutterlauge, ohne Verbrennung, mit Abgasreinigung.

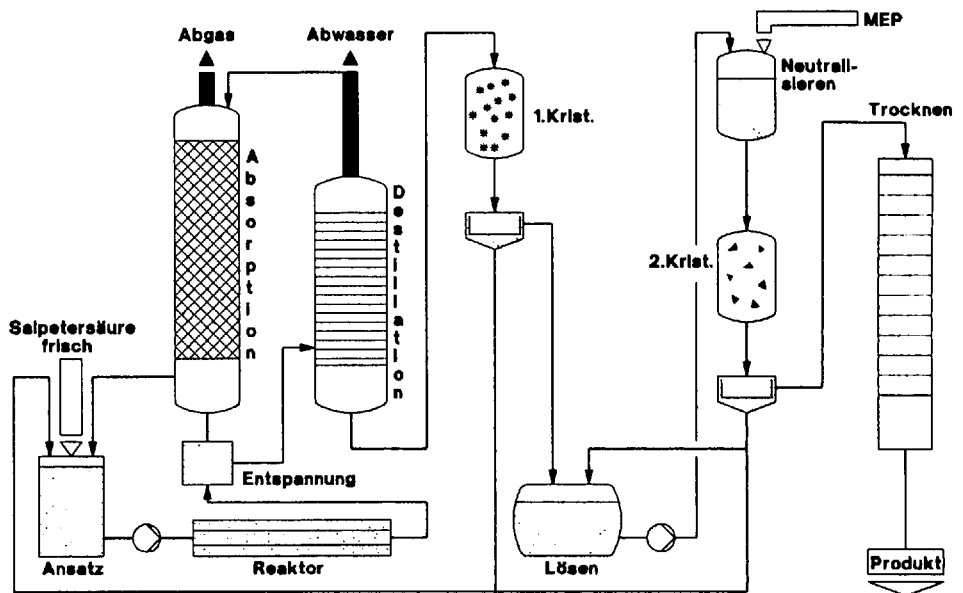


Fig. 5. Apparatefließbild des neuen Verfahrens