

## **Alternatieve Adsorbentia voor het reinigen van koolwaterstoffen bevattende luchtstromen**

Referentienummer 91-455  
Dossiernummer 112326-22080  
Datum juni 1992  
NP

Auteur  
Ir. D.C. Heslinga

Bestemd voor  
NORIT N.V.  
Dr.ir. H.E. van Dam  
Ir. J. Spaans  
Mevr. dr. M. Reimerink

NOVEM B.V.  
Dr. M. Booij

## Samenvatting

Naast actieve kool zijn alternatieve adsorbentia beschikbaar gekomen voor het reinigen van verontreinigde lucht. Om inzicht te verkrijgen in de stand van de techniek met betrekking tot deze nieuwe materialen en hun toepassingen is een haalbaarheidsonderzoek uitgevoerd. Dit rapport geeft de bevindingen van dit onderzoek weer.

Adsorptieve technieken worden al lang toegepast voor het reinigen van verontreinigde luchtstromen waarbij actieve kool het meest is toegepast voor het verwijderen van verontreinigingen en scheiding van gassen. Andere adsorbentia, zoals silicagel en aluminiumoxide, zijn vooral toegepast bij het drogen van gassen.

De toepassing van adsorptie/desorptie systeem staat niet op zichzelf. De verzamelde verontreiniging moet op de één of andere wijze weer worden afgevoerd. Daarvoor zijn verschillende routes denkbaar. Deze leiden tot verschillende eindtoestanden: van hergebruik, via afval tot minder milieu-onvriendelijke componenten. Voor het beoordelen van adsorbentia moet rekening worden gehouden met de totale keten.

Naast het gebruik van discontinue systemen, meestal meervoudig uitgevoerd en alternerend gebruikt, zijn systemen ontwikkeld die continu werken. Deze roterende systemen of wervelbedden zijn inmiddels in de praktijk gedemonstreerd.

Ook op het terrein van de materialen zijn er ontwikkelingen gaande. Het toepassingsgebied van actieve kool werd uitgebreid door de ontwikkeling van actieve kool kogels (wervelbed) en koolvezels (roterende systemen). Daarnaast zijn hydrofobe zeolieten en kunststoffen ontwikkeld en op de markt gebracht. Deze systemen zijn nog niet langdurig genoeg getest in praktijksituaties om uitspraken over effectiviteit en kosten mogelijk te maken.

Van alternatieve materialen op basis van klei of afvalstoffen is nog niet aan te geven of deze leiden tot praktische toepassingen.

Er zijn alternatieve adsorbentia die naast actieve kool goed gebruikt kunnen worden voor het reinigen van verontreinigde luchtstromen. Daarbij kan in de eerste plaats worden gedacht aan die gebieden waar zich met actieve kool problemen voordoen door brandgevaar of slechte mogelijkheden tot regeneratie. Echter ook voor normale toepassingen van actieve kool kunnen systemen gebaseerd op kunststoffen of zeolieten worden ingezet. In hoeverre dit leidt tot concurrerende toepassingen is nog niet vast te stellen.

Ook voor andere technieken voor luchtreiniging vinden ontwikkelingen plaats waarbij vooral de regeneratieve naverbrander een geduchte concurrent genoemd mag worden voor situaties waarin hergebruik van de component niet mogelijk of economisch haalbaar is.

## Inhoudsopgave

|          |                                                                           |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
|          | <b>Samenvatting .....</b>                                                 | <b>2</b>  |
| <b>1</b> | <b>Inleiding .....</b>                                                    | <b>4</b>  |
| <b>2</b> | <b>Inleiding in de theorie van adsorptie.....</b>                         | <b>6</b>  |
| 2.1      | Inleiding .....                                                           | 6         |
| 2.2      | Het principe van adsorptie .....                                          | 6         |
| 2.3      | Materialen .....                                                          | 7         |
| 2.4      | Adsorptiecapaciteit .....                                                 | 8         |
| 2.5      | Regeneratie van het adsorbens.....                                        | 8         |
| 2.6      | Katalytische werking van het adsorbens.....                               | 9         |
| <b>3</b> | <b>Adsorptie/desorptie keten.....</b>                                     | <b>10</b> |
| <b>4</b> | <b>Adsorptie/desorptie systemen .....</b>                                 | <b>13</b> |
| <b>5</b> | <b>Ontwikkelingen .....</b>                                               | <b>16</b> |
| 5.1      | Systemen.....                                                             | 16        |
| 5.2      | Materialen .....                                                          | 17        |
| 5.2.1    | Actieve kool .....                                                        | 17        |
| 5.2.2    | Zeolieten .....                                                           | 18        |
| 5.2.3    | Klei .....                                                                | 18        |
| 5.2.4    | Kunststoffen .....                                                        | 18        |
| 5.2.5    | Afvalstoffen.....                                                         | 19        |
| 5.3      | Toepassingen .....                                                        | 19        |
| 5.3.1    | Actieve kool .....                                                        | 19        |
| 5.3.2    | Zeolieten .....                                                           | 20        |
| 5.3.3    | Klei .....                                                                | 22        |
| 5.3.4    | Kunststoffen .....                                                        | 22        |
| 5.3.5    | Afvalstoffen.....                                                         | 22        |
| 5.4      | Technische evaluatie.....                                                 | 23        |
| <b>6</b> | <b>Alternatieve adsorbentia, een systeemvergelijking.....</b>             | <b>25</b> |
| 6.1      | Inleiding .....                                                           | 25        |
| 6.2      | Vergelijking actieve kool - zeolieten .....                               | 25        |
| 6.3      | Vergelijking actieve kool - kunststof (Polyad).....                       | 26        |
| 6.4      | Kosten .....                                                              | 27        |
| 6.5      | Overzicht van reinigingstechnieken .....                                  | 28        |
| <b>7</b> | <b>Vergelijking van de huidige en de nieuwe markt voor adsorptie.....</b> | <b>29</b> |
| 7.1      | Inleiding .....                                                           | 29        |
| 7.2      | Invloedsfactoren .....                                                    | 29        |
| 7.3      | Evaluatie .....                                                           | 29        |
| 7.4      | Conclusies.....                                                           | 30        |
| <b>8</b> | <b>Literatuur .....</b>                                                   | <b>32</b> |
| <b>9</b> | <b>Verantwoording .....</b>                                               | <b>36</b> |

*Bijlage 1 Overzicht van technieken voor het reinigen van lucht*

## 1 Inleiding

Voor het bestrijden van luchtverontreiniging is een scala aan technieken beschikbaar en in ontwikkeling [3]. Het gebruik van adsorbentia neemt daarbij een belangrijke plaats in met actieve kool als meest gebruikte adsorbens. Men kan daarbij denken aan een zeer uitgebreid gebied van toepassingen van het afvangen van de zeer toxische dioxine's tot en met de verwijdering van hinderlijke geurstoffen. De steeds toenemende druk op bedrijven om hun emissies naar de lucht te verlagen en de wens van de bedrijven om de kosten daarvan zo laag mogelijk te houden, is de aanzet tot onderzoek naar verbetering van de adsorptie technieken en naar een uitbreiding van het toepassingsgebied van deze technieken [1]. Naast actieve kool zijn alternatieve adsorbentia beschikbaar gekomen en worden voor diverse verontreinigde luchtstromen toegepast [2]. Een onderzoek naar de stand van zaken met betrekking tot deze alternatieve adsorbentia leek op zijn plaats.

In dit rapport zijn de resultaten beschreven van deze haalbaarheidsstudie voor alternatieve systemen voor adsorptie van koolwaterstoffen uit verontreinigde luchtstromen. Onder koolwaterstoffen worden in dit verband verstaan de vluchtige organische koolwaterstoffen (in dit document verder afgekort als VOS) zoals die bedoeld zijn in het kader van het project KWS 2000.

De doelstelling van de studie is het onderzoeken van de stand van zaken met betrekking tot de mogelijkheden die alternatieve adsorbentia bieden ten opzichte van toepassingen van actieve kool. Daarbij is het in de eerste plaats van belang inzicht te verkrijgen in de mogelijkheden die de alternatieven bieden op terreinen waar actieve kool niet of slechts tegen hoge kosten kan worden toegepast. Vervolgens is het belangrijk te onderzoeken voor welke toepassingen van actieve kool de alternatieve adsorptie technieken mogelijk een bedreiging vormen als concurrerende technieken. Tot slot zal worden onderzocht of het zinvol is onderzoek naar perspectiefrijke adsorbentia te doen hetzij wat betreft de materialen, hetzij met betrekking tot toepassingen.

Om een representatief beeld te krijgen van het (mogelijke) toepassingsgebied van de diverse adsorbentia is een selectie gemaakt van een aantal relevante componenten waarop het onderzoek zich zal richten:

1. Problemen met terugwinning door chemische veranderingen van de componenten, bijvoorbeeld de vorming van zuren (azijnzuur) of verzeeping. Er kan corrosie ontstaan van het systeem.

voorbeeld: ethylacetaat

2. Zijn alternatieve adsorbentia mogelijk concurrerend ten opzichte van normale toepassingen van actieve kool (3 tot 10 g/m<sup>3</sup>).

voorbeeld: toluen



---

*Alternatieve Adsorbentia voor het reinigen van koolwaterstoffen bevattende luchtstromen*

3. Goed wateroplosbare componenten zijn alleen tegen hoge kosten terug te winnen middels (stoom)destillatie of moeten via een inert gassysteem worden gedesorbeerd. Zijn alternatieve adsorbentia hier concurrerend omdat dan gewerkt kan worden met lucht (tot 30 g/m<sup>3</sup>)?

voorbeeld: isopropylalkohol

4. Actieve kool kan ongewenste chemische reacties, zoals polymerisatie, op gang brengen. Bij regeneratie treedt soms ook katalytische werking op.

voorbeeld: cyclohexanon; styreen

5. Sporen van de component die zijn achtergebleven in het water, bij desorptie met stoom, brengen kosten met zich mee voor de lozing van dit water of de reiniging ervan (door middel van hoge temperatuur ontleding); ook kan corrosie optreden (zie ook punt 1).

voorbeeld: 1,1,1,-trichloorethaan

6. Hoe gedragen alternatieve adsorbentia zich bij mengsels van drie of meer componenten (oplosmiddelen) zowel met als zonder terugwinning?

voorbeeld: een mengsel van veel gebruikte oplosmiddelen

7. Welke mogelijkheden zijn er om lage concentraties (lager dan 1 g/m<sup>3</sup>) aan te pakken met alternatieve adsorbentia?

voorbeeld: geurstoffen

De volgende onderwerpen zijn wel van belang bij beschouwingen over alternatieve adsorbentia maar vallen buiten de scope van deze studie:

8. Welke perspectieven bieden de alternatieve adsorbentia voor het verwijderen van andere componenten dan koolwaterstoffen zoals zwavelhoudende componenten (H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, COS)?

9. Wat is de status van alternatieve adsorbentia met betrekking tot gasscheiding?

10. Zijn alternatieve adsorbentia toepasbaar in gasmaskers?

Het uitgangspunt voor het onderzoek was de kennis die over adsorbentia en hun toepassingen aanwezig is bij NORIT N.V. en bij TNO. Deze kennis is aangevuld met gegevens uit de literatuur. Daarnaast is een aantal deskundigen uit het bedrijfsleven en van universiteiten benaderd voor informatie.

## **2 Inleiding in de theorie van adsorptie**

### **2.1 Inleiding**

Adsorptieprocessen worden in de industrie veel toegepast [4, 5]. De belangrijkste toepassingsgebieden zijn zuivering, terugwinning of scheiding. Het adsorbens kan een belangrijke component selecteren of deze uit een fluïdum verwijderen. Adsorbentia worden ook veelvuldig gebruikt als drager voor katalysatoren of als katalytisch actief materiaal. Bij gebruik als adsorbens is katalytische activiteit storend. Het belang van adsorptie als scheidings- of katalysetechniek kan ook worden afgeleid uit de enorme hoeveelheid publikaties die op dit terrein verschijnen. Het valt buiten de scope van dit onderzoek om een uitvoerige beschrijving te geven van alle relevante processen die bij adsorptie een rol spelen. In het onderstaande zal worden volstaan met een beschrijving van de belangrijkste factoren die voor het begrijpen van het adsorptieproces van belang zijn.

### **2.2 Het principe van adsorptie**

Adsorptie is het proces waarbij moleculen uit de gasfase of de vloeistoffase worden aangetrokken door een vast oppervlak [6, 7, 8]. Voor de reiniging van verontreinigde luchtstromen hebben we alleen te maken met componenten in de gasfase. De binding van de moleculen wordt veroorzaakt door fysische bindingen (fysisorptie, dat wil zeggen een binding door Van der Waals krachten) of door chemische bindingen (chemisorptie). Vaak spelen beide een rol. Bij sterk polaire stoffen kunnen ook waterstofbruggen worden gevormd.

Een geadsorbeerd molecuul heeft energie overgedragen aan de vaste stof waardoor de temperatuur daarvan is toegenomen. Het adsorptie proces is dus exotherm. De hoeveelheid vrijkomende warmte ligt, voor koolwaterstoffen op actieve kool, tussen de 35 en 70 kJ per mol geadsorbeerde moleculen (bij 25 °C). Voor de verwijdering van geadsorbeerde moleculen (desorptie) moet die vrijgekomen warmte weer worden toegevoerd.

Een adsorbens kan homogeen zijn of heterogeen. In het eerste geval zijn alle actieve plaatsen (energieputten) ongeveer even actief en bij de tweede verschilt de bindingsenergie voor verschillende plaatsen.

De grootte van het actieve oppervlak van een adsorbens wordt bepaald door de structuur ervan. Het oppervlak neemt toe met het aantal beschikbare poriën. In tabel 2.1 is aangegeven welke poriegrootten worden onderscheiden.

Tabel 2.1 Diameters van poriën in een adsorbens

|                | d [nm]        |
|----------------|---------------|
| Macroporiën    | groter dan 50 |
| Mesoporiën     | van 2 tot 50  |
| Microporiën    | van 1 tot 2   |
| Submicroporiën | kleiner dan 1 |

De grootte van de te adsorberen moleculen bedraagt meestal minder dan 1 nm. De eigenschappen van adsorbentia hangen sterk af van de structuur. De te adsorberen moleculen moeten worden overgedragen vanuit de gasfase naar het oppervlak. De bereikbaarheid van het oppervlak is dus van groot belang voor de snelheid van adsorptie. Aangezien de kleinste poriën per volume-eenheid het grootste oppervlak opleveren is de bereikbaarheid van die poriën belangrijk voor de adsorptie-capaciteit.

## 2.3 Materialen

Er zijn verscheidene materialen beschikbaar voor adsorptie. De toepassing van actieve kool en het gebruik van (natuurlijke) zeolieten is al lang bekend, voor gasscheiding en droogprocessen. De toegenomen aandacht voor het milieu heeft geleid tot een toename van het aantal adsorbentia. Tabel 2.2 geeft een overzicht van enkele veel gebruikte adsorbentia en de belangrijkste gegevens daarvan.

Tabel 2.2 Veel toegepaste adsorbentia [5, 9, 19]

| Adsorbens                   | Materiaal                                        | Vorm                | Toepassing                                              |
|-----------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------|
| Actieve kool                | 80 - 90% <sup>1)</sup>                           | korrels<br>>2 mm    | gasscheiding en -reiniging<br>katalysatordrager         |
| Actieve kool                | 80 - 90% <sup>1)</sup>                           | poeder<br><2 mm     | waterreiniging                                          |
| Actieve kool<br>vezels      | 80 - 90% <sup>1)</sup>                           | vezels op<br>drager | continu systeem                                         |
| Koolstof<br>moleculairzeef  | 80 - 90% <sup>1)</sup>                           | korrels             | gasscheiding                                            |
| Silicagel                   | SiO <sub>2</sub> >95%                            | korrels             | drogen,<br>katalysatordrager                            |
| Aluminiumoxide              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >90%              | korrels             | drogen, katalysatordrager,<br>adsorptie polaire stoffen |
| Zeolieten<br>moleculairzeef | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | korrels<br>poeder   | drogen, gasscheiding                                    |
| Kunststoffen                | polystyreen                                      | korrels             | wervelbed                                               |

<sup>1)</sup> Speciale types bereiken C>95%



Actieve kool wordt veelvuldig toegepast voor gas/lucht (zuivering, terugwinnen, scheiden), water (zuivering, dechloreren), in de procesindustrie (zuiveren, goudwinning) en voor katalytische doeleinden (als drager of als katalysator).

Er zijn diverse ontwikkelingen gaande op het gebied van katalyse en ook voor de reiniging van gassen. De nieuw ontwikkelde materialen worden in hoofdstuk 5 besproken.

## **2.4 Adsorptiecapaciteit**

De capaciteit van een adsorbens voor een bepaalde component wordt gekarakteriseerd door een adsorptie-isotherm. De isotherm geeft de relatie tussen de partiële spanning van de component in de gasfase en hoeveelheid geadsorbeerd gas. Door beide grootheden dimensieloos uit te drukken (door middel van deling door respectievelijk de verzadigingsdruk en de maximale hoeveelheid adsorbaat) wordt een relatie verkregen die niet meer van de temperatuur afhangt. Het is alleen in zeer nauwkeurig gedefinieerde situaties mogelijk de adsorptie-isotherm theoretisch af te leiden (Langmuir en Brunauer, Emmet en Teller (BET) hebben theoretische modellen opgesteld die veel gebruikt worden). Van oorsprong is de BET theorie geformuleerd met het oog op het vaststellen van het specifieke oppervlak van adsorbentia. Een experimenteel onderzoek is in de meeste gevallen onontbeerlijk voor het vaststellen van de capaciteit van een adsorbens [10].

Voor praktische toepassingen voor adsorbentia is vooral de dynamische capaciteit op volumebasis van belang.

Naast adsorptie kan capillaire condensatie optreden van het adsorbaat waardoor de capaciteit enorm kan toenemen.

Bij het adsorberen van mengsels van verschillende componenten (waarbij ook aan water moet worden gedacht) is de capaciteit per component lager dan bij het aanbieden van één component het geval is. Immers de aanwezige plaatsen moeten worden verdeeld. De verdeling op het adsorbens van de componenten in een evenwichtssituatie is moeilijk voorspelbaar en moet experimenteel worden vastgesteld.

## **2.5 Regeneratie van het adsorbens**

Een beladen adsorbens kan worden geregenereerd door het toevoeren van warmte (en eventueel tegelijkertijd het verlagen van de druk) [11]. Daarbij moet de binding die het molecuul heeft met het adsorbens worden verbroken. Wanneer chemisorptie een rol heeft gespeeld bij het adsorptie-proces dan is voor de desorptie veel energie nodig. Wanneer het adsorbens na regeneratie niet volledig is teruggekeerd in de uitgangstoestand van voor de adsorptie, is er sprake van een restbelading. Het spreekt voor zich dat het resterende adsorbaat de capaciteit van de adsorbens vermindert.



## **2.6 Katalytische werking van het adsorbens**

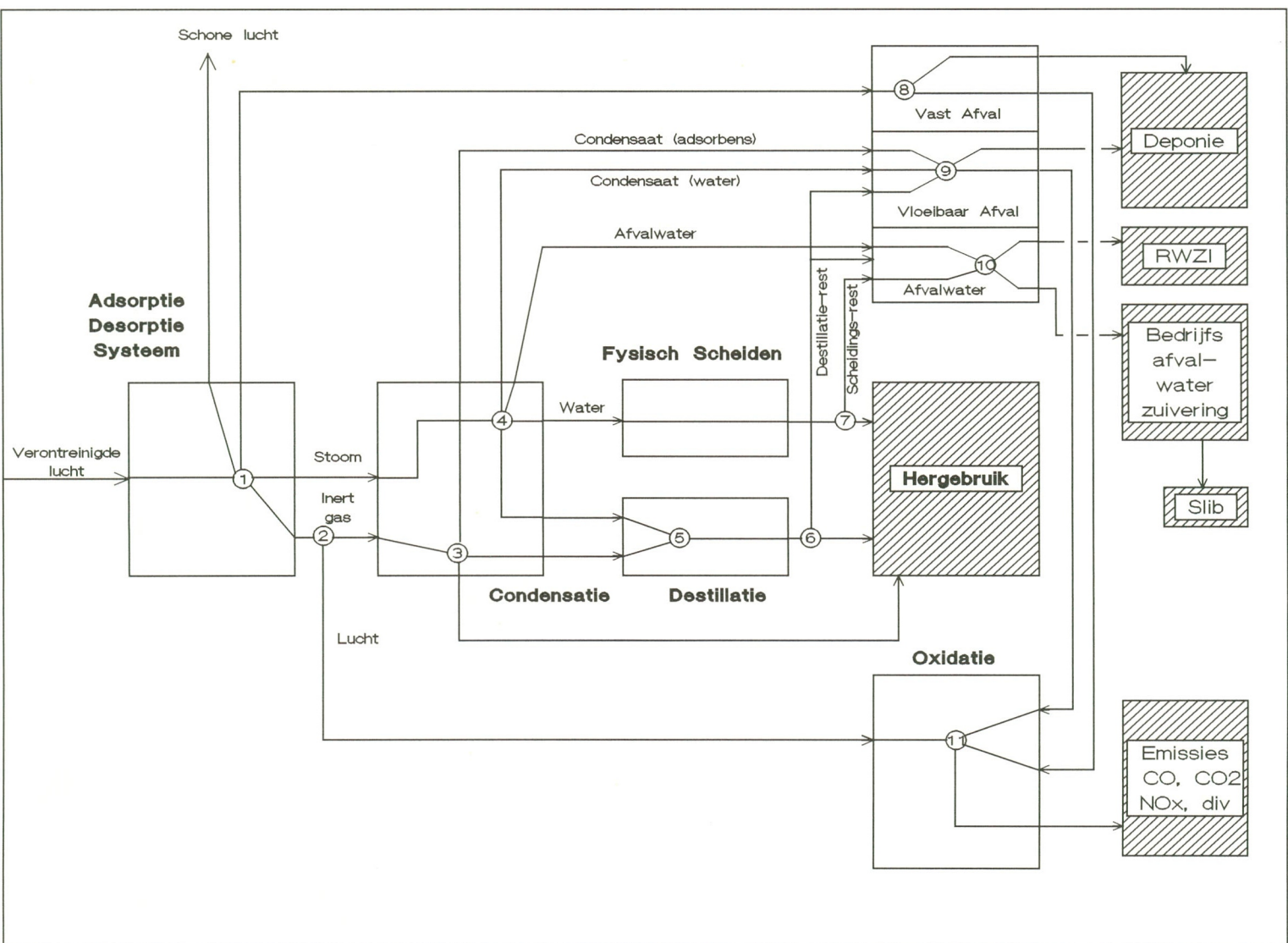
Het oppervlak van het adsorbens kan chemische reacties bevorderen [12]. Deze zijn bij gasreiniging meestal ongewenst. De gevormde componenten kunnen een teruggewonnen produkt onbruikbaar maken of corrosief werken op de installatie. De aanwezigheid van metaalsporen in het adsorbens kan om deze reden een probleem zijn.

Polymerisatie is een beruchte chemische reactie die in de praktijk van adsorptie problemen geeft. Een voorbeeld hiervan is de polymerisatie van styreen op actieve kool bij verhoogde temperatuur. De gevolgen van polymerisatie zijn een afname van de capaciteit en problemen bij de regeneratie.

### 3 Adsorptie/desorptie keten

In de figuur op de volgende bladzijde is een totaaloverzicht gepresenteerd van de reinigingstechniek adsorptie in de meest brede zin van het woord. Er zijn veel routes die kunnen worden gevolgd om een luchtstroom van verontreinigingen te ontdoen [13]. De keuze voor een bepaalde route wordt voornamelijk bepaald door de technische en bedrijfseconomische motieven maar wordt ook een gekenmerkt door een zekere mate van pragmatisme. Een uitgebreid onderzoek naar de meest ideale oplossing zou zeer veel tijd en geld kunnen vergen en daarom kiest men al gauw voor een oplossing die zich voor soortgelijke toepassingen al heeft bewezen. In het onderstaande zullen de diverse knooppunten, aangegeven met de cijfers 1 tot en met 11 nader worden besproken. Elk knooppunt geeft aan welke stofstromen plaats kunnen vinden. De gearceerde blokken geven de eindtoestand aan voor de gekozen route.

- (1) De verontreinigingen worden uit de luchtstroom geadsorbeerd en de schone lucht kan geëmitteerd worden. Het rendement van deze reiniging hangt af van veel factoren welke in dit hoofdstuk niet verder worden besproken (zie hoofdstuk 4). Er zijn drie mogelijke uitgaande stromen uit het adsorptie/desorptie systeem. De geadsorbeerde component kan samen met het adsorptiemedium als vaste fractie worden afgevoerd nadat doorbraak op het vastgestelde niveau van het systeem is opgetreden (of vlak daarvoor). Na stoomdesorptie is een hete gasstroom ontstaan (stoom) met daarin de gedesorbeerde component. Een derde mogelijkheid is desorptie met een gas (lucht of een inert gas zoals  $N_2$ ).
- (2) De beladen gasstroom wordt naar een condensor geleid of naar een oxidatie-unit. Bij concentreren van de te verbranden componenten wordt inert gas gebruikt wanneer explosiegevaar bestaat.
- (3) Het condensaat bestaat uit adsorbens eventueel verontreinigd met ongewenste componenten. Wanneer hergebruik van de component zinvol is, wordt de vloeibaar gemaakte stroom naar een destillatie-unit geleid (in een enkel geval zal de stroom direct voor hergebruik geschikt zijn). Is hergebruik niet mogelijk of economisch niet aantrekkelijk, wat vaak bij mengsels van oplosmiddelen het geval is, dan is er sprake van een vloeibare afvalstroom.
- (4) Het condensaat bestaat uit water en gedesorbeerde componenten. Bij mengsels van water en goed in water oplosbare componenten is, bij hergebruik, destillatie noodzakelijk. Voor slecht in water oplosbare componenten is een fysische scheiding eenvoudiger en goedkoper. Is hergebruik niet mogelijk, dan is er sprake van een afvalwaterstroom die of als chemisch afval of als afvalwater moet worden beschouwd.
- (5) Na destillatie is een produkt verkregen dat, al dan niet verder opgewerkt, geschikt is voor (her)gebruik.
- (6) Bij de destillatie zal een rest overblijven die als chemisch afval of afvalwater zal moeten worden afgevoerd.
- (7) Bij fysische scheiding kan een restfractie in het water achterblijven zodat dit water als afvalwater moet worden afgevoerd.



*Figuur 1 De adsorptie/desorptie keten*



---

*Alternatieve Adsorbentia voor het reinigen van koolwaterstoffen bevattende luchtstromen*

- (8) Vast afval wordt verbrand, gestort op een deponie of opgeslagen in en speciaal voor chemisch afval gecreëerde opslagplaats. Afgewerkte kool kan soms door thermische reactivatie geschikt worden gemaakt voor hergebruik.
- (9) Voor vloeibaar (chemisch) afval staan opslag in een speciale deponie of verbranding ter beschikking.
- (10) Afvalwater kan, tegen kosten, worden aangeboden aan de plaatselijke Riool Water Zuiverings Installatie of via eigen bedrijfswaterzuivering worden verwerkt.
- (11) Oxidatie van afval of verontreinigde lucht (installatie voor het verbranden van chemisch afval of naverbrander) kan diverse restemissies met zich meebrengen.

Uit de figuur kunnen 12 routes worden afgeleid vanuit het adsorptie/desorptie systeem naar een gewenste eindfase. Elke route heeft specifieke mogelijkheden en brengt kosten met zich mee. Voor een juiste vergelijking van adsorptie/desorptie systemen moet niet alleen worden gekeken naar de specificaties van de afzonderlijke apparaten maar ook naar de opties voor het verder verwerken van de gecreëerde stromen.

Het onderscheid tussen technieken die de vervuilende componenten uit de luchtstroom verwijderen en die welke de componenten omzetten in minder milieugevaarlijke stoffen geldt niet alleen voor adsorptie technieken maar ook voor andere reinigungsapparatuur. Een concentratie van de vervuiling in de gasfase of eventueel vloeibare fase wordt ook verkregen middels membranen en (cryo)condensatie. De omzetting van componenten vindt bijvoorbeeld plaats in naverbranders maar ook bij biologische reinigingstechnieken (zie ook paragraaf 6.5 en bijlage 1).

## 4 Adsorptie/desorptie systemen

Naast de oorspronkelijke apparaten voor adsorptie aan actieve kool en andere adsorbentia, gebaseerd op een vast bed principe, zijn de laatste jaren veel nieuwe systemen ontwikkeld en toegepast [14, 15, 16, 17]. Het basisidee voor deze nieuwe systemen is continuïteit in het adsorptie/desorptie proces. De verontreinigde luchtstroom wordt niet door een tweede systeemunit geleid zoals in een alternerend proces. Het adsorptie- en desorptieproces vindt tegelijkertijd plaats in verschillende delen van de adsorptie-unit. Men kan hierbij denken aan een wervelbed of een roterend bed.

Tabel 4.1 geeft een overzicht van bestaande of in ontwikkeling zijnde dan wel denkbare systemen. Elk systeem kent nog weer diverse uitvoeringsvormen afhankelijk van leverancier en de specifieke toepassing.

Tabel 4.1 Overzicht van adsorptie/desorptie systemen

|                                | Vast bed<br>ex situ | Vast bed<br>in situ | Roterend<br>bed <sup>3)</sup> | Wervelbed       |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|-----------------|
| <b>ORGANISCH</b>               |                     |                     |                               |                 |
| Actieve kool                   |                     |                     |                               |                 |
| granulair                      | x                   | x                   |                               |                 |
| kogels                         | o                   | o                   |                               | x               |
| poeder <sup>1)</sup>           |                     | x                   | x                             | o <sup>2)</sup> |
| vezels <sup>1)</sup>           |                     | x                   | x                             |                 |
| Polymeren                      |                     |                     |                               |                 |
| polystyreen                    | o                   | o                   |                               | x               |
| <b>ANORGANISCH</b>             |                     |                     |                               |                 |
| SiO <sub>2</sub>               |                     |                     |                               |                 |
| silicagel                      | x                   | x                   | x                             |                 |
| silicalite                     | o                   | o                   | o                             |                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | x                   | x                   |                               |                 |
| Zeolieten                      |                     |                     |                               |                 |
| natuurlijk                     | x                   |                     |                               |                 |
| synthetisch                    | o                   | x                   | x                             |                 |

x toepassing in de praktijk

o mogelijke toepassing

1) Op drager

2) Voor poeders is een gas/vast trickle bed systeem in ontwikkeling (Universiteit Twente)

3) Voor roterend bed systemen zijn korte adsorptie/desorptie tijden van belang, wat gevolgen heeft voor de structuur van de adsorbens

Vast bed toepassingen van adsorptie zijn al zeer lang bekend met actieve kool als koploper bij de reiniging van verontreinigde luchtstromen en synthetische zeolieten voor het scheiden en zuiveren en eventueel drogen van gassen. De toepassing van het wervelbed is ook al langer bekend (gebaseerd op actieve kool). Roterende bedden zijn relatief nieuw zowel voor koolvezels als voor zeolieten.

De synthetische zeolieten zijn ontwikkeld ten behoeven van de katalyse, deze ontwikkelingen gaan nog steeds door. Een groot deel van het onderzoek betreft de ontwikkeling van zeer specifieke katalysatoren. Het overgrote deel van de zeolieten is sterk hydrofiel.

De keuze voor een bepaald gasreinigingssysteem wordt bepaald door:

1. de gewenste eindsituatie (het reinigingsrendement)

Elke adsorbens kan worden gekarakteriseerd door isothermen. Per component geeft de isotherm de verhouding weer tussen de partiële druk van de te adsorberen component en de maximaal te adsorberen hoeveelheid component (meestal uitgedrukt als fractie van de hoeveelheid adsorbens), bij een constante temperatuur. In theorie is elk gewenst rendement haalbaar, in de praktijk is dat natuurlijk niet het geval. De dynamische capaciteit op volumebasis is hier van belang. De adsorptie capaciteit neemt af met afnemende concentratie in de gasfase en daarom wordt elke volgende stap moeilijker. Wanneer een (zeer) lage eindconcentratie gewenst is, moet het adsorptiesysteem met een overcapaciteit worden ontworpen. Bovendien zal de verblijftijd van het gas in de adsorber groot genoeg moeten zijn voor het transport van de componenten uit de gasfase naar de adsorber.

2. de grootte van het debiet

De te reinigen lucht moet door het adsorberbed worden geleid. Dit kost energie. De drukval over het systeem is een ontwerpcriterium dat, vooral bij grote debieten, een belangrijke rol zal spelen. De keuze van de korrelgrootte van de adsorbens geeft daarbij een zekere marge.

Het debiet bepaalt ook de lineaire snelheid en heeft dus gevolgen voor het dynamische gedrag van het systeem.

3. de temperatuur van de luchtstroom

De adsorptiecapaciteit neemt af bij toenemende temperatuur van de adsorber. Tevens verandert het kinetische gedrag van de gasstroom zodat de dynamische capaciteit verandert. Bovendien bestaat, bij te grote warmtetoevoer, het gevaar voor ontbranding van de adsorber (kool 200 - 400 °C) of zelfs de componenten (sommige oplosmiddelen hebben een ontbrandingstemperatuur in de orde van 200 - 600 °C). Dit kan inhouden dat de adsorber gekoeld moet worden (het liefst in combinatie met warmteterugwinning ten behoeve van de desorptiecyclus).



#### 4. de concentratie aan te verwijderen componenten

De concentratie en de aard van de te verwijderen componenten in de binnenkomende lucht bepaalt in hoge mate de (economisch) haalbare eindconcentratie en de kosten voor de reiniging (het rendement).

Verontreinigingen kunnen de capaciteit van het adsorbens voor bepaalde componenten sterk beïnvloeden.

#### 5. de (dis)continuïteit van de luchtstroom

Adsorptie is bij uitstek geschikt voor het verlagen van de concentratie componenten in een luchtstroom als deze discontinu is, zowel in debiet als in concentratie. Door middel van adsorptie kan de discontinuïteit van de te reinigen luchtstroom worden omgezet in een meer continue luchtstroom (adsorptie gedurende pieken en desorptie bij dalen) waardoor een andere reinigingstechniek gemakkelijker toepasbaar wordt. Het is hierbij wel van belang om te onderkennen dat het desorptieproces trager verloopt dan het adsorptieproces. Bij het ontwerp van het systeem moet hiermee rekening worden gehouden.

#### 6. het vochtgehalte van de luchtstroom

Water kan de geadsorbeerde moleculen verdringen waardoor de capaciteit van de adsorber verminderd voor de verdrongen component (hetzelfde gaat op voor mengsels waarvan één component de andere verdringt). Voor actieve kool wordt 50% tot 70% relatieve vochtigheid gezien als maximaal toelaatbaar.

De mate waarin het vochtgehalte de adsorptie vermindert, hangt mede af van de aard van de component en de concentratie waarin deze voorkomt.

#### 7. economische factoren

Economische factoren bepalen de uiteindelijke keuze voor een reinigingstechniek. Daarbij moet niet alleen worden gedacht aan financiële factoren maar ook aan zaken als betrouwbaarheid, benodigde menskracht enzovoort.

Voor alle adsorptie technieken geldt dat stof vooraf weggefilterd moet worden omdat dit de poriën van de adsorbentia verstopt dan wel de tussenruimte tussen de adsorbenskorrels. Dit kan voorreiniging van de luchtstroom noodzakelijk maken. Als norm kan worden gehanteerd:

voor stofdeeltjes groter dan  $3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$  concentratie  $< 5\text{ mg/m}^3$

Bij hogere stofbelastingen moet een stoffilter worden toegepast (doekenfilter, wasser, electrostatisch filter). De kosten voor het verlagen van de stoflast bedragen ongeveer  $f\ 0,50$  tot  $f\ 3,00$  per  $1000\text{ m}^3$  behandelde luchtstroom.

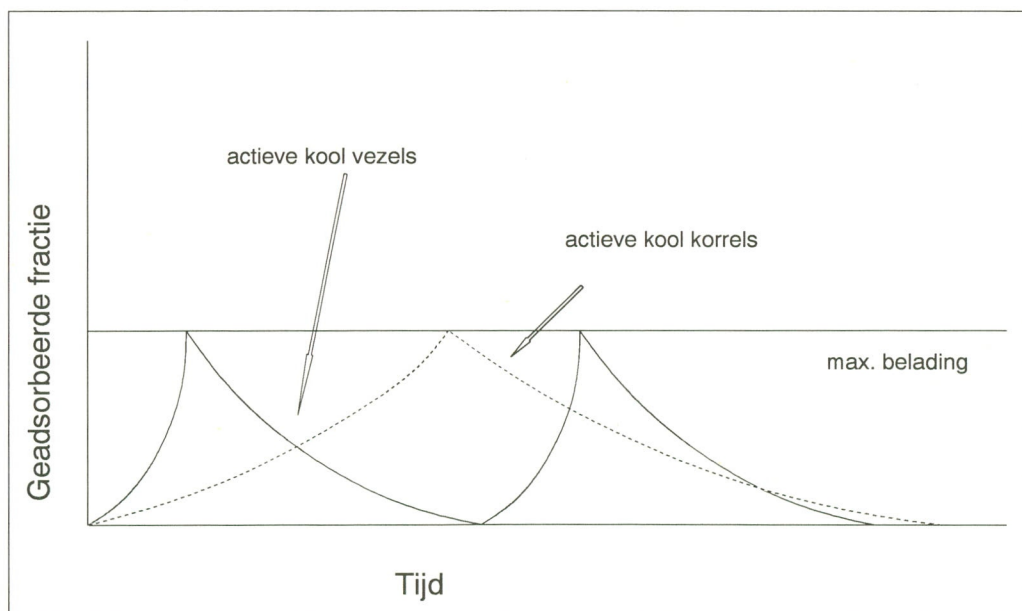
## 5 Ontwikkelingen

### 5.1 Systemen

De toepassing van adsorbentia voor drogen, gasscheiding en gasreininging betreft altijd een cyclisch proces [6]. In de eerste fase wordt het adsorbens beladen en in een volgende fase geregenereerd. Regeneratie vindt plaats door toevoegen van energie in de vorm van warmte (Temperature Swing Adsorption) of door het verlagen van de druk (Pressure Swing Adsorption). Het adsorptie/desorptie proces is daarmee per definitie discontinu van karakter. Om een zekere mate van continuïteit te waarborgen wordt vaak een meervoudig systeem toegepast dat alternerend wordt gebruikt.

Door het adsorbens te laten bewegen ten opzichte van de te reinigen lucht en de regeneratiezone kan een betere continuïteit worden verkregen. Hiervoor zijn systemen ontwikkeld met als uitgangspunt een roterend adsorberbed of een wervelbed.

Voor roterende systemen wordt gebruik gemaakt van een adsorbens dat goede dynamische eigenschappen bezit voor adsorptie en desorptie, dat wil zeggen een snelle adsorptie en een snelle desorptie. Door gebruik te maken van koolvezels (op een dragermateriaal) of koolpoeder (ook op een drager) komen de microporiën van de adsorbens aan de oppervlakte te liggen en kan het adsorptie/desorptie proces veel sneller plaatsvinden. Eén en ander wordt in de onderstaande figuur verduidelijkt.



Figuur 2 Adsorptie en desorptie als functie van de tijd

Een wervelbed kan alleen worden gebruikt wanneer een adsorbens beschikbaar is dat niet onderhevig is aan te snelle slijtage van de korrels in het wervelbed. Op dit gebied zijn actieve kool kogels ontwikkeld en adsorbentia op basis van kunststoffen.

## 5.2 Materialen

### 5.2.1 Actieve kool

#### *Actieve kool kogels*

Door een speciaal productieproces is men er in Japan in geslaagd bolvormige adsorbentia (kogels) te fabriceren van actieve kool met een zeer hoge slijtvastheid [18]. Deze materialen zijn slijtvast genoeg voor gebruik in een wervelbedachtige toepassing. Details hierover zijn niet beschikbaar.

#### *Actieve kool vezels*

Actieve koolvezels zijn zodanig geproduceerd dat de microporiën aan het oppervlak liggen [19, 26]. Hiermee kan een zeer groot oppervlak worden verkregen waaraan adsorptie kan plaatsvinden. De vezels worden in een mattenstructuur verwerkt tot een filterbed. Twee gangbare systemen zijn de cilindervormige (opgerolde) statische filters (KF = Kohlefasern) en de roterend bed filters (KPR = Kohlefasern Proportional Rotor). Poederkool kan op een soortgelijke manier worden gebruikt door deze aan te brengen op een drager.

Doordat de vezels aan het oppervlak liggen, dus een hoge uitwendige oppervlak/volume verhouding, zijn de adsorptie-/desorptietijden kort. De cyclus voor het gehele proces is dan ook kort (in de orde van 10 minuten). Desorptie kan met lucht plaatsvinden. Het filtermateriaal is wel gevoelig voor vocht zodat een relatief laag vochtgehalte (minder dan 50%) noodzakelijk is. Met koolvezels kan de concentratie van een component in een luchtstroom met een factor 4 tot 30 worden verhoogd zodat oxidatie of hergebruik aantrekkelijker worden.

Het toepassingsgebied loopt van ongeveer 0,05 g/m<sup>3</sup> tot 30 g/m<sup>3</sup>. De te adsorberen componenten moeten een kookpunt hebben dat lager ligt dan 150 °C. De (geschatte) levensduur van de vezels wordt gesteld op 4000 bedrijfsuren bij normaal gebruik (dus geen polymerisatie van componenten of vorming van corrosieve stoffen).



### 5.2.2 Zeolieten

Op het gebied van de zeolieten wordt zeer veel onderzoek gedaan vanwege het belang van zeolieten voor katalyse [20, 21, 22]. Tot nu toe zijn meer dan 100 synthetische zeolieten ontwikkeld naast de al bestaande natuurlijke zeolieten (ongeveer 40 basistypen met een verdere onderverdeling tot 1500 gevonden soorten) [23]. De naam 'Zeoliet' is afgeleid uit het Grieks en betekent zoiets als 'kokende steen'. Dit geeft al aan dat zeolieten van nature hydrofiel zijn en door verwarmen geadsorbeerd water kunnen kwijtraken. Voor het reinigen van verontreinigde lucht is het noodzakelijk dat de luchtstroom niet veel water bevat of dat een zeoliet wordt gekozen die hydrofobe eigenschappen vertoont.

Door de polaire eigenschappen van water adsorbeert water goed aan polaire stoffen en niet of nauwelijks aan apolaire stoffen. Bij zeolieten wordt het polair/apolair zijn vooral bepaald door de aanwezigheid van aluminiumionen in het kristalrooster. Hydrofobe zeolieten moeten een laag aluminiumgehalte bezitten (de zogenaamde modus (verhouding Si/Al) moet 20 of meer zijn). Van dit type zeolieten is Silicalite het best bekend. Andere typen hydrofobe zeolieten zijn in ontwikkeling.

Een andere methode is het aanbrengen van een hydrofobe laag op de zeoliet. Dit gaat ten koste van een deel van de capaciteit. Deze methode verkeert nog in een experimenteel stadium.

### 5.2.3 Klei

Kleimineralen kunnen worden gemodificeerd tot zeolietachtige structuren [20, 24, 38]. Daarvoor wordt op chemische wijze de plaatstructuur van de klei (waarin zich veel water bevindt) veranderd in een ruimtelijke structuur (pillared clay). Het verkregen materiaal is goedkoop, maar er bestaat nog onduidelijkheid over de hydrofobe of hydrofiele eigenschappen, de stabiliteit op langere termijn en de kosten van de chemische bewerking. Het specifieke oppervlak is aan de lage kant in vergelijking met actieve kool. Kleisoorten worden ook wel in ongemodificeerde vorm gebruikt. Een voorbeeld is 'fuller's earth'.

### 5.2.4 Kunststoffen

Er is een systeem op de markt dat is gebaseerd op de verwijdering van koolwaterstoffen uit de lucht met behulp van polystyreen/divinylbenzeen (Polyad) [25]. Dit systeem is nu enige jaren commercieel verkrijgbaar (ongeveer vanaf 1988). De poriegrootte van de kunststof bedraagt zo'n 80 Å en het specifieke oppervlak 800 m<sup>2</sup>/g. Door het relatief geringe gewicht van de kunststof is het benodigd volume echter groot. De korrels (0,5 mm groot) zijn tot 140 °C te gebruiken.

Laboratorium experimenten met andere kunststoffen worden in de literatuur beschreven. Praktijkervaring is daarmee nog weinig opgedaan [37]. De adsorptie ca-

paciteit voor kunststoffen is een factor 50 tot 100 lager dan die voor actieve kool (op volumebasis). Hoe de kunststoffen reageren op verschillende adsorbaten is (nog) niet bekend.

### **5.2.5 Afvalstoffen**

Sommige afvalstoffen hebben van nature een poreuze structuur en kunnen daarom als materialen worden gezien met mogelijkheden voor het gebruik als adsorbentia. In de loop van het onderzoek is het gebruik van afvalstoffen van bruinkoolmijnen genoemd [Vansant, Universiteit Antwerpen]. Het bleek niet mogelijk hierover meer informatie te vinden in verband met de commerciële belangen die hiermee zijn gemoeid.

Een inventarisatie van afvalstromen die eventueel geschikt zouden kunnen zijn op basis van hun (poreuze) structuur heeft geen geschikte materialen opgeleverd. De reden hiervoor is het zeer hydrofiele karakter van de meeste afvalstromen. De potentieel interessante afvalstof vliegash, in gemodificeerde vorm, valt ook af door matige stabiliteit [36] en het hydrofiele karakter.

Door thermische reactivatie kan beladen actieve kool (een afvalstof) opnieuw worden gebruikt.

## **5.3 Toepassingen**

### **5.3.1 Actieve kool**

De nieuwe ontwikkelingen op het gebied van actieve kool zijn vooral gericht op het continu maken van het proces [26, 27]. Zowel een wervelbed [28] als systemen gebaseerd op koolvezels vertonen de eigenschap dat de adsorptie veel sneller kan plaatsvinden. De microporiën zijn immers veel beter bereikbaar waardoor transport vanaf de buitenkant van een kooldeeltje naar de microporiën binnenin nauwelijks meer een rol speelt. Dit transport is een snelheidsbeperkende factor bij normale actieve kooltoepassingen. De dynamiek van het systeem kan hiermee worden verbeterd.

In Duitsland zijn inmiddels meer dan 40 KPR systemen geïnstalleerd (roterend bed gebaseerd op koolvezels) vooral bij zeer lage concentraties. Een verhoging van de concentratie met een factor 3 tot 40 behoort tot de mogelijkheden.

Van KF systemen (tot cilindrische opgerolde koolvezelmatten) zijn meer dan 400 systemen geplaatst. De concentratie van koolwaterstoffen kan in deze systemen van 1 g/m<sup>3</sup> worden verhoogd tot 30 g/m<sup>3</sup>. Een eindconcentratie van 20 mg/m<sup>3</sup> is zonder problemen bereikbaar. Regeneratie vindt meestal plaats met stoom, de regeneratie met lucht of een inert gas zijn in onderzoek. De belangrijkste reden voor toepassing van deze systemen zijn de mogelijkheden voor terugwinning van de componenten (oplosmiddelen).

De koolvezels bezitten een lagere warmtecapaciteit en zijn minder gevoelig voor oxidatie (brand) dan actieve kool korrels.

***Enkele toepassingen:***

***KPR:***

Laktoepassingen (auto-industrie etc.) en bedrukken van folies. Systemen in de orde-grootte van 30.000 tot 80.000 m<sup>3</sup>/h. In een enkel geval wordt het oplosmiddel vervolgens teruggewonnen. Meestal wordt de geconcentreerde luchtstroom door een thermische of katalytische naverbrander geleid.

***KF:***

Textielindustrie, metaalontvetting, chemie, drukkerijen en automobiellindustrie. In gebruik voor oplosmiddelen zoals trichloorethyleen, perchloorethyleen, methyleenchloride, methanol, ethylacetaat, ethanol.

### **5.3.2 Zeolieten**

***Natuurlijke zeolieten***

Natuurlijke zeolieten vinden industrieel toepassing als adsorptiemiddel voor vloeistoffen (oliën, oplosmiddelen) met een (chemisch) afval als restprodukt (onder andere bleekafval). Vanwege het grote adsorptievermogen voor water worden deze adsorbentia ook veel toegepast in huishoudens (vochtadsorbers, katebakvulling). Juist dit zeer hydrofiele karakter maakt de natuurlijke zeolieten ongeschikt voor het adsorptieproces zoals dat met actieve kool kan worden bedreven. Een bijkomend nadeel is de onzuivere vorm waarin de natuurlijke zeolieten worden gevonden. Wanneer een bepaalde graad van zuiverheid gewenst is, is een (soms kostbare) bewerking of scheiding noodzakelijk.

***Synthetische zeolieten (hydrofiel)***

Silicagel en aluminiumoxide zijn in gebruik als droogmiddelen en kunnen worden toegepast als adsorbens wanneer de luchtstroom bijna geen vocht bevat [5,18].

De zogenaamde 'molzeven' vinden toepassing als adsorbens voor scheiding van gassen [6]. Gebruik makend van de grootte van de ruimten in het kristalrooster, variërend van 3 tot 13 Å, worden gasmoleculen al dan niet geadsorbeerd en kunnen op grond daarvan worden gescheiden. Molzeven worden zeer vaak gebruikt door de producenten van industriële gassen.

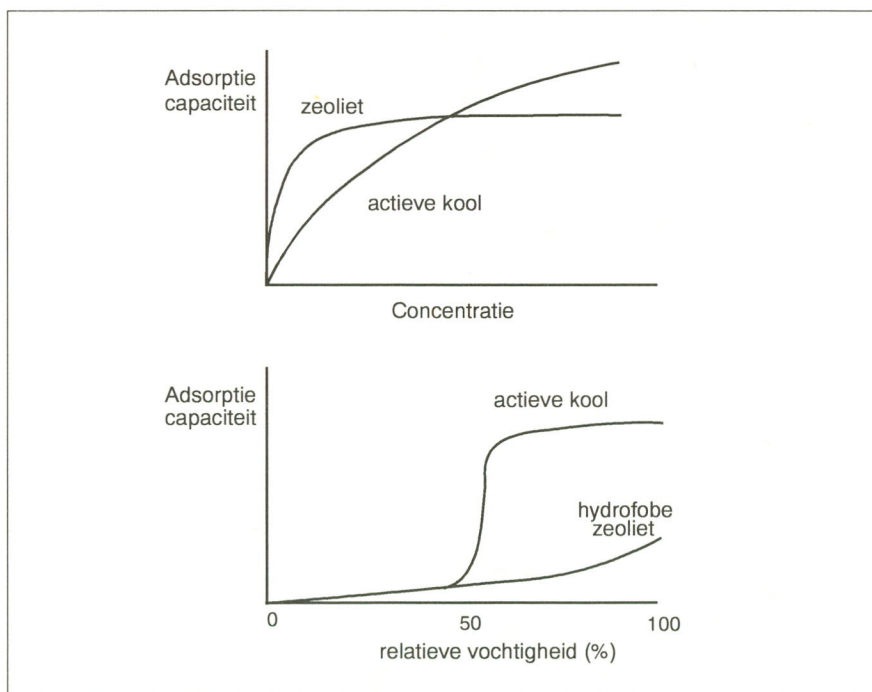


De grote selectiviteit van de synthetische zeolieten kan goed worden gebruikt bij terugwinning van componenten uit een luchtstroom. Verontreinigingen kunnen daarbij van de terug te winnen stroom worden gescheiden.

### Synthetische zeolieten (hydrofoob)

Inmiddels is er praktijkervaring opgedaan met hydrofoob gemaakte zeolieten voor adsorptiedoeleinden [29-34]. Enkele leveranciers van synthetische zeolieten hebben hydrofobe zeolieten op de markt gebracht (gedaaluminiseerd). De ervaringen met de hierop gebaseerde systemen in de praktijk zijn niet eenduidig. De leveranciers schatten de mogelijke standtijd van de zeolieten hoger in dan in de praktijk haalbaar is [38].

Het volume van de systemen kan kleiner worden door het hogere schudgewicht van de zeoliet in vergelijking met actieve kool. In hoeverre dit wordt gecompenseerd door de hogere adsorptiecapaciteit van actieve kool, wordt niet duidelijk uit de beschikbare informatie. Dit zal per te adsorberen component verschillen. Bekend is dat de relatief geringe adsorptiecapaciteit van Silicalite de toepassing ervan beperkt. Overigens wordt een vergelijking met actieve kool bemoeilijkt door het feit dat er veel soorten actieve kool bestaan (zo bestaan er actieve kool soorten met een hoge adsorptiecapaciteit bij een lage concentratie).



Figuur 3 Vergelijking van adsorptiecapaciteit van actieve kool en (hydrofobe) zeolieten (boven: capaciteit voor VOS onder: capaciteit voor water)

Bij hoge vochtgehaltes en (zeer) lage concentraties te adsorberen componenten lijken hydrofobe zeolieten bij uitstek geschikt als adsorptiemiddel. Dit maakt deze techniek geschikt voor toepassing bij geurproblemen. Daarbij is de concentratie aan componenten vaak laag maar tegelijkertijd het vochtgehalte van de luchtstroom hoog. Toepassingen op dit gebied zijn niet gevonden. Dit kan een gevolg zijn van het feit dat het (theoretische) voordeel van betere regenereerbaarheid van zeolieten bij lage concentraties nauwelijks een rol speelt.

De stabiliteit van de hydrofobe zeolieten schijnt te wensen over te laten. Dit is een gevolg van het dealuminiseren waardoor de kristalstructuur wordt verzwakt. Vermoedelijk speelt de hoge temperatuur voor regeneratie een belangrijke rol in dit proces. Silicatite is wel stabiel, maar heeft als nadeel de geringe grootte van de openingen in het rooster (6 Å).

Er is een adsorptiesysteem op de markt met een roterend wiel (vergelijkbaar met het KPR systeem). Hiervan is een aantal geïnstalleerd in Zweden en Duitsland. Dit systeem wordt bij 160 - 180 °C geregenereerd. Het vaste bed systeem gebaseerd op dezelfde hydrofobe zeoliet wordt bij 400 °C geregenereerd. Toepassing in drukkerijen, de auto-industrie (ethylacetaat en ethanol) en een polyetyleen coating bedrijf (400 °C). Ook toepassing bij styreenemissies is mogelijk door de hoge temperatuur welke voor regeneratie kan worden toegepast.

### **5.3.3 Klei**

De toepassing van op klei gebaseerde materialen is vergelijkbaar met die voor natuurlijke zeolieten. Vooral de lage kosten van het materiaal geven de doorslag. Toepassingen worden gevonden voor drogen, het verwijderen van deeltjes en/of pigmenten (uit vloeistoffen). Dit is in feite een filtratie, geen adsorptieproces.

### **5.3.4 Kunststoffen**

Het polyad-systeem (met Bonopore 110 als adsorbens) is in principe bruikbaar voor alle oplosmiddelen met een kookpunt tot 200 °C bij concentraties in de orde van 0,1 tot 10 g/m<sup>3</sup>. Toepassingen met ethylacetaat, butylacetaat, ethanol, ethyl-glycolacetaat, styreen, toluen, MIBK, MEK en gehalogeneerde oplosmiddelen met restconcentraties van 100 tot 150 mg/m<sup>3</sup> zijn beproefd [35].

### **5.3.5 Afvalstoffen**

Een toepassing van afvalstoffen voor adsorptie van koolwaterstoffen, gevolgd door een desorptiefase, is niet bekend (wel de toepassing van 'red mud' voor verwijdering van H<sub>2</sub>S).

## 5.4 Technische evaluatie

Hieronder wordt een indruk gegeven van de situatie met betrekking tot de toepassing van hydrofobe zeolieten, kunststoffen en gemodificeerde actieve kool toepassingen.

Adsorbentia worden om twee redenen toegepast als tussenstap in de keten voor luchtreiniging namelijk concentreren en het opvangen van discontinuïteit in het aanbod van de verontreiniging (zie hoofdstuk 3).

De systemen met een continu proces voor adsorptie (KPR, Zeolietwielen, wervelbed) zijn goed geschikt voor het verhogen van de concentratie maar minder goed bruikbaar voor het afvlakken van een discontinu profiel, vooral wanneer de periodes tussen de pieken lang zijn. Technisch gezien zijn de systemen concurrerend ten opzichte van actieve kool. Dit geldt ook voor lastige componenten (hoogkokend of gedeeltelijk polymeriserend). Bij de hogere concentraties kan de mogelijkheid van regeneratie met lucht voordelen bieden. Wanneer de mogelijkheid bestaat dat zure componenten worden gevormd bij stoomdesorptie is de toepassing van zeolieten niet aan te bevelen in verband met mogelijke degradatie van de zeoliet. Zeolieten zijn niet gevoelig voor brand in de adsorber.

Actieve kool heeft een grotere adsorptiecapaciteit dan andere adsorbentia. Een deel daarvan kan verloren gaan bij de regeneratie. Ten opzichte van kunststoffen blijft de actieve kool echter een grotere capaciteit vertonen.

Tabel 5.1 geeft een overzicht van de belangrijkste verschillen tussen de diverse adsorbentia.

Tabel 5.1 Overzicht van technische kenmerken

|                                             | Actieve kool | Hydrofobe zeolieten | Kunststoffen          |
|---------------------------------------------|--------------|---------------------|-----------------------|
| Capaciteit <sup>1)</sup><br>(gewichtsbasis) | 40-50%       | 10-20%              | 3-5%                  |
| Maximaal vochtgehalte<br>in luchtstroom     | 50-70%       | >80%                | hoog<br>(geen opgave) |
| Schudgewicht<br>(relatief)                  | 1            | 2                   | 0,5                   |
| Kenmerken volgens hoofdstuk 1               |              |                     |                       |
| (1) Corrosie bestendigheid                  | goed         | slecht              | goed                  |
| (3) Regeneratie met lucht                   | matig        | ja                  | ja                    |
| (4) Hoge temperatuur regeneratie            | nee          | ja                  | nee                   |
| (6) Mengsels                                | goed/matig   | slecht              | slecht                |
| (7) Geur in combinatie met vocht            | goed         | uitstekend          | slecht                |

1) Bij lage concentraties kan de capaciteit van zeolieten hoger zijn dan die van sommige actieve koolsoorten



---

*Alternatieve Adsorbentia voor het reinigen van koolwaterstoffen bevattende luchtstromen*

De punten (2) en (5) uit hoofdstuk 1 zijn minder goed vergelijkbaar. De systeemkeuze is dan bepalend en die keuze wordt niet alleen op grond van technische aspecten gemaakt (zie hoofdstuk 6).

Tot slot nog enkele opmerkingen betreffende de punten (8), (9) en (10) uit hoofdstuk 1. Ten aanzien van niet-organische componenten is weinig informatie gevonden. In principe zijn veel eigenschappen echter vergelijkbaar. Ook hier geldt dat uiteindelijk praktijkervaring de doorslag moet geven.

Hydrofobe, maar ook hydrofiele, zeolieten zijn zeer geschikt voor gasscheiding. Er zijn op dit gebied veel ontwikkelingen gaande gericht op katalyse. Binnen de scope van deze studie is hieraan verder geen aandacht besteed.

Toepassing van hydrofobe zeolieten in gasmaskers is onwaarschijnlijk door de geringe capaciteit ervan ten opzichte van actieve kool.

## **6 Alternatieve adsorbentia, een systeemvergelijking**

### **6.1 Inleiding**

Voor een goede vergelijking tussen verschillende systemen voor gasreiniging gebaseerd op adsorptie moet, naast een vergelijking op technische aspecten, een kosten vergelijking worden gemaakt. Op het moment van onderzoek was nog geen informatie beschikbaar over de kosten van systemen met alternatieve adsorbentia. De vergelijking van actieve kooladsorptie met zeolieten en met kunststoffen kon op een aantal systeemeigenschappen worden gemaakt. Voor een totaal beeld is nog te weinig ervaring opgedaan met alternatieve adsorbentia.

Een algemeen beeld kan worden verkregen als alternatieve adsorptietechnieken worden vergeleken met andere reinigingstechnieken. Een overzicht van het toepassingsgebied voor verschillende technieken is ook in dit hoofdstuk opgenomen.

De vergelijkingen in dit hoofdstuk beperken zich tot systemen. Een meer algemene vergelijking op basis van de totale keten die in hoofdstuk 3 is aangegeven is alleen mogelijk in individuele gevallen.

### **6.2 Vergelijking actieve kool - zeolieten**

Voor wat betreft de zeolieten zijn de hydrofobe zeolieten het meest concurrerend met actieve kool. In veel afvalstromen is een relatief vochtgehalte van minimaal 40% aanwezig. In referentie 31 wordt aangegeven dat voor hydrofiele zeolieten de evenwichtscapaciteit voor het oplosmiddel drastisch daalt als de luchtstroom vocht bevat. Het effect op de MTZ (mass transfer zone) wordt dan niet eens meegenomen. Uiteraard kan er technisch een oplossing gevonden worden om eerst het vocht te verwijderen. De evaluatie voor wat betreft de beginadsorptiecapaciteit zal dan overeenkomen met die van de hydrofobe kool [31]. Aangenomen wordt dat de hydrofobe zeolieten duur zijn ten opzichte van kool. Kool is van oorsprong hydrofoob. Aparte produktiestappen om het adsorbent hydrofoob te maken, zijn niet nodig.

Voor wat betreft de regeneratie zijn alleen de hydrofobe zeolieten concurrerend met actieve kool in zoverre het regeneratie met stoom betreft. Hydrofiele zeolieten zijn hiervoor niet geschikt. Ondanks het feit dat in bepaalde toepassingen inert gasregeneratie voordelen kan hebben, wordt momenteel in de praktijk hoofdzakelijk met stoom teruggewonnen. Stoomterugwinning is goedkoop in verband met de grote warmtecapaciteit van stoom en de grote beschikbaarheid van stoom in fabrieken.

Het is van belang om rekening te houden met het feit dat een lage restbelading niet automatisch een lage emissie betekent. De geadsorbeerde stof is immers gemakkelijk desorbeerbaar. Voor milieutoepassingen is de emissie natuurlijk van het grootste belang.

De evenwichtsadsorptiecapaciteit voor zeolieten is laag. Voor het hydrofobe zeoliet DAY wordt voor xyleen een evenwichtsadsorptie van 18.5 - 17.6% gegeven bij 20 °C en een inlaatconcentratie van 1 g/m<sup>3</sup> [39]. Voor actieve kool is de evenwichtsadsorptiecapaciteit voor de meest geactiveerde kool, de SORBONORIT 45%. Ook in [32] worden evenwichtsadsorptie capaciteiten gegeven. Aangenomen wordt dat deze capaciteiten werden gemeten aan zuivere gassen. Voor freon 12, freon 13 en isobutaan bedroegen deze evenwichtscapaciteiten respectievelijk 18, 15, 2 en 10.2% voor zeoliet. Voor het Norit-type, SORBONORIT, zou bij dezelfde temperatuur met waarden van respectievelijk 64, 60 en 26% gerekend worden. Het litergewicht van de zeoliet is waarschijnlijk een factor 1.5 tot 2 hoger. Ook op volumebasis heeft actieve kool voor wat de initiële adsorptiecapaciteit betreft, dus een grotere capaciteit.

De effectieve belading (het verschil tussen beginbelading en de restbelading na regeneratie) voor zeoliet is gelijk aan de beginbelading [31]. Voor actieve kool zou de effectieve belading 1/3 zijn van de beginbelading. Voor standaardaanbiedingen met actieve kool wordt inderdaad een effectieve beginbelading van 1/3 tot 1/4 van de beginbelading gevonden. De effectieve belading hangt overigens wel af van de regeneratiecondities, zoals stoomhoeveelheid en temperatuur. Het is niet duidelijk onder welke regeneratiecondities zo'n hoog rendement voor zeolieten gehaald wordt. Zeolieten hebben een homogene poriestructuur. Indien het gekozen zeoliet bestaat uit poriën die groter zijn dan het overgrote deel van de microporiën in actieve kool dan kan hiermee het hoge regeneratierendement verklaard worden.

Het feit dat de poriestructuur in zeolieten zo homogeen is, kan tot gevolg hebben dat het terugwinrendement veel sterker afhangt van de relatie tussen adsorbaatafmeting en zeoliet type. De poriën in het zeoliet genoemd in [31] kunnen optimaal zijn voor de adsorptie en regeneratie van xyleen. Voor moleculen met andere afmetingen kan dat rendement wel eens veel lager zijn omdat een optimaal zeoliet-type niet aanwezig is. Met andere woorden: de keuze van het zeoliet in relatie tot de afmetingen van het te adsorberen molecuul zou wel eens veel kritischer kunnen zijn. Overigens voor laagkokende oplosmiddelen als aceton of freon [32] is met actieve kool ook een zeer lage restbelading en dus een hoog regeneratierendement mogelijk.

Zeolieten zijn zeer homogeen. Actieve kool is heterogeen. In veel toepassingen bestaat de te zuiveren gasstroom in terugwinningstoepassing niet uit een enkel oplosmiddel. Vaak zijn er meerdere componenten al dan niet als verontreiniging van een hoofdcomponent in de stroom aanwezig. Actieve kool adsorbeert deze verontreinigingen ook. Bij zeolieten zou adsorptie van mengsels veel sterker afhankelijk kunnen zijn van de grootte van de moleculen in de te zuiveren stroom [33, 34].

### **6.3      Vergelijking actieve kool - kunststof (Polyad)**

Een vergelijking van actieve kool met Polyad kan veel directer zijn omdat in [25] een dimensionering voor een adsorbeer met Polyad gegeven is voor een gegeven set van procescondities. Voor de condities genoemd in [25] is bekend wat het rendement van actieve kool zou zijn wanneer voor deze condities een standaardinstallatie gedimensioneerd zou worden op basis van terugwinning met stoom.



Voor het mengsel van ethylacetaat, butylacetaat, ethanol en ethylglycolacetaat zou bij een beladingstijd van 8 uur een koolvolume van 4.9 m<sup>3</sup> nodig zijn. De emissie zal dan minder dan 70 mg/m<sup>3</sup> zijn. Dit is veel gunstiger dan voor het Polyad systeem. Bij een beladingstijd van 8 uur en een emissie van 150 mg per m<sup>3</sup> is een volume van 56 m<sup>3</sup> Polyad nodig. Voor styreen zou bij een beladingstijd van 8 uur ook een koolvolume van circa 4 m<sup>3</sup> nodig zijn. De emissie zal dan minder dan 20 mg/m<sup>3</sup> bedragen. Dit is ook veel gunstiger dan voor het Polyad systeem. Bij een beladingstijd van 8 uur en een emissie van 100 mg per m<sup>3</sup> is een volume aan Polyad van 294 m<sup>3</sup> nodig. Uit isothermen blijkt dat bijvoorbeeld voor toluen de evenwichtsadsorptiecapaciteit voor Polyad veel lager is dan de evenwichtsadsorptie voor actieve kool [32]. Bij een inlaatconcentratie van 15 g/m<sup>3</sup> en een temperatuur van 20 °C bedraagt deze 17%. Voor SORBONORIT bedraagt deze 44%. Daarbij komt dat het litergewicht van actieve kool circa 2 x zo hoog is als dat van Polyad. Op volumebasis is de adsorptiecapaciteit van actieve kool dus circa 5 x hoger. De verschillen in benodigd koolvolume geven aan dat naast begin-adsorptie ook een andere factor aan de performance bijdraagt. Deze factor zou de MTZ of de restbelading dus de effectiviteit van regeneratie kunnen zijn. Polyad is waarschijnlijk geregenereerd met inert gas/lucht. In hoeverre de regeneratiecondities verantwoordelijk zijn voor het verschil in performance is niet duidelijk. Ook is het niet mogelijk om een energiebalans op te maken. Hiervoor ontbreken te veel gegevens.

## 6.4 Kosten

Systeemkosten kunnen worden gepresenteerd als jaarlijkse kosten, kosten per 1000 m<sup>3</sup> behandelde lucht of kosten per kg uit de lucht verwijderde koolwaterstoffen. We maken onderscheid in:

- vaste lasten: rente + afschrijving, onderhoud, vastrecht en dergelijke;
- variabele lasten: energiekosten, hulpstoffen, emissielasten en dergelijke.

Gemiddeld zijn twee kostenfactoren bepalend voor de jaarlijkse kosten van adsorptie/desorptiesystemen. Dat zijn de vaste kosten en de (energie)kosten voor regeneratie. Meer dan 80% van de totale jaarlijkse kosten wordt hierdoor bepaald.

Voor een goede vergelijking van de kosten van adsorptie/desorptiesystemen gebaseerd op verschillende adsorbentia ontbreken te veel gegevens. Daarom wordt volstaan met een analyse van een aantal grootheden die bepalend zijn voor de kosten.

De winst die haalbaar is door hydrofobe zeolieten of kunststoffen in te zetten daar waar actieve kool ook kan worden toegepast, wordt door de volgende factoren bepaald:

- adsorptiecapaciteit; deze bedraagt ± 15% op gewichtsbasis ten opzichte van 40% voor actieve kool. Van kunststoffen is de capaciteit nog veel lager (enkele procenten).
- levensduur; hierover is weinig bekend, vooral bij grote temperatuurwisselingen kan de stabiliteit van het adsorbens achteruitgaan.

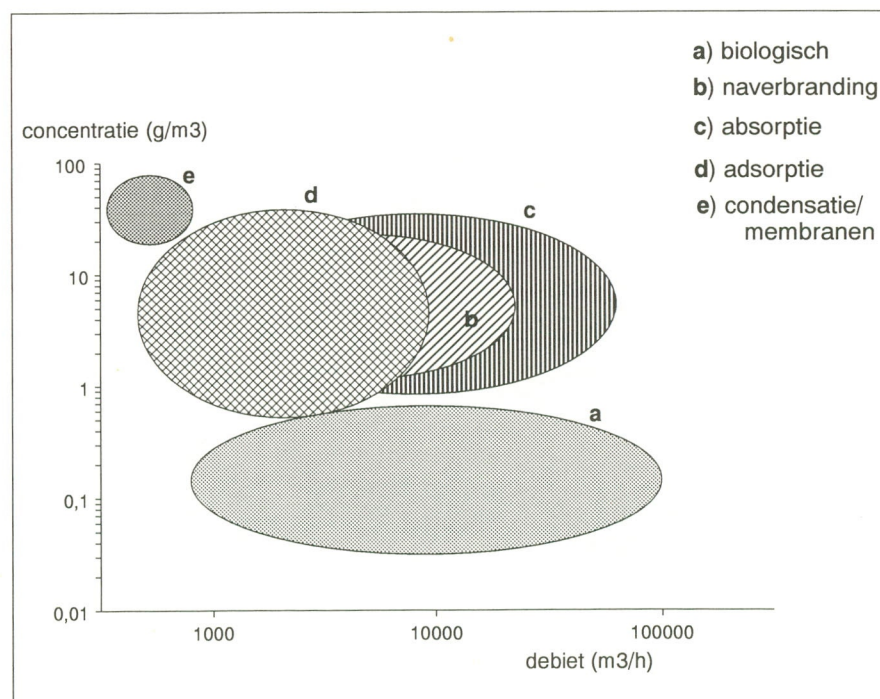
## Alternatieve Adsorbentia voor het reinigen van koolwaterstoffen bevattende luchtstromen

- prijs; de prijs van hydrofobe zeolieten wordt geschat op zeker twee maal de prijs van (dure) actieve koolsoorten. Kunststoffen zijn relatief goedkoop.
- systeem; wanneer kan worden volstaan met eenvoudiger systeemuitvoeringen door een geringere brandgevoeligheid is dit gunstig. In de praktijk is deze winst gering. Controle van de bedrijfszekerheid en regeleenheden blijven nodig.
- regeneratie; alleen wanneer gebruik gemaakt kan worden van lucht, kan ten opzicht van inert gas, winst worden behaald. Dit komt in de praktijk slechts weinig voor.

Alles bij elkaar genomen is de situatie nog niet duidelijk. Meer praktijkervaring is daarvoor noodzakelijk. Het ligt voor de hand dat deze ervaring opgedaan zal gaan worden op gebieden waar alternatieve adsorbentia technische voordelen hebben ten opzicht van andere technieken.

### 6.5 Overzicht van reinigingstechnieken

Voor het reinigen van lucht, verontreinigd met koolwaterstoffen en/of geur zijn diverse technieken beschikbaar. Voor de volledigheid worden de gebruikelijk technieken in figuur 4 gepresenteerd. De aangegeven gebieden kunnen worden beschouwd als die waar deze techniek het meest wordt toegepast. Een breder toepassingsgebied vergt voorbehandeling van de te reinigen luchtstroom of aanpassingen aan het reinigingssysteem. Beide werken kostenverhogend. Een uitgebreider overzicht staat in bijlage 1.



Figuur 4 Overzicht van het toepassingsgebied van reinigingstechnieken voor koolwaterstoffen bevattende luchtstromen

## **7 Vergelijking van de huidige en de nieuwe markt voor adsorptie**

### **7.1 Inleiding**

De huidige markt voor adsorbentia wordt bepaald door drogen, gas-scheiding, terugwinning en luchtreiniging. De ontwikkelingen op het gebied van alternatieve adsorbentia zal dit toepassingsgebied niet zozeer aanvullen met nieuwe gebieden maar meer een verbreding te zien geven per toepassing.

In het onderstaande worden de verschillende mogelijkheden beschreven.

### **7.2 Invloedsfactoren**

In hoofdstuk 3 is al aangegeven dat voor de beoordeling van adsorptie technieken niet alleen gekeken moet worden naar het adsorptie/desorptie proces maar dat het vervolg in de keten van belang is.

Zijn meerdere technische mogelijkheden beschikbaar dan geven economische factoren de doorslag bij de keuze van de techniek. Daarbij moet rekening worden gehouden met investeringskosten, variabele kosten, onderhoud, en bedrijfszekerheid.

In veel gevallen zal het milieuprobleem efficiënter kunnen worden opgelost door een combinatie van verschillende maatregelen. Aanpassingen in een proces, het toepassen van voorbehandeling van de luchtstroom (ontstoffen, koelen etc.) en de gebruikmaking van teruggewonnen grondstoffen kunnen de totale kosten soms aanzienlijk verminderen.

### **7.3 Evaluatie**

Voor de uiteindelijke evaluatie van alternatieve adsorbentia is meer informatie over kosten en toepassingen noodzakelijk. Het ziet er niet naar uit dat deze informatie op korte termijn beschikbaar komt. Deze evaluatie is derhalve nog geen eindoordeel over de mogelijkheden en de beperkingen van adsorbentia. Het volgende kan al wel worden gezegd.

De route naar een deponie zal in Nederland niet gemakkelijk als optie uit de bus komen. Is er eenmaal een vast (chemisch) afval gecreëerd dan zal dit normaal gesproken moeten worden verbrand. Actieve kool heeft dan voordelen ten opzichte van zeolieten (immers niet oxideerbaar; kosten) en kunststoffen (geringe adsorptiecapaciteit).



De overige routes zijn niet zo gemakkelijk te vergelijken omdat de uitgaande stroom uit de adsorptie/desorptie unit zal variëren door verschil in technische prestaties van de verschillende adsorbentia. Bovendien zal dit juist voor verschillende componenten verschillend zijn.

Hoge temperaturen van de te behandelen luchtstroom zijn altijd nadelig voor adsorptie. Immers de capaciteit van elke adsorbens neemt af met toenemende temperatuur. Temperaturen hoger dan 40 à 50 °C moeten worden vermeden. Daar komt bij dat naverbranding een interessante optie wordt bij warme luchtstromen. Koelen van een luchtstroom brengt extra kosten met zich mee en verhoogt het vochtgehalte van de luchtstroom.

Bij lage concentraties bieden hydrofobe zeolieten voordelen bij de adsorptie door een hoge capaciteit ook bij een hoog vochtgehalte van de lucht (80%). Toepassing bij geuremissies ligt dan voor de hand. Voor veel geurproblemen wordt echter geen regeneratie (het voordeel bij zeolieten) toegepast vanwege de lage concentraties. Informatie over de mate waarin de geadsorbeerde componenten weer te verwijderen zijn is niet voorhanden. Wanneer de bindingskrachten een rendabele regeneratie in de weg staan en de zeoliet moet worden vervangen is een ongewenste afvalstroom gecreëerd.

Zeolieten bieden een goed alternatief voor actieve kool toepassingen wanneer gevaar voor brand aanwezig is. Zowel tijdens de adsorptiefase, waar de vrijkomende adsorptiewarmte problemen kan veroorzaken, als bij regeneratie met lucht bieden de alternatieve adsorbentia voordelen. Regeneratie met lucht is goedkoper dan regenereren met een inert gas. Regeneratie met een inert gas komt overigens maar sporadisch voor. De mogelijkheid om lucht te kunnen gebruiken voor regeneratie kan de optie gasregeneratie een groter toepassingsgebied opleveren. Desondanks blijft deze toepassing beperkt.

Zeolieten kunnen worden toegepast bij stoffen die de neiging vertonen te polymeriseren (styreen), door gebruik te maken van een hogere temperatuur voor regeneratie.

Voor continue reiniging van verontreinigde lucht zijn systemen beschikbaar gebaseerd op actieve kool maar ook op basis van kunststoffen en zeolieten.

## **7.4 Conclusies**

Er zijn alternatieve adsorbentia op de markt verkrijgbaar, sommige zelfs al in complete systemen voor het reinigen van verontreinigde lucht. Deze alternatieven hebben nog geen duidelijke plaats op de markt voor reiniging verworven en het is de vraag in hoeverre ze dat zullen gaan doen. Een plaats in de adsorptiemarkt voor de meer algemene toepassingen ligt niet voor de hand. Vooralsnog wordt, door deskundigen (Linde, Degussa), ingeschat dat (hydrofobe) zeolieten vooral hun toepassing zullen vinden bij het reinigen van lucht welke hoogkokende of anderszins moeilijk verwijderbare componenten bevat. Of zeolieten daarbij concurrerend zijn ten opzichte van actieve kool moet nog worden aangetoond.

*Alternatieve Adsorbentia voor het reinigen van koolwaterstoffen bevattende luchtstromen*

Een evenwichtige evaluatie van alternatieve adsorbentia is nog niet mogelijk door gebrek aan praktijkervaring met deze toepassing. Het is daarom gewenst de toepassing van alternatieve adsorbentia in demonstratie- of onderzoeksprojecten te stimuleren.

## 8 Literatuur

- [1] Projectgroep KWS 2000, (1989);  
Project Koolwaterstoffen 2000.  
Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en  
Milieubeheer, Leidschendam.
- [2] Kok, H.J.G., Heslinga, D.C., (1989);  
Verkennde studie naar mogelijkheden tot emissiebeperking bij  
moffelovens in Nederland  
TNO-Rapport 89-216 (Concept).
- [3] Brauer, H. and Varma, Y.B.G. (1981);  
Air Pollution Control Equipment.  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [4] Theodore, L. and Buonicore, A.J., (1982);  
Air Pollution Control Equipment - Selection, Design, Operation  
and Maintenance.  
Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- [5] Menig, H., (1977);  
Luftreinhaltung durch Adsorption, Absorption und Oxidation.  
Deutscher Fachschriften - Verlag, Wiesbaden.
- [6] Yang, R.T., (1987);  
Gas Separation by Adsorption Processes.  
Butterworth Publishers, Stoneham, MA 02180, USA.
- [7] Brauer, H. (1985);  
Die Adsorptionstechnik - ein Gebiet mit Zukunft  
Chem.-Ing.-Tech.57 (1985) Nr.8, S650-663.
- [8] Jüntgen, H. (1976);  
Technische Sorptionsverfahren zur Reinhaltung der Luft.  
Staub - Reinhalt. Luft. 36 (1976) Nr. 7 Juli
- [9] Seewald, H., (1977);  
Technisch verfügbare Adsorbentien.  
Haus der Technik - Vortragsveröffentlichungen 404
- [10] Wirth, H. (1976);  
Eigenschaften und Auswahlkriterien für Adsorptionsmittel.  
Staub - Reinhalt. Luft. 36 (1976) Nr. 7 Juli
- [11] Klein, J., (1976);  
Regeneration von Adsorptionsmitteln.  
Staub - Reinhalt. Luft. 36 (1976) Nr. 7 Juli



---

*Alternatieve Adsorbentia voor het reinigen van koolwaterstoffen bevattende luchtstromen*

- [12] Karge, H.G., Weitkamp, J., (1989);  
Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders.  
Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 46.  
Proceedings of an International Symposium, Würzburg, F.R.G.,  
September 4-8, 1988.  
(Advisory Eds: Delmon, B. and Yates, J.T.)  
Elsevier - Amsterdam.
- [13] Howard, J., (1990);  
Wiping out Air Pollution.  
Chemical Engineering/ september 1990, 106-135
- [14] Kuschel, H. (1976);  
Adsorptive Entfernung eines Lösemittelgemisches aus der  
Abluft eines folienverarbeitenden Betriebes.  
Staub - Reinhalt. Luft. 36 (1976) Nr. 7 Juli
- [15] Germerdonk, R. (1976);  
Adsorption von Geruchs- und anderen problematischen Stoffen.  
Staub - Reinhalt. Luft. 36 (1976) Nr. 7 Juli
- [16] Strauß, H.-J., (1976);  
Adsorptionsverfahren zur Geruchsabscheidung.  
Staub - Reinhalt. Luft. 36 (1976) Nr. 7 Juli
- [17] Mersmann, A., Münstermann, U., Schadl, J., (1983);  
Trennen von Gasgemischen durch Adsorption.  
Chem.-Ing.-Tech. 55 (1983) Nr. 6, S. 446-458
- [18] Krill, H., (1976);  
Adsorption organischer Stoffe an Aktivkohle  
Staub - Reinhalt. Luft. 36 (1976) Nr. 7 Juli
- [19] Tauw Infraconsult B.V., (1989);  
Haalbaarheidsonderzoek toepassing actief koolvezeladsorptie.  
Rapport 52142.09
- [20] Bekkum, H. van, Flanigen, E.M., Jansen, J.C., (1991);  
Introduction to Zeolite Science and Practice.  
Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 58.  
(Advisory Eds: Delmon, B. and Yates, J.T.)  
Elsevier - Amsterdam.
- [21] Beest, B.W.H. van, Santen, R.A. van (1989);  
Structuur en Stabiliteit van Zeolieten.  
Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde A55 (3).
- [22] Union Carbide Corporation te New York, (1979);  
Werkwijze ter bereiding van thermisch stabiele sterk hydrofobe  
Zeolieten van het type Y.  
Patentaanvraag Nederlands Octrooibureau Nr. 7901415.

- [23] Manly, R., Holmes, J., (1989);  
Minerals with a natural advantage.  
New Scientist 25 March 1989.
- [24] Barrer, R.M., (1989);  
Shape-Selective Sorbents Based on Clay minerals: a Review.  
Clays and Clay Minerals, Vol. 37, No.5, 385-395, 1989.
- [25] Plinke, H., (1989);  
Polyad-FB - Ein neues Verfahren zur Abluftreinigung und  
Lösemittelrückgewinnung.  
VDI-Berichte Nr.730.
- [26] Buck, M., Günter, H.-G., (1989);  
Adsorption mit Aktivkohlefasermaterial - ein Abluftreinigungsverfahren  
in kombination mit anderen Techniken.  
VDI - Berichte nr. 730, 1989, 431-443
- [27] Hug, J., (1990);  
Abluftreinigung mit Adsorptionsrädern.  
WLB Wasser, Luft und Boden 10/1990
- [28] Izumo, M., (1987);  
Development of a deodorization and solvent recovery system.  
Conservation and recycling, Vol.10, No.4, pp195-208, 1987
- [29] Zeol AB, (1984);  
Method for reducing the hydrocarbon content in air or water.  
International Patent C02F 1/28; B01D 53/02  
IPN WO 84/04913
- [30] Anox Aktiebolag and Zeol Aktiebolag, (1987);  
The Use of Hydrophobic Zeolites as Adsorption Material at the  
Biological Purification of Wastewater.  
International Patent C02F 3/00, 1/28.  
IPN WO 87/05592
- [31] Kiss, A., Kleinschmitt, P., (1989);  
Selektive Adsorption und Rückgewinnung von Lösemittel mit  
Hilfe von Zeolithen.  
VDI-Berichte 730.
- [32] Shultz-Sibbel, G.M.W., Gjerde, D.T., Chriswell, C.D., Fritz, J.S., (1982);  
Analytical Investigation of the properties and uses of a new  
Hydrophobic Molecular Sieve.  
Talanta Vol. 29, pp. 447 to 452, 1982.
- [33] Mathews, W., (1986);  
Der neue Weg zur Abluftreinigung und Rückgewinnung von Lösemitteln.  
Oberfläche Surface Nr.4, 1986.

---

*Alternatieve Adsorbentia voor het reinigen van koolwaterstoffen bevattende luchtstromen*

- [34] Arnold, O, (1991);  
Lösemittelrückgewinnung mit Hilfe von Molekularsieben.  
WBL Wasser, Luft und Boden 7-8/1991.
- [35] Documentatie Nobel Chematur
- [36] Rovatti, M., Peloso, A., Ferraiolo, G., (1988);  
Susceptibility to Regeneration of Fly Ash as an Adsorbent Material.  
Resources, Conservation and Recycling, 1 (1988) 137-143.
- [37] Langsam, M., Robeson, L.M., (1991);  
A Unique Polymeric Adsorbent for the Removal of Trace Organics  
from Air and Water.  
Polymer Preprints, Vol. 32, No. 2, June 1991.
- [38] Persoonlijke mededelingen.
- [39] Documentatie Degussa, BRD.



## 9 Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever

NORIT N.V.

Dr.ir. H.E. van Dam

Ir. J. Spaans

Mevr. dr. M. Reimerink

NOVEM B.V.

Dr. M. Booij

Namen en functies van de medewerkers

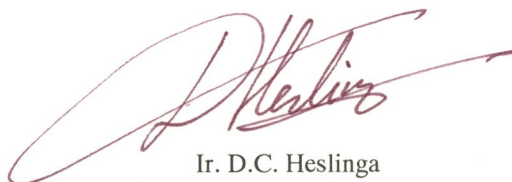
-

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed

-

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad  
januari - december 1991

Ondertekening



Ir. D.C. Heslinga  
onderzoekleider

Goedgekeurd door



Ing. C. Roos  
werkgroep leider

## Bijlage 1      Technieken voor het reinigen van lucht

De informatie voor dit overzicht is voornamelijk afkomstig uit het informatiesysteem technieken deel: Lucht, uitgegeven door het RIVM, Bilthoven.

### 1. Naverbranding

Naverbranding is de techniek waarmee de oxideerbare componenten uit een luchtstroom kunnen worden geoxideerd tot, in principe,  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ . In het algemeen kan van naverbranding worden gezegd dat de techniek voor zeer veel afgasstromen is toegepast in zeer veel branches. Er zijn meerdere leveranciers voor diverse soorten apparaten. De betrouwbaarheid van de techniek is groot en er bestaat een ruime kennis en ervaring op het toepassingsgebied. Als restemissies kunnen worden genoemd:

- organische verbindingen  $< 20 - 50 \text{ mg/m}^3$ ;
- $\text{CO} < 100 \text{ mg/m}^3$ ;
- $\text{NO}_x$  40 tot  $200 \text{ mg/m}^3$ .
- en natuurlijk verbindingen welke een gevolg zijn van de oxidatie van de verontreinigingen of de brandstof (zoals  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  enzovoort).

Het rendement van naverbranders voor het verwijderen van de verontreinigingen uit de afgasstroom kan tot meer dan 99% zijn. Stof kan de werking van een naverbrander negatief beïnvloeden. Voor het verbrandingsproces zijn de temperatuur en de verblijftijd bepalend.

#### *Thermische naverbranding regeneratief*

Onder thermische naverbranding (TNV) wordt verstaan het bij temperaturen hoger dan  $600^\circ\text{C}$  oxideren van verontreinigingen in een verontreinigde afgasstroom. Meestal wordt een temperatuur van  $750$  tot  $900^\circ\text{C}$  aangehouden. De techniek is bruikbaar vanaf zeer lage tot hoge concentraties, waarbij wel rekening dient te worden gehouden met de explosiegrenzen van de afgasstroom. De meeste stoffen die geurhinder kunnen veroorzaken kunnen bij deze temperaturen worden geoxideerd. Om de energiekosten te verlagen zijn systemen ontwikkeld waarmee uit de verbrandingswarmte zoveel mogelijk energie kan worden teruggewonnen. In een regeneratieve naverbrander vindt de warmteterugwinning plaats door de afgasstroom altemnerend door een keramisch bed te leiden dat in een eerdere fase door warme verbrandingslucht werd opgewarmd. Het rendement voor warmteterugwinning kan meer dan 85% bedragen en daarmee kan deze naverbrander al worden bedreven zonder extra energietoevoer bij een aanbod van  $1,5 \text{ g/m}^3$  oxideerbare componenten in de luchtstroom. Door een goed uitgevoerde isolatie van het keramische bed kan een periode zonder luchttoevoer van 24 uur gemakkelijk worden overbrugd.

### ***Thermische naverbranding recuperatief***

Recuperatieve thermische naverbranding is vergelijkbaar met regeneratieve naverbranding met het verschil dat de teruggewonnen warmte kan worden gebruikt voor andere doeleinden dan voor het verbrandingsproces zelf, bijvoorbeeld voor het opwekken van stoom, ruimteverwarming of iets dergelijks. Dit is natuurlijk alleen zinvol wanneer de warmte een nuttige toepassing kan worden gegeven. De teruggewonnen warmte kan ook worden gebruikt voor het voorverwarmen van de binnenkomende lucht in de naverbrander. Het rendement voor warmteterugwinning ligt tussen 30% en 70%. Om zonder externe brandstof te kunnen functioneren is bij een recuperatieve naverbrander een hogere verbrandingswaarde (overeenkomend met 5 g/m<sup>3</sup> oxideerbare componenten) nodig dan bij een regeneratieve naverbrander.

### ***Katalytische naverbranding***

Onder katalytische naverbranding van verontreinigde afgassen wordt verstaan het bij temperaturen tussen 250 en 600 °C oxideren van verontreinigingen met behulp van een katalysator. Toepassingen bij hogere of lagere temperaturen komen voor (auto's, rookgasreiniging). Vervuiling door stof maar vooral ook vervuiling van de katalysator door metalen of sulfiden kan de werking van de naverbrander ernstig belemmeren.

De restemissie van NO<sub>x</sub> is veel lager dan bij een thermische naverbrander maar het rendement van de naverbrander is meestal ook lager (90% tot 99%). Het proces is gevoeliger voor storingen en een achteruitgang van de werking door een vermindering van de activiteit van de katalysator. Katalytische naverbranding vindt vooral toepassing bij bekende samenstellingen van de afgassen bij concentraties die vergelijkbaar zijn met die van thermische naverbranding.

## **2. Absorptie**

Absorptie is het verwijderen van verontreinigingen uit een afgas door middel van absorptie in een wasvloeistof, meestal water. De wasvloeistof wordt geloosd of geregenereerd. De werking van het proces is gebaseerd op het oplossen van het gas in de vloeistof. De concentratie van de opgeloste stof in de vloeistof is laag omdat de uiteindelijk bereikbare concentratie in het gereinigde afgas daarmee samenhangt (volgens de wet van Henry).

### ***Chemische wasser***

Door aan een waterwasser toeslagstoffen toe te voegen kan de werking van de wasser soms aanzienlijk worden verbeterd. Of dit gunstig is hangt vooral af van de vraag of de verontreinigde waterstroon efficiënt gereinigd of tegen geringe kosten geloosd kan worden. Veel toegepaste toeslagstoffen zijn basen (organisch of anorganisch), NH<sub>3</sub>, zuren (zwavelzuur) en oxiderend werkende oplossingen (ozon, waterstofperoxide, kaliumpermanganaat, chloorbleekloog).



### ***Water wasser (in combinatie met afvalwaterzuivering)***

Wanneer een bedrijf de beschikking heeft over een afvalwaterzuiveringsinstallatie kan een afgasstroom soms gereinigd worden met een wasser in combinatie met die installatie. De verontreiniging moet dan uit componenten bestaan welke goed afbreekbaar zijn en tevens goed oplosbaar. In sommige gevallen is het zelfs mogelijk om water uit de zuiveringsinstallatie te gebruiken als waswater. Een goed geconditioneerde wasinstallatie is dan voldoende voor de reiniging van het afgas. In feite is er dan sprake van een biowasser (zie onder 6.3).

### ***Overige wassers***

Naast het gebruik van water als wasvloeistof is het ook goed mogelijk om andere oplosmiddelen te gebruiken. Het betreft dan meestal organische oplosmiddelen met een goed oplossend vermogen voor de betreffende component (glycolen, paraffine oliën). De toepassing van dergelijke systemen is vrij specifiek.

## **3. Biologische reinigingstechnologieën**

Bij biologische reiniging van afgassen worden de verontreinigende componenten door microorganismen geoxideerd tot voornamelijk  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  en anorganische zouten. De microorganismen bevinden zich in de waterige fase en daarom is de aanwezigheid van water een vereiste voor het kunnen toepassen van de techniek. Er kan onderscheid gemaakt worden in verschillende soorten systemen welke de overdracht van de component die moet worden verwijderd en afgebroken van de gasfase naar de vloeistoffase bewerkstelligen. In alle gevallen geldt dat de component goed oplosbaar en goed biologisch afbreekbaar moet zijn om een efficiënt reinigingssysteem te realiseren. Er worden eisen gesteld aan de afgasstroom wat betreft het vochtgehalte (minimaal 95% relatieve vochtigheid maar het liefst 99%; voor biofilters), de temperatuur van het afgas (niet hoger dan  $40^\circ\text{C}$ ) en het stofgehalte (minder dan  $20\text{ mg/m}^3$ ). Biologische reinigingssystemen emitteren een eigen geur in de orde van  $250\text{ GE/m}^3$ .

### ***Biofiltratie***

In biofilters wordt gebruik gemaakt van filtermateriaal dat bestaat uit biologisch actief materiaal (turf, compost) en een min of meer inerte grovere fractie (boomschors, heide, kunststof). Het actieve materiaal is omgeven door een waterlaagje waarin de af te breken component en zuurstof oplossen en door microorganismen worden omgezet in minder vervuilende componenten. De voor het proces benodigde voedingsstoffen zijn aanwezig in het actieve materiaal maar kunnen eventueel ook extra worden gedoseerd wanneer de af te breken hoeveelheden component te groot worden. Biofiltratie is van origine vooral ontwikkeld voor de bestrijding van geurhinder en wordt toegepast bij concentratie tot ongeveer  $1\text{ g/m}^3$ .

### ***Biowassers***

In een biowasser is het gaswasgedeelte van het systeem gescheiden van de biologisch actieve sectie. De verontreiniging wordt eerst in een wasser opgelost in water waarna de componenten in een actief slib tank biologisch worden afgebroken. Het systeem moet worden voorzien van de noodzakelijke voedingsstoffen en het geproduceerde slib moet worden afgevoerd. Wanneer noodzakelijk kunnen speciale cultures micro-organismen worden ingezet om de componenten af te breken. Een voordeel ten opzichte van biofiltratie is de mogelijkheid om het proces beter te sturen door regulering van de concentratie van bepaalde stoffen en de pH en het afvoeren van afbraakprodukten in de waterfase. De bufferende werking van een biowasser is echter geringer dan die van een biofilter. Uit de praktijk worden rendementen voor de verwijdering van geur gemeld tussen 50 en 90%.

### ***Tricklingfilters***

Een tricklingfilter is een gecombineerde wasser/bioreactor. De biologische oxidatie vindt plaats in de waskolom. Het vullingmateriaal van de waskolom fungeert als drager voor de microorganismen maar er vindt ook circulatie van (een deel van) de biomassa plaats. Tricklingfilters combineren een aantal voordelen van biofilters (directe afbraak waardoor de overdracht van componenten van de gasfase naar de waterfase wordt bevorderd) en biowassers (betere sturingsmogelijkheden). Bij grotere hoeveelheden af te breken componenten heeft een tricklingfilter als nadeel dat er verstopping door slibvorming op kan treden.

## **4. Overige technologieën**

### ***Condensatie (cryogene technieken)***

Door en afgas te koelen tot lage temperaturen (-70 tot -196 °C) kan condensatie optreden van componenten uit dat afgas. De technologie wordt toegepast voor componenten die kunnen worden hergebruikt of die met andere technieken niet eenvoudig kunnen worden verwijderd (chloorhoudende componenten). De technologie komt alleen in aanmerking wanneer de concentraties hoog genoeg zijn voor een redelijk rendement. Voor het bestrijden van geurhinder is de technologie nauwelijks interessant.

### ***Membraanscheiding***

Het verwijderen van ongewenste componenten uit een afgasstroom door gebruik te maken van een membraan is een nog in de kinderschoenen staande technologie. De scheidingstechnologie is vooral voorbehouden aan afgassen met een hoge tot zeer hoge concentratie verontreiniging in het afgas (10 tot 50 g/m<sup>3</sup>). Daarnaast is een drukverschil nodig van minimaal een factor 20 (1000 mbar/50 mbar) om voldoende drijvende kracht te creëren.