

Jahresbericht 2005, Dezember 2005

# Abfall-Lösungsmittelverwertung in der chemischen Industrie, Phase 2

Autor	Christian Capello
beauftragte Institution	Gruppe für Umwelt- und Sicherheitstechnologie; ETH Zürich
Adresse	ETH Hönggerberg HCI G 143; 8093 Zürich
Telefon, E-mail,	01 / 633 44 01, christian.capello@chem.ethz.ch,
Internetadresse	<a href="http://www.sust-chem.ethz.ch">http://www.sust-chem.ethz.ch</a>
BFE-Nummern	Projekt: 100065; Verfügung: 150123
Dauer des Projekts	vom 01.01.2003 bis 31.07.2006

## Zusammenfassung

Im dritten Projektjahr konnten die Arbeiten in beinahe allen Teilbereichen des Projekts abgeschlossen werden. Die Resultate werden gegenwärtig in Form wissenschaftlicher Publikationen verfasst. Dabei wurde eine Publikation über das Inventarmodell der Destillation kürzlich in einer Fachzeitschrift veröffentlicht. Drei weitere Publikationen sind nun in Arbeit: Eine Publikation über das Abfall-Lösungsmittelmanagement in der Schweizerischen chemischen Industrie, eine Publikation über den Aufbau und die Anwendung der in diesem Projekt erarbeiteten Software „ecosolvent“ und eine Publikation über allgemeingültige Schlussfolgerungen und Daumenregeln, die in der chemischen Industrie auf einfache Art und Weise Entscheidungen im Abfall-Lösungsmittelmanagement von der ökologischen Perspektive her unterstützen sollen.

Neben den Publikationen wurde auch die ecosolvent-Software weiterentwickelt. Wichtigste Neuerungen sind, dass für die ökologische Beurteilung nun auch eine Energie- und CO<sub>2</sub>-Bilanz herangezogen werden kann. Zudem ist nun auch die Bewertung eines potentiellen Abfall-Lösungsmittel Transportes in der Software miteinbezogen.



# 1 Projektziele 2005

Die Projektziele von 2005 beinhalteten einerseits die Weiterentwicklung der ecosolvent Software und andererseits methodische Aspekte wie die Durchführung einer umfassenden Sensitivitätsanalyse für die beiden Technologien der Verbrennung und der Destillation, der Einbezug von Methoden der quantitativen Unsicherheitsbewertung in die einzelnen Modelle sowie die Verwendung der ecosolvent Software um allgemeingültige Aussagen für einzelne Lösungsmittel oder Lösungsmittelgruppen zu evaluieren.

## 2 Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

### 2.1 PROJEKTÜBERSICHT

Da im dritten Projektjahr Arbeiten viele einzelne Themen abgeschlossen und zusammengeführt wurden, gibt dieser Abschnitt Übersicht über das gesamte Projekt (Abbildung 1). Alle Resultate werden in Form wissenschaftlicher Publikationen verfasst (Abschnitte 2.2 bis 2.5). Zudem werden auch bereits veröffentlichte Arbeiten aufgezeigt, die als wesentliche Grundlage für dieses Projekt dienen. Dadurch sollen die angestrebten Projektziele und die dazu durchgeführten Arbeiten klar dargestellt werden.

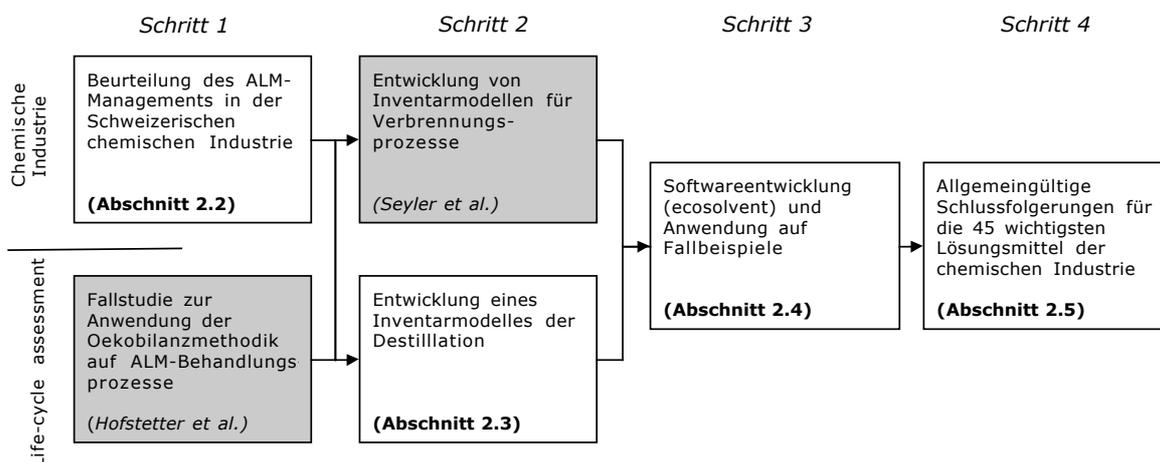


Abbildung 1: Struktur und Themengebiete des gesamten Projektes, unterteilt in die 4 durchgeführten Arbeitsschritte. Die grauen Boxen bezeichnen Arbeiten, die bereits publiziert wurden und für das Erreichen der Projektziele benötigt wurden.

Das gesamte Projekt lässt sich grob in 4 Arbeitsschritte unterteilen. Im ersten Schritt wurde die Basis erarbeitet, um die Oekobilanzmethodik auf relevante Prozesse der Abfall-Lösungsmittel (ALM) Behandlung anzuwenden. Auf der einen Seite wurde das ALM-Management in der chemischen Industrie untersucht, um relevante Lösungsmittel und Technologien der ALM-Behandlung zu eruieren (Abschnitt 2.2). Andererseits wurde die Arbeit von Hofstetter et al. [1] (BfE-Projekt Nr. 38368/78144) verwendet, um die Oekobi-

lanzmethodik auf diese Technologien anzuwenden. Im zweiten Schritt wurden Inventarmodelle für die relevanten Technologien Verbrennung und Destillation erarbeitet. Die Modelle der Verbrennung basieren auf den Modellen von Seyler et al. [2,3] (BfE-Projekt Nr. 38368/78144). In diesen Modellen werden Inventardaten als Funktion der elementaren ALM-Zusammensetzung berechnet. Zusätzlich zu diesen Modellen wurde auch ein Inventarmodell für die Destillation entwickelt (Abschnitt 2.3). Im dritten Schritt wurden alle Inventarmodelle in einem Software-Tool namens „ecosolvent“ vereint und mit Basisdaten aus der ecoinvent-Datenbank [4] und Industriedaten verknüpft, damit vollständige Oekobilanzen für spezifische ALM-Gemische gerechnet werden können (Abschnitt 2.4). Im letzten Arbeitsschritt wurden allgemeingültige Schlussfolgerungen erarbeitet, indem mittels der ecosolvent Software systematisch ALM-Gemische bewertet wurden und eine umfassende Sensitivitätsanalyse durchgeführt wurde (Abschnitt 2.5).

## 2.2 PUBLIKATION „ALM-MANAGEMENT IN CHEMISCHER INDUSTRIE“

Der Inhalt dieser Publikation stützt sich im Wesentlichen auf Befragungen der Projektpartner, die im Verlaufe des Projekts vorgenommen wurden. Ziele dieser Publikation sind, Entscheidungsprozesse im ALM-Management zu identifizieren und Möglichkeiten zu finden, wie Instrumente der ökologischen Bewertung generell in der chemischen Industrie eingesetzt werden können und welchen Anforderungen diese Instrumente genügen müssen. Zudem wurde aufgezeigt, dass die Verbrennung und Destillation die wichtigsten Behandlungsoptionen für organische ALM sind. Im Weiteren wurde eine Lösungsmittelbilanz für die Schweiz erarbeitet. Damit konnten die wichtigsten Lösungsmittel- und Abfall-Lösungsmittelflüsse dargestellt werden und die wichtigsten Lösungsmittel für die chemische Industrie eruiert werden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Die 45 wichtigsten Lösungsmittel in der chemischen Industrie

<b>Aliphatische KW</b>	Ethylalkohol	Dimethoxyethan
Cyclohexan	Isobutanol Isopropanol	Ethylether
Heptan	Methanol	MTBE
Hexan	Pentanol	Tetrahydrofuran
Isohexan	Propanol	<b>Glycole</b>
Methylcyclohexan	<b>Aromaten</b>	Butylenglycol
Pentan	Ethylbenzol	<b>Chlorierte KW</b>
<b>Aliphatische Karbons.</b>	Toluol	Chlorobenzol
Ameisensäure	Xylen	Dichloromethan
Essigsäure	<b>Ester</b>	<b>Ketone</b>
<b>Aldehyde</b>	Butylacetat	Aceton
Benzaldehyd	Ethylacetat	Cyclohexanon
Formaldehyd	Isoamylacetat	Methylisobutylketon
Propionaldehyd	Isobutylacetat	Methylethylketon
<b>Alkohole</b>	Isopropylacetat	<b>Weitere</b>
Tert. Amylalkohol	Methylacetat	Acetonitril
Benzylalkohol	Methylformat	Dimethylformamid
1-Butanol	<b>Ether und Glycolether</b>	Essigsäureanhydrid
2-Butanol	Dioxan	

### 2.3 PUBLIKATION „INVENTARMODELL DESTILLATION“

Im Inventarmodell der Destillation wurden generische Wertebereiche für alle Inventarflüsse definiert, basierend auf einer umfangreichen statistischen Untersuchung von rund 150 industriellen ALM-Destillationen. Je nach verfügbarer Information werden unterschiedlich genaue Wertebereiche verwendet, um fehlende Primärdaten (Inventardaten) anzunähern (siehe Jahresbericht 2004). Die Arbeiten an diesem Inventarmodell wurden 2005 beendet und die Resultate wurden publiziert unter folgendem Titel:

Life-cycle Inventory of Waste Solvent Distillation: Statistical Analysis of Empirical Data [5],

erschienen in Environmental Science & Technology Journal.

### 2.4 PUBLIKATION „ECOSOLVENT“

In dieser Publikation wird das Software-Tool als solches beschrieben. Es wird aufgezeigt, wie die Inventarmodelle miteinander verknüpft werden und wie Hintergrunddaten aus der ecoinvent-Datenbank [4] und aus Industriequellen eingebunden werden. Die Anwendbarkeit der ecosolvent Software wird anhand von zwei Fallbeispielen aus der chemischen Industrie gezeigt. Dabei handelt es sich um zwei gänzlich unterschiedliche ALM-Gemische (Alkohol / Wasser Gemisch und Essigsäure-ethylester / Ethanol Gemisch), die in der chemischen Industrie mit unterschiedlich Technologien destilliert werden (kontinuierlich, mit Vorreinigung und einfache Batchdestillation). Es zeigte sich, dass mit der ecosolvent Software die Behandlung beider Gemische auch bei fehlenden Primärdaten gut bewerten liess.

Ein wichtiger Aspekt in dieser Publikation ist die Quantifizierung der Unsicherheiten. Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Methoden der Unsicherheitsquantifizierung in die ecosolvent-Software implementiert: Erstens, die Methode „Bounding analysis“. Diese Methode entspricht im Wesentlichen einer Minimum / Maximum Analyse. Dabei wurden für alle Modellparameter mögliche Minimum und Maximumwerte definiert (statistische Bestimmung oder Literaturangaben). Schliesslich werden alle Oekobilanzresultate mit möglichen Minimum- und Maximumwerten dargestellt. Als zweite Methode wurden die Unsicherheiten quantitativ stochastisch modelliert (Monte Carlo Analyse). Der Vorteil der Monte Carlo Analyse ist, dass auch die Unsicherheiten der Hintergrundinventare miteinfliesst, da diese Information in der ecoinvent-Datenbank entnommen werden kann. Es zeigte sich aber, dass mit beiden Methoden der Unsicherheitsquantifizierung ähnliche Resultate für die Destillation erhalten werden, da hier die generischen Wertebereiche der Modellparameter den grössten Einfluss auf die Unsicherheit der Resultate haben. Für die Verbrennung hingegen werden mit der stochastischen Modellierung grössere Unsicherheiten quantifiziert, da hier die Unsicherheiten der Vorprozesskette dominierend sind.

### 2.5 PUBLIKATION „ALLGEMEINGÜLTIGE SCHLUSSFOLGERUNGEN ZU DEN WICHTIGSTEN LÖSUNGSMITTEL“

In dieser Publikation sollen allgemeingültige Schlussfolgerungen oder Daumenregeln erarbeitet werden, die im ALM-Management in einfacher Weise angewendet werden können. Zu diesem Zweck wurde eine umfassende Sensitivitätsanalyse für alle Modellparameter durchgeführt. Es wurden für jeden Parameter ein best-case und worst-case Sze-

nario angenommen und mittels stochastischen Modellierens bestimmt, was für maximale Umweltwirkungen möglich sind. Danach wurde berechnet, welchen Beitrag die maximale Umweltwirkung eines Parameters an der totalen Umweltwirkung einer Technologie sein kann und demzufolge wie sensitiv ein Parameter ist. Es zeigte sich, dass für die Destillation vor allem die Menge und Art des zurückgewonnenen Lösungsmittels und die Art der Rückstandsbehandlung den grössten Einfluss auf die Umweltwirkung haben. Bei der Verbrennung zeigte sich, dass die Menge der Co-produkte und bei N- und S-haltigen Lösungsmitteln auch die Emissionen bzw. der erhöhte Bedarf an Hilfsstoffen die Umweltwirkung am stärksten beeinflussen.

Auf Grund der Sensitivitätsanalyse konnten generelle Schlussfolgerungen gezogen werden. Es zeigte sich, dass keine ALM-Behandlungstechnologie grundsätzlich umweltfreundlicher ist. D.h. die gemeinhin in der chemischen Industrie verbreitete Annahme, dass Recycling aus ökologischer Sicht grundsätzlich sinnvoller ist, trifft nicht vollumfänglich zu. Dieses Resultat bedeutet, dass allgemeine Schlussfolgerungen entweder für Lösungsmittelgruppen mit ähnlichen Eigenschaften, spezifisch für Gemische oder für spezifische Technologieleistungen erarbeitet werden müssen.

Im Folgenden wurden für die wichtigsten 45 Lösungsmittel (Tabelle 1) solche generellen Daumenregeln bestimmt. Z.B. zeigte es sich, dass für die Lösungsmittel Essigsäureanhydrid, Butylenglykol, Methylisobutylketon und Tetrahydrofuran die Destillation auch unter nicht optimalen Bedingungen (tiefe Ausbeute oder Einsatz von Schleppmittel) aus Umweltsicht die zu bevorzugende Technologie ist, weil diese Lösungsmittel aufwändig in deren Herstellung sind und daher hohe Umweltgutschriften für deren Vermeidung erhalten. Für das Lösungsmittel Ameisensäure ist ebenfalls die Destillation die ökologisch bessere Technologie wegen des tiefen Brennwertes (4.6MJ/kg [6]) und damit verbunden, auch geringen Energiegutschriften in der Verbrennung.

Zudem wird in dieser Arbeit auch gezeigt, wie Daumenregeln für spezifische ALM-Gemische mittels der ecosolvent-Software abgeleitet werden können. Dazu können für die Destillation und die Verbrennung unterschiedliche Szenarien bezüglich Hilfsstoffeinsatz, Technologie der Energieherstellung oder Destillationstechnologie betrachtet werden. Ein Parameter kann dabei als variabel angenommen werden (meist die Lösungsmittelrückgewinnung der Destillation) und dadurch kann die Umweltwirkung als Funktion dieses Parameters berechnet werden. Als Beispiel ist in diesem Bericht das binäre Gemisch Essigsäure und Wasser in Abbildung 2 gegeben. Ab einer Lösungsmittelrückgewinnung von 0.89 kg pro kg ALM wird die Destillation grundsätzlich die ökologisch bessere Technologie, auch wenn ein worst-case Szenario der Destillation gegenüber einem best-case Szenario der Verbrennung betrachtet wird.

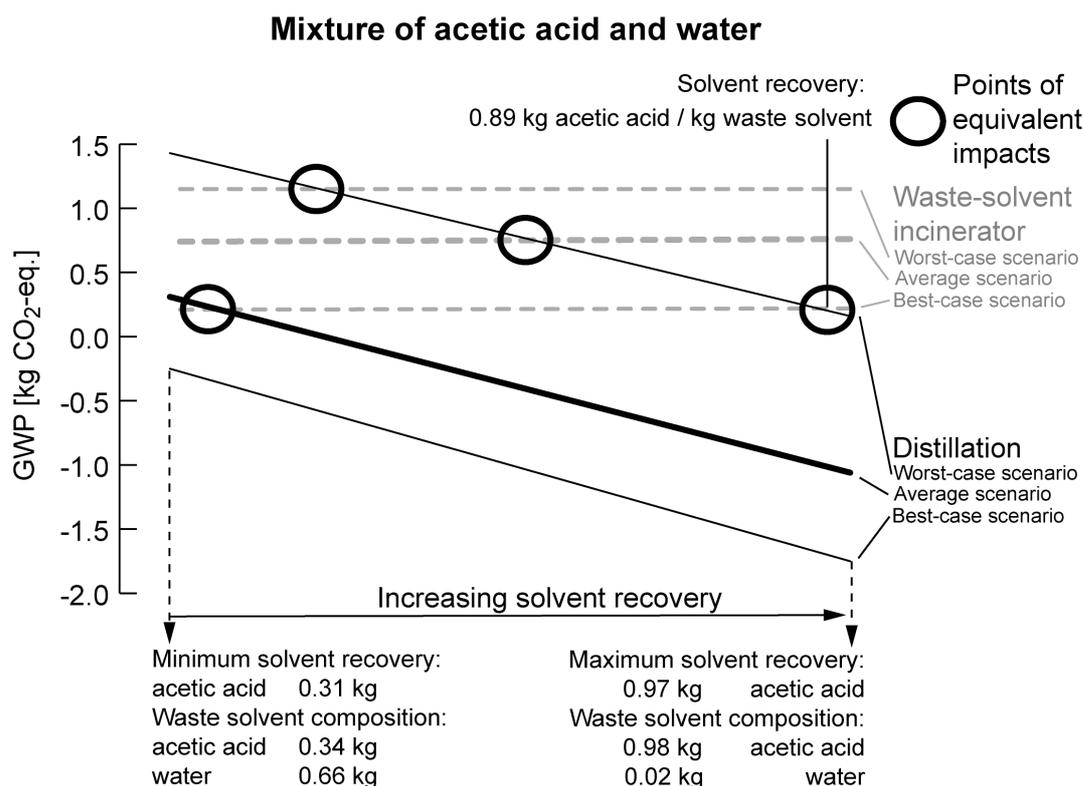


Abbildung 2: Bestimmung allgemeiner Daumenregeln für spezifische ALM. Das Beispiel von Essigsäure und Wasser zeigt, dass ab einer Lösungsmittelrückgewinnung von 0.89 kg pro kg ALM die Destillation grundsätzlich die aus Umweltsicht zu bevorzugende Technologie ist.

## 2.6 STAND ECOSOLVENT-SOFTWARE

Parallel zu den beschriebenen Publikationen wurde auch die ecosolvent Software weiterentwickelt. Wichtige Neuerungen sind, dass wichtige Emissionsflüsse und Ressourcenverbräuche separat ausgewiesen werden und somit als Beurteilungsgrundlage verwendet werden können und zudem kann nun auch eine Energiebilanz (Kumulierter Primärenergiebedarf [7]) und eine reine CO<sub>2</sub>-Bilanz als Resultatausgabe erhalten werden. Desweiteren wurde auch ein Modul zur Vordestillation eingefügt, damit das Abtrennen von Salzen mittels Flachdestillation im Model enthalten ist. Schliesslich können neu auch Transporte von ALM auf Strasse und Schiene in einer Bewertung mitberücksichtigt werden. Diese Neuerungen wurden alle in enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern erarbeitet und diskutiert.

### **3 Bewertung 2005**

2005 konnten viele Arbeiten an verschiedenen Teilprojekten abgeschlossen werden. Dadurch können nun die Struktur und die einzelnen Themengebiete des Projektes in diesem Bericht klar aufgezeigt werden. D.h. während diesem Jahr sind die entscheidenden Resultate für dieses Projekt erarbeitet worden. Sehr positiv ist das Interesse und die Mitarbeit der Industriepartner zu werten. So wirken bei den meisten wissenschaftlichen Publikationen auch Mitarbeiter der Projektpartner als Koautoren mit. Zudem präsentierten Vertreter von Ciba SC und Lonza den möglichen Einsatz der ecosolvent-Software in den jeweiligen Betrieben an einer Fachkonferenz an der ETH Zürich im vergangenen November [8].

### **4 Ausblick 2006**

Im verbleibenden Halbjahr bis Juli 2006 werden die Arbeiten in zwei Bereichen zu Ende geführt werden. Erstens, die Publikationen (Abschnitte 2.2 bis 2.5) werden fertig gestellt werden. Zweitens, die ecosolvent-Software wird als Vollversion umgesetzt werden. Das Ziel ist die Entwicklung einer benutzerfreundlichen Applikation, die in der chemischen Industrie eingesetzt werden soll. Die ecosolvent-Applikation beinhaltet folgende Funktionalitäten:

- Berechnung der Umweltwirkungen verschiedener Behandlungstechnologien für spezifische, benutzerdefinierte Abfalllösungsmittel.
- Gegenüber dem Prototyp erweiterte Unsicherheitsberechnungen basierend auf stochastischen Modellen
- Editierbare und erweiterbare Basisdaten und Defaultwerte
- Umfassende Darstellung der Resultate, von aggregierten Umweltbelastungspunkten bis auf die Stufe der Elementarflüsse
- Ansprechende grafische Benutzeroberfläche und einfache Handhabung
- Verständliches Benutzerhandbuch
- Transparenter Programmcode
- Lauffähig als eigenständige Applikation auf den gängigen Betriebssystemen (Windows, Mac,...)
- 2 Versionen für Benutzer mit und ohne Lizenz der ecoinvent-Datenbank

## 5 Referenzen

- [1] Hofstetter, TB, Capello, C, and Hungerbühler, K: 2003. Environmental Preferable Treatment Options for Industrial Waste Solvent Management - A Case Study of a Toluene Containing Waste Solvent. *TranslChemE*. May 2003. (81). B.
- [2] Seyler, C, Hellweg, S, Monteil, M, and Hungerbühler, K: 2004. Life Cycle Inventory for Use of Waste Solvent as Fuel Substitute in the Cement Industry: A Multi-Input Allocation Model. *International Journal of LCA*. (10). 2. 120-130.
- [3] Seyler, C, Hofstetter, TB, and Hungerbühler, K: 2005. Life Cycle Inventory for Thermal Treatment of Waste Solvent from Chemical Industry: A Multi-Input Allocation Model. *Journal of Cleaner Production*. (13). 1211-1224.
- [4] ecoinvent Centre: 2004. ecoinvent data v1.1, Final Reports ecoinvent 2000 No. 1-15, CD-ROM. Swiss Centre for Life Cycle Inventories. Dübendorf.
- [5] Capello, C, Helleg, S, Badertscher, B, and Hungerbühler, K: 2005. Life-Cycle Inventory of Waste Solvent Distillation: Statistical Analysis of Empirical Data. *Environmental Science & Technology*. (39). 15. 5885-5892.
- [6] Yaws, CL and (Ed.): 1999. *Chemical Properties Handbook*. McGraw-Hill. New York. 0-07-073401-1
- [7] Jungbluth, N and Frischknecht, R: 2004. Cumulative Energy Demand. LCIA Implementation. CD ROM. Final Report ecoinvent 2000 No. 3. EMPA Dübendorf, Swiss Centre for Life Cycle Inventories. Dübendorf, CH.
- [8] DF27: 2005. LCA in industry: Challenges and Approaches to make it more practical. 27th discussion forum. ETH Zurich. Zurich.