

JRC SCIENCE FOR POLICY REPORT

Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT) w zakresie produkcji wielkotonażowych organicznych substancji chemicznych

*Dyrektywa w sprawie emisji
przemysłowych 2010/75/UE
(zintegrowane zapobieganie
zanieczyszczeniom i ich kontrola)*

Heino Falcke, Simon Holbrook, Iain Clenahan,
Alfredo Lopez Carretero, Teoman Sanalan,
Thomas Brinkmann, Joze Roth, Benoit Zerger
Serge Roudier, Luis Delgado Sancho

2017



Dokument referencyjny dotyczący
najlepszych dostępnych technik
(BAT) w zakresie produkcji
wielkotonażowych organicznych
substancji chemicznych

Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych
2010/75/UE (zintegrowane zapobieganie
zanieczyszczeniom i ich kontrola)

Autorzy:

Heino Falcke
Simon Holbrook
Iain Clenahan
Alfredo López Carretero
Teoman Sanalan
Thomas Brinkmann
Joze Roth
Benoit Zerger
Serge Roudier
Luis Delgado Sancho

2017

Niniejsza publikacja jest raportem Science for Policy wydanym przez Wspólne Centrum Badawcze (JRC), służbę ds. nauki i wiedzy Komisji Europejskiej. Ma on na celu dostarczenie opartego na dowodach naukowego wsparcia dla europejskiego procesu kształtowania polityki. Wyrażone wyniki naukowe nie oznaczają stanowiska Komisji Europejskiej w zakresie polityki. Ani Komisja Europejska, ani żadna osoba działająca w imieniu Komisji nie ponosi odpowiedzialności za sposób wykorzystania niniejszej publikacji.

Informacje kontaktowe

Imię i nazwisko: European IPPC Bureau
Adres: Joint Research Centre, Edificio Expo c/ Inca Garcilaso 3, E-41092 Sewilla, Hiszpania
E-mail: JRC-B5-EIPPCB@ec.europa.eu
Tel.: +34 95 4488 284

JRC Science Hub

<https://ec.europa.eu/jrc>

Nota prawna

Zgodnie z decyzją Komisji z dnia 12 grudnia 2011 r. w sprawie ponownego wykorzystania dokumentów Komisji (2011/833/UE), obecny dokument BREF podlega swobodnemu ponownemu wykorzystaniu, z wyjątkiem części objętych prawami osób trzecich, które mogą być obecne w dokumencie (takim jak obrazy, tabele, dane, materiały pisemne lub podobne), których prawa muszą zostać nabyte osobno od ich posiadaczy praw do dalszego wykorzystania). Komisja Europejska nie ponosi odpowiedzialności za jakiegokolwiek skutki wynikające z ponownego wykorzystania niniejszej publikacji. Każde ponowne użycie jest uzależnione od potwierdzenia źródła i braku zniekształcenia oryginalnego znaczenia lub wiadomości.

JRC109279

EUR 28882 EN

PDF ISBN 978-92-79-76589-6 ISSN 1831-9424 doi:10.2760/77304

Luksemburg: Urząd Publikacji Unii Europejskiej, 2017

© Unia Europejska, 2017

Jak zacytować ten raport: Heino Falcke, Simon Holbrook, Iain Clenahan, Alfredo López Carretero, Teoman Sanalan, Thomas Brinkmann, Joze Roth, Benoit Zerger, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho; *Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT) produkcji wielkotonażowych organicznych substancji chemicznych*; EUR 28882 PL; Urząd Publikacji Unii Europejskiej, Luksemburg, 2017, ISBN 978-92-79-76589-6, doi:10.2760/77304, JRC109279

Wszystkie zdjęcia © Unia Europejska, 2017, oprócz zdjęcia na stronie tytułowej. Zdjęcie na stronie tytułowej jest pochodną następujących prac:

- „Colonne distillazione” (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Colonne_distillazione.jpg) autorstwa Chiesa, używany pod adresem CC BY 3.0 Unported (<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>);
 - Slovnafit - Nowa fabryka polipropylenu (PP3)” (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Slovnafit_-_new_polypropylene_plant_PP3.JPG) by Mikulova, used under CC BY-SA 3.0 Unported (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>);
 - „Zakład produkcyjny Covestro dla diizocyanianu toluenu (TDI) w Dormagen, Niemcy” ©Covestro
- Oryginalne dzieła zostały zmodyfikowane (nasycone barwą i zredagowane) przez Unię Europejską. Utwory pochodne są objęte licencją Creative Commons CC BY-SA 4.0.

Tytuł Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT) w zakresie produkcji wielkotonażowych organicznych substancji chemicznych

Abstrakt

Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT) w zakresie produkcji wielkotonażowych organicznych substancji chemicznych jest częścią serii dokumentów przedstawiających wyniki wymiany informacji między państwami członkowskimi UE, zainteresowanymi branżami przemysłu, organizacjami pozarządowymi promującymi ochronę środowiska i Komisją w celu sporządzenia, przeglądu i - w razie potrzeby - aktualizacji dokumentów referencyjnych BAT zgodnie z wymogami art. 13 ust. 1 dyrektywy 2010/78/UE w sprawie emisji przemysłowych („Dyrektywa”). Niniejszy dokument jest publikowany przez Komisję Europejską zgodnie z art. 13 ust. 6 Dyrektywy.

Dokument BREF w odniesieniu do produkcji wielkotonażowych związków organicznych obejmuje produkcję następujących organicznych substancji chemicznych, jak określono w pkt 4.1 Załącznika I do Dyrektywy 2010/75/UE:

- węglowodory proste (łańcuchowe lub pierścieniowe, nasycone lub nienasycone, alifatyczne lub aromatyczne);
- węglowodory zawierające tlen, takie jak alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry i mieszaniny estrów, octany, etery, nadtlenki i żywice epoksydowe;
- węglowodory zawierające siarkę;
- węglowodory zawierające azot, takie jak aminy, amidy, związki azotawe, nitrozwiązki lub azotany, nitryle, cyjaniany, izocyaniany;
- węglowodory zawierające fosfor;
- węglowodory halogenowe;
- związki metaloorganiczne;
- środki powierzchniowo czynne i surfaktanty.

Dokument ten obejmuje również produkcję nadtlenku wodoru, jak określono w sekcji 4.2 lit. e) załącznika I do Dyrektywy 2010/75/UE; oraz spalanie paliw w piecach technologicznych/ogrzewaczach, jeżeli stanowi ono część wyżej wymienionych rodzajów działalności. Produkcja wyżej wymienionych substancji chemicznych jest objęta niniejszym dokumentem, jeśli odbywa się w procesach ciągłych, w których całkowita zdolność produkcyjna tych substancji chemicznych przekracza 20 kt/r.

Istotnymi zagadnieniami dla wdrożenia dyrektywy 2010/75/UE w odniesieniu do produkcji wielkotonażowych związków organicznych są: ograniczenie emisji do powietrza i wody pochodzących z procesów chemicznych, efektywne wykorzystanie energii i wody, efektywne gospodarowanie zasobami, minimalizacja, odzyskiwanie i recykling pozostałości po procesach, a także skuteczne wdrażanie przepisów dotyczących systemów zarządzania środowiskiem i energią. Niniejszy dokument BREF zawiera czternaście Rozdziałów. W rozdziałach 1 i 2 znajdują się ogólne informacje na temat sektora przemysłowego Wielkotonażowych Związków Organicznych oraz ogólnych procesów produkcji przemysłowej stosowanych w tym sektorze. W rozdziałach 3-12 przedstawiono informacje ogólne, stosowane procesy i techniki, bieżące poziomy emisji i zużycia, techniki do uwzględnienia przy ustalaniu BAT oraz nowe techniki dla różnych procesów ilustracyjnych: niższe zawartości olefin, związków aromatycznych, etylobenzenu i styrenu, formaldehydu, tlenku etylenu i glikoli etylenowych, fenolu, etanoloamin, diizocyanianu toluenu i diizocyanianu metylenodifenyli, dichlorku etylenu i monomeru chlorku winylu oraz nadtlenku wodoru. W Rozdziale 13 przedstawiono konkluzje dotyczące BAT zgodnie z definicją zawartą w art. 3 ust. 12 Dyrektywy. Końcowe uwagi i zalecenia dotyczące przyszłych prac przedstawione są w Rozdziale 14.

Wydrukowano w Isprze (Włochy)

Podziękowania

Niniejsze sprawozdanie zostało sporządzone przez Europejskie Biuro Zintegrowanego Zapobiegania i Kontroli Zanieczyszczeń (EIPPCB) we Wspólnym Centrum Badawczym Komisji Europejskiej – Dyrektorat B: Wzrost i innowacje pod nadzorem Serge'a Roudiera (szefa EIPPCB) i Luisa Delgado Sancho (szefa jednostki ds. gospodarki okrężnej i przywództwa przemysłowego).

Autorami tego dokumentu BREF byli: Heino Falcke, Simon Holbrook, Iain Clenahan, Alfredo Lopez Carretero, Teoman Sanalan, Joze Roth, Benoit Zerger i Thomas Brinkmann.

Niniejsze sprawozdanie zostało sporządzone w ramach wdrażania Dyrektywy w Sprawie Emisji Przemysłowych (2010/75/UE) i jest wynikiem wymiany informacji przewidzianej w art. 13 tej dyrektywy.

Większość informacji (dane i komentarze techniczne) została dostarczona przez przemysł, za pośrednictwem CEFIC (Europejskiej Rady Przemysłu Chemicznego) oraz stowarzyszonych z nią stowarzyszeń i grup sektorowych (takich jak Grupa Sektora Aromatycznego, ECVM - Europejska Rada Producentów Winyłu, EEPC - Europejski Komitet Producentów Etylenu, the Ethanolamines Sector Group, Grupa Sektora Tlenku Etylenu, Formacare, Grupa Sektora Nadtlenu Wodoru, Isopa - Europejskie Stowarzyszenie Producentów Diizocyjanianu i Polioliu, Grupa Sektora Niższych Olefin, Petrochemicals Europe, Grupa Sektora Fenolu). Wiele państw członkowskich UE dostarczyło ważnych informacji za pośrednictwem dodatkowego zbioru danych: Austria, Republika Czeska, Włochy, Niderlandy, Portugalia, Hiszpania, Szwecja i Wielka Brytania. Inicjatywa EEB (Europejskiego Biura Ochrony Środowiska) i niektórych państw członkowskich oraz współpraca CEFIC były pomocne w zapewnieniu włączenia przykładowych nazw zakładów dla technik kandydujących.

Cały zespół EIPPCB przedstawił swój wkład i dokonał wzajemnej weryfikacji.

Niniejszy dokument jest jednym z serii przewidzianych dokumentów wymienionych poniżej (w chwili pisania nie zostały sporządzone wszystkie dokumenty):

Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik	Kod
Przemysł ceramiczny	CER
Wspólne systemy oczyszczania ścieków/ gazów odlotowych i zarządzania nimi w sektorze chemicznym	CWW
Oczyszczanie gazów odlotowych w sektorze chemicznym	WGC
Emisje z magazynowania	EFS
Efektywność energetyczna	ENE
Przemysł przetwórstwa metali żelaznych	FMP
Przemysł spożywczy, napojów i mleczny	FDM
Przemysłowe systemy chłodzenia	ICS
Intensywny chów lubhodowla drobiu lub świń	IRPP
Produkcja żelaza i stali	18
Duże obiekty energetycznego spalania	LCP
Wielkotonażowa produkcja chemikaliów nieorganicznych - amoniak, kwasy i nawozy	LVIC-AAF
Wielkotonażowa produkcja chemikaliów nieorganicznych - przemysł substancji stałych i	LVIC-S
<i>Wielkotonażowe organiczne substancje chemiczne</i>	<i>LVOC</i>
Gospodarka odpadami przeróbczymi i skałą płonną rud	MTWR
Produkcja szkła	GLS
Produkcja chemikaliów organicznych głęboko przetworzonych chemicznych	OFC
Przemysł metali nieżelaznych	NFM
Produkcja cementu, wapna i tlenku magnezu	CLM
Przemysł chloro-alkaliczny	CAK
Produkcja polimerów	POL
Produkcja masy celulozowej, papieru i tektury	PP
Produkcja chemikaliów nieorganicznych specjalnego przeznaczenia	SIC
Produkcja płyt drewnopochodnych	WBP
Rafinacja ropy naftowej i gazu ziemnego	REF
Rzeźnie i przetwórstwo produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego	SA
Kuźnie i odlewnie	SF
Obróbka powierzchniowa metali i tworzyw sztucznych	STM
Obróbka powierzchni przy użyciu rozpuszczalników organicznych, w tym konserwacja drewna przy użyciu środków chemicznych	STS
Garbarstwo	TAN
Przemysł tekstylny	TXT
Spalanie odpadów	WI
Przetwarzanie odpadów	WT
Dokument referencyjny	
Aspekty ekonomiczne i skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska	ECM
Monitorowanie emisji z instalacji IED do powietrza i wody (ROM)	ROM

Wersje elektroniczne projektów i sfinalizowanych dokumentów są publicznie dostępne i można je pobrać ze strony <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>.

WSTĘP

1. Status niniejszego dokumentu

O ile nie stwierdzono inaczej, odniesienia do „dyrektywy” w niniejszym dokumencie dotyczą Dyrektywy 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (wersja przekształcona).

Pierwotny dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT) w sprawie przemysłu wielkotonażowych organicznych substancji chemicznych został przyjęty przez Komisję Europejską w 2003 roku. Niniejszy dokument jest wynikiem przeglądu tego dokumentu BREF. Przegląd rozpoczął się w styczniu 2010 roku.

Niniejszy dokument referencyjny BAT w sprawie produkcji wielkotonażowych organicznych substancji chemicznych stanowi część serii prezentującej wyniki wymiany informacji między państwami członkowskimi UE, zainteresowanymi branżami przemysłu, organizacjami pozarządowymi działającymi na rzecz ochrony środowiska i Komisją w celu sporządzenia, przeglądu i w razie potrzeby aktualizacji dokumentów referencyjnych BAT zgodnie z wymogami art. 13 ust. 1 dyrektywy. Niniejszy dokument jest publikowany przez Komisję Europejską zgodnie z art. 13 ust. 6 Dyrektywy.

Jak określono w art. 13 ust. 5 dyrektywy, decyzja wykonawcza Komisji (UE) 2017/2017 w sprawie konkluzji dotyczących BAT zawartych w rozdziale 13 została przyjęta w dniu 21 listopada 2017 r. i opublikowana w dniu 7 grudnia 2017 r.

2. Uczestnicy wymiany informacji

Zgodnie z wymogami art. 13 ust. 3 dyrektywy Komisja ustanowiła forum wymiany informacji, w skład którego wchodzi przedstawiciele państw członkowskich, zainteresowanych branż i organizacji pozarządowych promujących ochronę środowiska (decyzja Komisji z dnia 16 maja 2011 r. ustanawiająca forum wymiany informacji na podstawie art. 13 dyrektywy 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (2011/C 146/03), Dz.U. C 146 z 17.5.2011, s. 3).

Członkowie Forum wyznaczyli ekspertów technicznych tworzących techniczną grupę roboczą (TWG), która była głównym źródłem informacji przy opracowywaniu niniejszego dokumentu. Pracami tej grupy roboczej kierowało Europejskie Biuro IPPC (Wspólnego Centrum Badawczego Komisji).

3. Struktura i treść niniejszego dokumentu

W rozdziałach 1 i 2 przedstawiono ogólne informacje na temat całego sektora wielkotonażowych organicznych substancji chemicznych. W rozdziale 1 opisano rolę sektora LVOC w przemyśle chemicznym oraz tendencje gospodarcze.

Rozdział 2 zawiera informacje na temat kwestii technicznych i środowiskowych:

- Sekcja 2.1 składa się z krótkich miniatur opisów produkcji szeregu produktów o niskiej zawartości LVOC.
- W sekcji 2.2 opisano procesy jednostkowe (reakcje chemiczne), które są wykorzystywane do wytwarzania LVOC.
- Sekcja 2.3 zajmuje się na poziomie ogólnym zużyciem surowców i energii w sektorze LVOC oraz emisjami generowanymi przez procesy LVOC.

¹ Dz. U. 323 07.12.2017, str.1.

- W pkt 2.4 opisano bardziej szczegółowo techniki zapobiegania oddziaływaniu na środowisko instalacji w sektorze, które zostały uwzględnione przy ustalaniu BAT, lub, w przypadku gdy nie jest to możliwe, techniki ograniczania takiego oddziaływania. Informacje te obejmują, w stosownych przypadkach i o ile są dostępne, poziomy efektywności środowiskowej (np. poziomy emisji i konsumpcji), które można osiągnąć przy użyciu danych technik, związane z nimi monitorowanie oraz koszty i wzajemne powiązania pomiędzy różnymi rodzajami mediów związane z tymi technikami.
- W rozdziale 2 sekcja 2.5 przedstawiono informacje dotyczące „nowych technik” zdefiniowanych w art. 3 ust. 14 Dyrektywy.

Rozdziały od 3 do 12 opisują procesy, które ilustrują sektor wielkotonażowych organicznych substancji chemicznych.

Każdy rozdział jest zgodny z poniższą strukturą:

- Sekcje 1 i 2 rozdziałów 3-12 zawierają ogólne informacje na temat procesu lub procesów przemysłowych oraz technik stosowanych w tej części sektora.
- Sekcja 3 rozdziałów 3-12 zawiera dane i informacje dotyczące efektywności środowiskowej instalacji w tej części sektora oraz działających w momencie sporządzenia niniejszego sprawozdania, w odniesieniu do bieżących emisji, zużycia i charakteru surowców, zużycia wody, wykorzystania energii i wytwarzania odpadów.
- W pkt 4 rozdziałów 3-12 opisano bardziej szczegółowo techniki zapobiegania oddziaływaniu na środowisko instalacji w tej części sektora, które zostały uwzględnione przy ustalaniu BAT, lub, w przypadku gdy nie jest to możliwe, technik służących zapobieganiu temu oddziaływaniu, a w przypadku gdy nie jest to możliwe, jego zmniejszeniu. Informacje te obejmują, w stosownych przypadkach i o ile są dostępne, poziomy efektywności środowiskowej (np. poziomy emisji i konsumpcji), które można osiągnąć przy użyciu danych technik, związane z nimi monitorowanie oraz koszty i wzajemne powiązania pomiędzy różnymi rodzajami mediów związane z tymi technikami.
- W sekcji 5 rozdziałów 3-12 przedstawiono informacje dotyczące „nowych technik” zdefiniowanych w art. 3 pkt 14 dyrektywy dla tej części sektora.

W rozdziale 13 przedstawiono konkluzje dotyczące BAT określone w art. 3 ust. 12 dyrektywy.

Końcowe uwagi i zalecenia dotyczące przyszłych prac przedstawione są w Rozdziale 14.

4. Źródła informacji i uzyskiwanie BAT

Niniejszy dokument opiera się na informacjach zebranych z wielu źródeł, w szczególności za pośrednictwem technicznej grupy roboczej, która została ustanowiona specjalnie w celu wymiany informacji na mocy art. 13 Dyrektywy.

Informacje dostarczane przez techniczną grupę roboczą składają się głównie z następujących elementów:

- dane od operatorów zakładów przekazane w trakcie gromadzenia danych za pomocą kwestionariuszy;
- uwagi członków grupy roboczej dotyczące projektów i dokumentów roboczych;
- lub zagregowanych danych z przemysłu.

Informacje te zostały zebrane i ocenione przez Europejskie Biuro IPPC (Wspólnego Centrum Badawczego Komisji), które kierowało pracami nad określeniem BAT, kierując się zasadami ekspertyzy technicznej, przejrzystości i neutralności. Jesteśmy wdzięczni za pracę TWG i wszystkich innych zaangażowanych stron.

Konkluzje dotyczące BAT zostały sformułowane w drodze powtarzalnego procesu obejmującego następujące etapy:

- identyfikacja kluczowych dla sektora kwestii związanych z ochroną środowiska;

- badanie technik najistotniejszych dla rozwiązania tych kluczowych kwestii;
- określenie najlepszych poziomów efektywności środowiskowej, na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- zbadanie warunków, w których osiągnięto te poziomy efektywności środowiskowej, takich jak koszty, wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska oraz główne siły napędowe zaangażowane we wdrażanie technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik (BAT), związane z nimi poziomy emisji (i inne poziomy efektywności środowiskowej) oraz związane z nimi monitorowanie tego sektora zgodnie z art. 3 pkt 10 dyrektywy i załącznikiem III do niej.

Ekspertyzy Europejskiego Biura IPPC i technicznej grupy roboczej odegrały kluczową rolę w każdym z tych etapów i w sposobie przedstawienia informacji w niniejszym dokumencie.

Dla technik przedstawionych w rozdziale 2 i rozdziałach od 3 do 12 nie było prawie żadnych danych ekonomicznych. Ze względu na brak danych dotyczących kosztów, wnioski dotyczące ekonomicznej żywotności technik wyciągane są z obserwacji dotyczących istniejących instalacji.

5. Przegląd dokumentów referencyjnych BAT (BREF)

BAT to dynamiczna koncepcja, a zatem przegląd dokumentów BREF jest procesem ciągłym. Na przykład, mogą pojawić się nowe środki i techniki, nauka i technologie stale się rozwijają, a nowe lub powstające procesy są z powodzeniem wprowadzane do przemysłu. W celu odzwierciedlenia takich zmian i ich konsekwencji dla BAT, niniejszy dokument będzie poddawany okresowym przeglądom i, w razie potrzeby, odpowiednio aktualizowany.

6. Informacje kontaktowe

Wszelkie uwagi i sugestie należy kierować do Europejskiego Biura IPPC we Wspólnym Centrum Badawczym (JRC) na następujący adres:

European Commission
JRC Directorate B – Growth and Innovation
European IPPC Bureau
Edificio Expo c/Inca Garcilaso, 3
E-41092 Sewilla, Hiszpania
Telefon: +34 95 4488 284
Faks: +34 95 4488 426
E-mail: JRC-B5-EIPPCB@ec.europa.eu
Internet: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>

Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik w przemyśle wielkotonażowych organicznych substancji chemicznych

WSTĘP	I
ZAKRES	XXX
1 INFORMACJE WSTĘPNE	1
1.1 LVOC W RAMACH PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	1
1.2 TRENDY EKONOMICZNE W LVOC	5
2 OGÓLNE PROCESY PRODUKCYJNE LVOC	7
2.1 PRODUKTY CHEMICZNE W PRODUKCJI LVOC	8
2.1.1 Węglowodory proste	8
2.1.1.1 Niższe olefiny	8
2.1.1.2 Związki aromatyczne	8
2.1.1.3 Etylobenzen	9
2.1.1.4 Monomer styrenu	9
2.1.1.5 Izopropylobenzen (kumen)	9
2.1.2 Węglowodory zawierające tlen	11
2.1.2.1 Alkohole.....	11
2.1.2.1.1 Etyloheksanol	11
2.1.2.1.2 Aceton bisfenolu (BPA)	13
2.1.2.1.3 Etanol	14
2.1.2.1.4 Alkohol izopropylowy (izopropanol)	16
2.1.2.1.5 Metanol	17
2.1.2.1.6 Alkohole okso	17
2.1.2.1.7 Glikol propylenowy	18
2.1.2.1.8 Trzeciorzędowy alkohol butylowy (TBA)	19
2.1.2.2 Aldehydy i ketony	19
2.1.2.2.1 Aldehyd octowy	19
2.1.2.2.2 Aceton	19
2.1.2.2.3 Cykloheksanonol	19
2.1.2.2.4 Keton metyloetylowy (MEK)	20
2.1.2.2.5 Keton metylo-izobutylowy	20
2.1.2.3 Kwasy karboksylowe	20
2.1.2.3.1 Kwas octowy	20
2.1.2.3.2 Kwas akrylowy	21
2.1.2.3.3 Kwas adypinowy	22
2.1.2.3.4 Kwas karboksylowy	23
2.1.2.3.5 Kwas mrówkowy	24
2.1.2.3.6 Kwas metakrylowy	24
2.1.2.3.7 Kwas propionowy	24
2.1.2.3.8 Kwas tereftalowy	24
2.1.2.4 Estry	25
2.1.2.4.1 Akrylan	25
2.1.2.4.2 Tereftalan dimetylu (DMT)	25
2.1.2.4.3 Octan etylu	25
2.1.2.5 Estry metylowe kwasów tłuszczowych do stosowania jako biodiesel.....	26
2.1.2.6 Octany	27
2.1.2.6.1 Octan winylu	27
2.1.2.7 Etery	27
2.1.2.7.1 Etery glikolowe	27
2.1.2.7.2 Eter metylo-tert-butylowy (MTBE) i eter etylowo-tert-butylowy (ETBE).....	28
2.1.2.8 Epoksydy	28
2.1.2.9 Bezwodniki	30

2.1.2.9.1	Bezwodnik octowy	30
2.1.2.9.2	Bezwodnik maleinowy	30
2.1.2.9.3	Bezwodnik ftalowy	31
2.1.3	Węglowodory zawierające siarkę	31
2.1.3.1	Związki siarki	32
2.1.3.1.1	Dwusiarczek węgla	32
2.1.3.1.2	Ditiokarbaminiany	32
2.1.3.1.3	Tiole	33
2.1.3.1.4	Tiofen	33
2.1.3.2	Uwagi ogólne w produkcji związków siarki	33
2.1.4	Węglowodory zawierające azot	34
2.1.4.1	Cyjanowódor	35
2.1.4.2	Aminy	36
2.1.4.2.1	Etyloaminy i izopropyloaminy	36
2.1.4.2.2	Metyloaminy	36
2.1.4.2.3	Czwartorzędowe sole amoniowe	37
2.1.4.2.4	Anilina	37
2.1.4.2.5	Cykloheksyloamina	37
2.1.4.2.6	Etylenodiamina	37
2.1.4.2.7	Melamina	38
2.1.4.3	Amidy	38
2.1.4.3.1	Akryloamid	38
2.1.4.3.2	Mocznik	39
2.1.4.4	Związki nitro	39
2.1.4.5	Nitryle	39
2.1.4.5.1	Akrylonitryl	39
2.1.4.5.2	Adiponitryl	44
2.1.4.5.3	Heksametylenodiamina	44
2.1.4.6	Cyjaniany / izocyjaniany	44
2.1.4.7	Inne	45
2.1.4.7.1	Kaprolaktam	45
2.1.4.7.2	Pirydyna	46
2.1.5	Węglowodory zawierające fosfor	46
2.1.6	Węglowodory halogenowe	46
2.1.6.1	Chlorek allilu	46
2.1.6.2	Chlorofluorowęglowodory (CFC)	46
2.1.6.3	Epichlorohydryna	47
2.1.6.4	Kwas chlorooctowy	47
2.1.6.5	Pentachlorotiofen etylu (EPCT)	47
2.1.7	Związki metaloorganiczne	48
2.2	PROCESY JEDNOSTKOWE W PRODUKCJI LVOC	49
2.2.1	Utlenianie	49
2.2.2	Fluorowcowanie	50
2.2.3	Uwodornianie	52
2.2.4	Estryfikacja	53
2.2.5	Alkilacja	53
2.2.6	Sulfonacja	54
2.2.7	Odwodornienie	55
2.2.8	Kraking	55
2.2.9	Hydroliza	56
2.2.10	Karbonylowanie	56
2.2.11	Oksyacetylacja	56
2.2.12	Azotowanie	57
2.2.13	Odwodnienie	57

2.2.14	Amonoliza	57
2.2.15	Kondensacja	58
2.2.16	Fermentacja.....	58
2.3	AKTUALNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA	59
2.3.1	Emisje do powietrza	60
2.3.1.1	Źródła emisji	60
2.3.1.2	Typ zanieczyszczenia: Związki organiczne (VOC)	62
2.3.1.3	Typ zanieczyszczenia: Pył	63
2.3.1.4	Typ zanieczyszczenia: Gazy spalinowe	63
2.3.1.5	Typ zanieczyszczenia: Kwaśne gazy	64
2.3.1.6	Typ zanieczyszczenia: Dioksyne.....	64
2.3.2	Emisje do wody	65
2.3.2.1	Źródła emisji	65
2.3.2.2	Ładunki ściekowe	66
2.3.2.3	Typy zanieczyszczeń	69
2.3.3	Zużycie surowców	69
2.3.4	Zużycie energii	69
2.3.5	Zużycie wody.....	70
2.3.6	Wytwarzanie odpadów	70
2.4	TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY OKREŚLANIU BAT.....	72
2.4.1	Techniki zarządzania	75
2.4.2	Techniki minimalizacji emisji do powietrza z grzejników/pieców procesowych.....	76
2.4.2.1	Techniki ograniczania emisji NO _x	76
2.4.2.2	Techniki ograniczania emisji CO	78
2.4.2.3	Techniki ograniczania emisji SO _x	78
2.4.2.4	Techniki ograniczania emisji pyłu	79
2.4.2.5	Monitorowanie emisji do powietrza związanych ze spalaniem.....	79
2.4.3	Techniki ograniczania emisji do powietrza innych niż z grzejników/piec technologicznych	80
2.4.3.1	Techniki ograniczania porywania	80
2.4.3.2	Systemy zbierania gazów odlotowych	80
2.4.3.2.1	Ukierunkowane strumienie gazów odlotowych	80
2.4.3.2.2	Dedykowany system gromadzenia gazu dla emisji rozproszonych	81
2.4.3.3	Monitorowanie emisji do powietrza	82
2.4.3.3.1	Monitorowanie emisji do powietrza z redukcji	82
2.4.3.3.2	Monitorowanie rozproszonych emisji do powietrza	83
2.4.3.4	Techniki związków nieorganicznych	83
2.4.3.4.1	Odzysk i wykorzystanie wodoru	83
2.4.3.4.2	Odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie zużytego powietrza	84
2.4.3.4.3	Odzysk HCl	85
2.4.3.4.4	Odzysk H ₂ S w celu wytworzenia siarki.....	85
2.4.3.5	Techniki ukierunkowanych emisji związków organicznych (VOC)	85
2.4.3.5.1	Zapobieganie, wykrywanie i kontrola emisji rozproszonych	86
2.4.3.5.2	Kondensacja	86
2.4.3.5.3	Adsorpcja	87
2.4.3.5.4	Zastosowanie jako paliwo w jednostce spalania.....	89
2.4.3.5.5	Utlenianie katalityczne	90
2.4.3.5.6	Utlenianie termiczne	92
2.4.3.6	Techniki dla kwaśnych gazów	95
2.4.3.6.1	Absorpcja (scrubbing gazu na mokro).....	95
2.4.3.7	Techniki dotyczące pyłu	97
2.4.4	Techniki ograniczania emisji do wody	97
2.4.4.1	Minimalizacja wody	98
2.4.4.2	Techniki zapobiegania zintegrowane z procesem	99
2.4.4.3	Segregacja źródłowa ścieków	99

2.4.4.4	Separacja faz ciekłych.....	100
2.4.4.5	Techniki wstępnego oczyszczania ścieków	101
2.4.4.6	Monitorowanie emisji do wody	103
2.4.5	Techniki ograniczania zużycia surowców	103
2.4.5.1	Optymalizacja procesu	103
2.4.5.2	Wybór i optymalizacja katalizatora	104
2.4.5.2.1	Wybór katalizatora	104
2.4.5.2.2	Ochrona katalizatora	104
2.4.5.2.3	Optymalizacja procesu	105
2.4.5.2.4	Monitorowanie wydajności katalizatora	105
2.4.5.3	Zastosowanie związków rtęci	105
2.4.5.4	Przechowywanie i ładowanie.....	106
2.4.6	Techniki ograniczania zużycia energii	106
2.4.6.1	Ogólne techniki dotyczące efektywności energetycznej.....	106
2.4.6.2	Techniki efektywności energetycznej w LVOC	107
2.4.6.2.1	Odzysk energii ze strumieni gazów odlotowych	108
2.4.6.2.2	Odzysk energii z pozostałości płynnych i stałych	108
2.4.7	Techniki ograniczania zużycia wody	109
2.4.7.1	Bezwodne wytwarzanie próżni	109
2.4.7.2	Ponowne wykorzystanie wody	110
2.4.8	Techniki ograniczania wytwarzania odpadów	110
2.4.8.1	Zapobieganie powstawaniu odpadów	111
2.4.8.1.1	Zastosowanie inhibitorów w systemach destylacyjnych	111
2.4.8.1.2	Minimalizacja powstawania pozostałości w instalacjach destylacyjnych	112
2.4.8.1.3	Odzysk materiału	113
2.4.8.1.4	Regeneracja katalizatora i adsorbentu	113
2.4.8.1.5	Wykorzystanie pozostałości jako paliwa	114
2.4.9	Techniki ograniczania zapachu	115
2.4.10	Techniki ograniczania hałasu i wibracji	116
2.4.11	Techniki redukcji innych niż normalne warunki pracy.....	116
2.4.11.1	Planowane inne niż normalne warunki eksploatacji	117
2.4.11.2	Nieplanowane inne niż normalne warunki eksploatacji.....	117
2.4.11.2.1	Zapobieganie korozji.....	118
2.4.11.2.2	Program niezawodności aktywów	119
2.4.11.2.3	Systemy rezerwowe w zakresie ochrony środowiska naturalnego	119
2.5	NOWE TECHNIKI.....	121
2.5.1	Oczyszczanie gazów odlotowych.....	121
2.5.1.1	Scrubbing na mokro z usuwaniem NO _x za pomocą ozonu	121
2.5.1.2	Filtry ceramiczne	121
2.5.2	Oczyszczanie ścieków	122
2.5.2.1	Stycznik filmu opadowego do usuwania zanieczyszczeń przez ekstrakcję	122
3	NIŻSZE OLEFINY	123
3.1	INFORMACJE OGÓLNE.....	123
3.2	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	126
3.2.1	Opcje procesu	126
3.2.2	Proces krakingu parą wodną	127
3.2.2.1	Piroliza substratów węglowodorowych	129
3.2.2.2	Frakcjonowanie pierwotne	130
3.2.2.3	Oczyszczanie gazów krakowanych	130
3.2.2.4	Frakcjonowanie produktów ubocznych	131
3.2.3	Inne niż normalne warunki pracy	133
3.2.3.1	Odkoksowanie rur krakera	133
3.2.3.2	Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji	134

3.2.4	Urządzenia istotne dla ochrony środowiska	135
3.3	AKTUALNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA	136
3.3.1	Emisje do powietrza.....	136
3.3.1.1	Emisje do powietrza z pieców do krakingu parowego w normalnych warunkach pracy.....	136
3.3.1.1.1	Emisje NO _x	137
3.3.1.1.2	Emisje CO	140
3.3.1.1.3	Emisje SO ₂	142
3.3.1.1.4	Emisje pyłu	142
3.3.1.1.5	Emisje amoniaku	142
3.3.1.2	Emisje do powietrza w wyniku odkoksowania	143
3.3.1.2.1	Emisja pyłu do powietrza w wyniku odkoksowania	144
3.3.1.2.2	Emisja tlenku węgla do powietrza w wyniku odkoksowania	144
3.3.1.3	Emisje do powietrza pochodzące z oczyszczania gazów krakowanych	144
3.3.1.4	Emisje rozproszone i ulotne do powietrza	145
3.3.1.5	Emisje do powietrza pochodzące z regeneracji katalizatorów uwodornienia	145
3.3.2	Emisje do wody	146
3.3.2.1	Emisje do wody pochodzące z krakingu parowego	146
3.3.2.2	Emisje do wody pochodzące z oczyszczania gazów krakowanych	147
3.3.2.3	Emisje do wody w związku z ograniczaniem zapylenia w procesie odkoksowania	147
3.3.3	Zużycie surowców	148
3.3.3.1	Zużycie materiałów wsadowych	148
3.3.3.2	Zużycie chemikaliów domieszkujących siarkę	148
3.3.3.3	Zużycie podłoży do scrubbingu gazów kwaśnych	148
3.3.3.4	Uwodornianie	149
3.3.4	Zużycie energii	150
3.3.4.1	Zużycie energii w piecach do krakowania	150
3.3.4.2	Zużycie energii do produkcji pary wodnej	150
3.3.4.3	Zużycie energii na sprężanie, chłodzenie i frakcjonowanie	151
3.3.5	Zużycie wody	151
3.3.5.1	Zużycie wody do wytwarzania	151
3.3.5.2	Zużycie wody do chłodzenia w bezpośrednim kontakcie	152
3.3.5.3	Zużycie wody do usuwania kwaśnych gazów	152
3.3.5.4	Zużycie wody w celu ograniczenia zapylenia podczas odkoksowania	152
3.3.6	Współprodukty, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów	153
3.3.6.1	Współprodukty i produkty uboczne	153
3.3.6.1.1	Oleje do pirolizy i benzyna do pirolizy	154
3.3.6.1.2	Alkiny i dialkeny	154
3.3.6.1.3	Alkany (etan, propan i butan)	154
3.3.6.2	Usuwanie osadów z odkoksowania	154
3.3.6.3	Rozpuszczalnik amin regenerowanych	155
3.3.6.4	Zużyty katalizator uwodornienia	155
3.3.6.5	Inne odpady	156
3.4	TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT	157
3.4.1	Techniki redukcji emisji do powietrza	157
3.4.1.1	Techniki ograniczania emisji NO _x	157
3.4.1.1.1	Środki pierwotne dla NO _x	158
3.4.1.1.2	Środki drugorzędowe w odniesieniu do NO _x selektywna redukcja katalityczna (SCR)	160
3.4.1.1.3	Ciągle monitorowanie emisji NO _x	162
3.4.1.2	Techniki ograniczania emisji CO	164
3.4.1.2.1	Zoptymalizowane spalanie	164
3.4.1.3	Techniki ograniczania emisji SO ₂	165
3.4.1.3.1	Wybór paliwa	166
3.4.1.4	Techniki ograniczania emisji pyłów	167
3.4.1.5	Techniki zmniejszania emisji spowodowanych odkoksowaniem	167

3.4.1.5.1	Domieszkowanie surowców wsadowych związkami siarki	167
3.4.1.5.2	Optymalizacja termicznego odkoksowania	168
3.4.1.5.3	Dobór materiałów konstrukcyjnych do rur krakingowych (cewek promieniujących) opóźniających tworzenie się	169
3.4.1.5.4	Techniki ograniczania zapylenia w wyniku odkoksowania	170
3.4.1.5.4.1	Suche cyklony	170
3.4.1.5.4.2	Scrubbing pyłu na mokro	171
3.4.1.5.5	Przekierowywanie gazów spalinowych z procesu odkoksowania do komory paleniskowej pieca	172
3.4.1.6	Techniki ograniczania emisji do powietrza powstających podczas oczyszczania gazów powstałych w wyniku krakowania	172
3.4.1.7	Ulotne emisje do powietrza	173
3.4.2	Techniki ograniczania emisji do wody	173
3.4.2.1	Woda technologiczna (oczyszczanie z wytwarzania pary rozcieńczającej)	174
3.4.2.1.1	Maksymalizacja odzysku węglowodorów z wody gaszącej i kondensatów oraz ponowne użycie wody gaszącej w układzie wytwarzania pary rozcieńczającej.....	174
3.4.2.1.2	Techniki przetwarzania	175
3.4.2.2	Zmniejszenie emisji do wody w związku z odkoksowaniem.....	175
3.4.2.3	Techniki ograniczania emisji do wody z systemów usuwania kwasów	175
3.4.2.3.1	Maksymalizacja stosowania płukania aminowego w celu usuwania gazów kwaśnych	175
3.4.2.3.2	Odpędzanie zużytego płynu do płukania żrącego	176
3.4.2.3.3	Chemiczne utlenianie zużytego żrącego płynu do scrubbingu	177
3.4.2.3.4	Utlenianie na mokro zużytego płynu żrącego do płukania	178
3.4.2.3.5	Stosowanie surowców o niskiej zawartości siarki we wsadzie do krakowania	179
3.4.3	Techniki ograniczania zużycia surowców	180
3.4.3.1	Optymalizacja procesów	180
3.4.3.2	Odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie wodoru	181
3.4.4	Techniki zmniejszania zużycia energii	182
3.4.4.1	Integracja cieplna	182
3.4.4.2	Lokalizacja palnika	183
3.4.4.3	Konfiguracja kolumny frakcjonującej	184
3.4.4.4	Bardziej wydajne kolumny frakcjonowania	184
3.4.5	Techniki zmniejszania zużycia wody	185
3.5	NOWO POWSTAJĄCE TECHNIKI	186
3.5.1	Metateza olefinowa	186
3.5.2	Produkcja etenu poprzez utleniające sprzężenie metanu, po którym następuje odwodornienie	186
4	ZWIĄZKI AROMATYCZNE	189
4.1	INFORMACJE OGÓLNE.....	189
4.2	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI.....	192
4.2.1	Możliwości przetwarzania w kompleksach aromatycznych	192
4.2.2	Elementy składowe procesu aromatycznego	194
4.2.2.1	Hydrorafinicja benzyny ciężkiej z krakingu parowego (BB1)	194
4.2.2.1.1	Sekcja wstępnej destylacji	195
4.2.2.1.2	Sekcja uwodornienia	195
4.2.2.1.3	Sekcja stabilizacji	196
4.2.2.1.4	Regeneracja katalizatora reaktora uwodornienia	196
4.2.2.2	Ekstrakcja związków aromatycznych i procesy produkcji benzenu/toluenu (BB2).....	197
4.2.2.2.1	Ekstrakcja związków aromatycznych i obróbka gliną	197
4.2.2.2.2	Frakcjonowanie benzenu/toluenu	199
4.2.2.3	Frakcjonowanie ksylenu/obróbka gliny, odzysk ksylenu i izomeryzacja ksylenu (BB3)	200
4.2.2.3.1	Frakcjonowanie ksylenów/obróbka gliny	200
4.2.2.3.2	Odzysk para-ksylenu	201
4.2.2.3.3	Izomeryzacja ksylenu	203

4.2.2.4	Inne procesy konwersji (BB4)	205
4.2.2.4.1	Hydrodealkilacja toluenu (HDA)	205
4.2.2.4.2	Dysproporcjonowanie toluenu (TDP)	208
4.2.2.4.3	Produkcja cykloheksanu	209
4.2.3	Inne niż normalne warunki eksploatacji	210
4.2.3.1	Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji	210
4.2.3.2	Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji	210
4.2.4	Urządzenia istotne dla ochrony środowiska	211
4.3	AKTUALNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA	212
4.3.1	Emisje do powietrza	212
4.3.1.1	Emisje do powietrza pochodzące z hydrrafinacji benzyny ciężkiej z krakingu parowego (jednostki BB1)	212
4.3.1.1.1	Emisje pochodzące z regeneracji katalizatorów	213
4.3.1.2	Emisje do powietrza z procesów ekstrakcji aromatycznej i produkcji benzenu/toluenu (jednostki BB2)	213
4.3.1.3	Emisje do powietrza pochodzące z frakcjonowania ksyleny/obróbki gliny, odzyskiwania ksyleny i izomeryzacji ksyleny (jednostki BB3)	214
4.3.1.4	Emisje do powietrza pochodzące z innych procesów przetwarzania (jednostki BB4)	214
4.3.2	Emisje do wody	215
4.3.2.1	Ścieki z hydrrafinacji ciężkiej benzyny z krakingu parowego (jednostki BB1)	215
4.3.2.2	Ścieki z ekstrakcji aromatycznej i procesów produkcji benzenu/toluenu (jednostki BB2)	215
4.3.2.3	Frakcjonowanie ksyleny/obróbka gliny, odzysk ksyleny i izomeryzacja ksyleny (jednostki BB3)	216
4.3.2.4	Ścieki z innych jednostek konwersji (jednostki BB4)	216
4.3.3	Zużycie surowców	216
4.3.4	Zużycie energii	216
4.3.5	Zużycie wody	217
4.3.6	Produkty uboczne i wytwarzanie odpadów	217
4.3.6.1	Produkty uboczne	217
4.3.6.2	Odpady z regeneracji katalizatorów i zużytych katalizatorów	218
4.3.6.3	Zużyta glina	219
4.3.6.4	Osad rozpuszczalnikowy z ekstrakcji BTX	219
4.3.6.5	Adsorbenty	219
4.3.6.6	Inne odpady parowe	220
4.4	TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT	221
4.4.1	Techniki redukcji emisji do powietrza	221
4.4.1.1	Ogólne techniki zmniejszania obciążenia organicznego gazów powstających w procesie technologicznym	221
4.4.1.2	Odzyskiwanie/ponowne wykorzystanie materiału z procesu technologicznego zawierającego wodór gazu odlotowego	222
4.4.1.3	Kierowanie gazu odlotowego z procesu regeneracji katalizatora uwodornienia do odpowiedniego układu oczyszczania	222
4.4.2	Techniki ograniczania emisji do wody	223
4.4.2.1	Ogólne techniki zmniejszania ilości ścieków i ładunku organicznego z zakładów związków aromatycznych	223
4.4.2.2	Stosowanie suchych rozpuszczalników lub zamkniętych systemów do ekstrakcji związków aromatycznych	224
4.4.3	Techniki zmniejszania zużycia surowców	224
4.4.3.1	Wykorzystanie wodoru produkowanego w koprodukcji	224
4.4.3.2	Inne techniki	224
4.4.3.2.1	Jednostki BB1	224
4.4.3.2.2	Jednostki BB2	225
4.4.3.2.3	Jednostki BB3	225
4.4.3.2.4	Jednostki BB4	225
4.4.4	Techniki zmniejszania zużycia energii	225
4.4.4.1	Pojedyncza kolumna destylacji ekstrakcyjnej	226
4.4.4.2	Kolumna destylacyjna ze ścianą działową	226
4.4.4.3	Destylacja sprzężona energetycznie	227

4.4.4.4	Optymalizacja destylacji	227
4.4.4.5	Odzysk ciepła z oparów kolumny górnej	228
4.4.5	Techniki mające na celu zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów	228
4.4.5.1	Wybór i zastosowanie katalizatora	228
4.4.5.2	Zużyta glina	230
4.4.5.2.1	Selektywne uwodornianie surowców zreformowanych lub benzyny do pirolizy	230
4.4.5.2.2	Wybór materiału gliniastego	231
4.5	NOWE TECHNIKI	232
4.5.1	Ciecz jonowa do reakcji alkilacji	232
4.5.2	Membrany do odzyskiwania rozpuszczalników	232
4.5.3	Benzen z metanu	232
5	ETYLOBENZEN I STYREN	233
5.1	INFORMACJE OGÓLNE.....	233
5.2	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	236
5.2.1	Ścieżki technologiczne	236
5.2.1.1	Ścieżki technologiczne produkcji etylobenzenu	236
5.2.1.2	Ścieżki technologiczne produkcji styrenu	240
5.2.2	Produkcja etylobenzenu metodą alkilacji	242
5.2.2.1	Opis procesu	242
5.2.2.1.1	Wstępna obróbka materiału wsadowego	244
5.2.2.1.2	Jednostki alkilacji i transalkilacji	245
5.2.2.1.3	Katalizatory i jednostki związane z katalizatorami stosowane w produkcji etylobenzenu	246
5.2.2.1.3.1	Katalizator $AlCl_3$	246
5.2.2.1.3.2	Jednostka wymiany/przygotowania katalizatora $AlCl_3$	247
5.2.2.1.3.3	Zużyte jednostki obróbki katalizatora $AlCl_3$	247
5.2.2.1.3.4	Zeolity	248
5.2.2.1.3.5	Dezaktywacja i regeneracja katalizatora zeolitowego	250
5.2.2.1.4	Jednostki frakcjonowania	251
5.2.2.2	Inne niż normalne warunki eksploatacji	253
5.2.2.2.1	Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji	253
5.2.2.2.2	Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji	253
5.2.2.3	Urządzenia istotne dla ochrony środowiska	254
5.2.3	Produkcja styrenu w procesie odwodornienia etylobenzenu	254
5.2.3.1	Opis procesu	254
5.2.3.1.1	Sekcja reaktora do odwodornienia	254
5.2.3.1.2	Urządzenie do odzysku gazów odlotowych	255
5.2.3.1.3	Sekcja frakcjonowania (oczyszczanie styrenu)	256
5.2.3.2	Inne niż normalne warunki eksploatacji	258
5.2.3.2.1	Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji	258
5.2.3.2.2	Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji	258
5.2.3.3	Urządzenia istotne dla ochrony środowiska naturalnego	259
5.2.4	Koprodukcja styrenu z tlenkiem propylenu	259
5.2.4.1	Opis procesu	259
5.2.4.1.1	Sekcja dotycząca utleniania etylobenzenu	260
5.2.4.1.2	Epoksydacja propylenu	261
5.2.4.1.3	Odwodnienie acetofenonu (AKP) i alkoholu α -metylobenzylowego (α -MBA)	261
5.2.4.1.4	Sekcja uwodornienia	261
5.2.4.1.5	Jednostki frakcjonowania	262
5.2.4.2	Inne niż normalne warunki eksploatacji	262
5.2.4.2.1	Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji	262
5.2.4.2.2	Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji	263
5.2.4.3	Urządzenia istotne dla ochrony środowiska naturalnego	263
5.3	OBECNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA	264

Emisje do powietrza	264
5.3.1.1 Emisje do powietrza z produkcji etylobenzenu	265
5.3.1.1.1 Emisje do powietrza z jednostek alkilacji i transalkilacji	266
5.3.1.1.2 Emisje do powietrza z urządzeń do wstępnej obróbki surowców i frakcjonowania po alkilacji	266
5.3.1.1.3 Emisje do powietrza z jednostek związanych z katalizatorami	268
5.3.1.2 Emisje do powietrza z odwodornienia etylobenzenu	269
5.3.1.2.1 Emisje do powietrza z przegrzewacza pary	269
5.3.1.2.2 Emisje do powietrza z sekcji reakcji odwodnienia	270
5.3.1.2.3 Emisje do powietrza z systemów próżniowych	270
5.3.1.3 Emisje do powietrza pochodzące z koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu	271
5.3.1.3.1 Emisje do powietrza z jednostki utleniającej	271
5.3.1.3.2 Emisje do powietrza z jednostki epoksydowania	271
5.3.1.3.3 Emisje do powietrza z jednostek frakcjonujących	272
5.3.1.3.4 Emisje do powietrza z jednostki uwodorniającej	272
5.3.1.4 Emisje do powietrza pochodzące ze wspólnej redukcji emisji na końcach procesu	272
5.3.1.5 Emisje do powietrza z procesów spalania	273
5.3.1.6 Lotne emisje VOC do powietrza	273
5.3.1.7 Emisje VOC do powietrza ze składowania	273
5.3.2 Zużycie wody	274
5.3.3 Emisje do wody	274
5.3.3.1 Emisje do wody z produkcji etylobenzenu	274
5.3.3.2 Emisje do wody z procesu odwodornienia etylobenzenu	276
5.3.3.3 Emisje do wody z koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu	277
5.3.4 Zużycie surowców	280
5.3.4.1 Benzen, etylen i etylobenzen	280
5.3.4.2 Zużycie katalizatorów	281
5.3.5 Zużycie energii	282
5.3.6 Współprodukty, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów	283
5.3.6.1 Produkty uboczne, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów w procesie produkcji etylobenzenu...	283
5.3.6.1.1 Zużyte odpady katalityczne	284
5.3.6.1.2 Smoła	284
5.3.6.2 Współprodukty, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów w produkcji styrenu metodą dehydratacji etylobenzenu	285
5.3.6.3 Współprodukty, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów w procesie współprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu (SMPO)	286
5.4 TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT	288
5.4.1 Techniki redukcji emisji do powietrza	288
5.4.1.1 Techniki zmniejszania emisji do powietrza z produkcji etylobenzenu	288
5.4.1.1.1 Wybór procesu: procesy katalizatora zeolitowego	288
5.4.1.1.2 Scrubbing żrący	289
5.4.1.1.3 Scrubbing na mokro	290
5.4.1.1.4 Odzyskiwanie lżejszych węglowodorów	291
5.4.1.1.5 Techniki redukcji na końcu procesu	292
5.4.1.2 Techniki zmniejszania emisji do powietrza z odwodornienia etylobenzenu	292
5.4.1.2.1 Optymalizacja procesów	292
5.4.1.2.2 Techniki odzysku	293
5.4.1.2.3 Spalanie odlotowych gazów procesowych w przegrzewaczu parowym	294
5.4.1.3 Techniki zmniejszania emisji do powietrza z koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu (SMPO)	295
5.4.1.3.1 Techniki zmniejszania emisji do powietrza z jednostki utleniającej ..	295
5.4.1.3.1.1 Techniki ograniczania porywania cieczy	295
5.4.1.3.1.2 Scrubbing	296
5.4.1.3.1.3 Techniki odzysku	297
5.4.1.3.2 Zrównoważone wytwarzanie i odzysk związków organicznych z gazów odlotowych z jednostki epoksydowania	297

5.4.1.3.3	Techniki ograniczania emisji do powietrza z jednostki frakcjonowania	298
5.4.1.3.4	Techniki ograniczania emisji do powietrza z jednostki uwodorniania.....	298
5.4.1.3.4.1	Recykling lub odzysk nadmiaru wodoru z uwodornienia acetofenonu	299
5.4.1.3.4.2	Ograniczenie emisji do powietrza w wyniku uwodornienia acetofenonu podczas rozruchu ..	299
5.4.1.4	Emisje ze składowania	300
5.4.2	Techniki ograniczania emisji do wody	301
5.4.2.1	Techniki ograniczania emisji do wody pochodzących z produkcji etylobenzenu	301
5.4.2.1.1.1	Zoptymalizowane rozdzielanie faz	301
5.4.2.2	Techniki ograniczania emisji do wody w wyniku odwodornienia etylobenzenu	302
5.4.2.2.1.1	Zoptymalizowane rozdzielanie faz	302
5.4.2.3	Techniki zmniejszania emisji do wody z koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu (SMPO) ..	303
5.4.2.3.1	Techniki ograniczania emisji do wody z jednostki utleniającej	303
5.4.2.3.1.1	Ograniczenie emisji nadtlenków organicznych za pomocą hydrolizy	303
5.4.2.3.1.2	Ograniczenie emisji nadtlenków organicznych za pomocą środków zintegrowanych z procesem technologicznym	304
5.4.2.3.1.3	Połączone utlenianie na mokro i oczyszczanie ścieków węglem aktywnym.	304
5.4.2.3.1.4	Zastosowanie przedmuchiwanego kwasu zawierającego nadtlenek do chemicznego utleniania w celu oczyszczania innych strumieni ścieków	305
5.4.2.3.2	Techniki ograniczania emisji do wody w wyniku epoksydacji	305
5.4.2.3.2.1	Usunięcie katalizatora przed płukaniem żrącym po epoksydacji	305
5.4.2.3.3	Techniki ograniczania emisji do wody pochodzących z innych operacji mycia	306
5.4.2.3.4	Techniki ograniczania emisji rozpuszczalników do wody	307
5.4.3	Techniki zmniejszania zużycia surowców	307
5.4.3.1	Techniki zmniejszania zużycia surowców w produkcji etylobenzenu	307
5.4.3.1.1	Optymalizacja procesu: czystość i zużycie wsadu z benzenu	307
5.4.3.2	Techniki zmniejszania zużycia surowców w procesie odwodornienia etylobenzenu	308
5.4.3.2.1	Optymalizacja procesów	308
5.4.3.2.2	Metoda podgrzewania oksydacyjnego	309
5.4.3.3	Techniki ograniczania zużycia surowców w procesie współprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu	309
5.4.3.3.1	Optymalizacja procesów: selektywność reakcji i odzyskiwanie reagentów	309
5.4.4	Techniki zmniejszania zużycia energii	311
5.4.4.1	Techniki zmniejszania zużycia energii w produkcji etylobenzenu	311
5.4.4.2	Techniki zmniejszania zużycia energii w procesie odwodornienia etylobenzenu	312
5.4.4.2.1	Odzysk ciepła z kondensacji	312
5.4.4.2.2	Bezpłomieniowe spalanie rozproszone	313
5.4.4.3	Techniki ograniczania zużycia energii w koprodukcji monomeru styrenu	314
5.4.5	Techniki mające na celu poprawę efektywności wykorzystania zasobów	314
5.4.5.1	Techniki mające na celu poprawę efektywności wykorzystania zasobów w produkcji etylobenzenu	314
5.4.5.1.1	Odzyskiwanie lżejszych węglowodorów	314
5.4.5.1.2	Ponowne wykorzystanie zużytego płynu do scrubbingu w części myjącej	315
5.4.5.2	Techniki poprawy efektywności wykorzystania zasobów w produkcji monomeru styrenu poprzez dehydrogenerację etylobenzenu	315
5.4.5.2.1	Odzyskiwanie związków organicznych ze ścieków i ponowne wykorzystanie wody.....	315
5.4.5.2.2	Odzyskiwanie związków organicznych z odwodnionych gazów etylobenzenowych przed odzyskiem wodoru	316
5.4.5.2.3	Odzyskiwanie współwytworzonego wodoru z odwodornienia etylobenzenu	317
5.4.5.3	Techniki poprawy efektywności wykorzystania zasobów w koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu	318
5.4.5.3.1	Minimalizacja, recykling lub spalanie nadmiaru wodoru w procesie uwodornienia acetofenonu ..	318

5.4.5.3.2	Ponowne wykorzystanie kondensatów z systemu próżniowego w procesach mycia	319
5.4.6	Techniki mające na celu zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów	319
5.4.6.1	Techniki zmniejszania ilości zużytych odpadów katalizatorów	319
5.4.6.1.1	Techniki zmniejszania ilości odpadów katalizatorów zeolitowych z produkcji etylobenzenu	319
5.4.6.1.2	Techniki zmniejszania ilości odpadów wysyłanych do usuwania ze zużytego $AlCl_3$ neutralizacja katalizatorów w produkcji etylobenzenu	320
5.4.6.1.3	Techniki zwiększania skuteczności katalizatorów odwodornienia etylobenzenu	321
5.4.6.2	Techniki mające na celu ograniczenie tworzenia się smoły lub poprawę jej ponownego wykorzystania	322
5.4.6.2.1	Odzysk materiału poprzez destylację smoły lub krakowanie	322
5.4.6.2.2	Ponowne wykorzystanie smoły z produkcji etylobenzenu jako absorbentu do scrubbingu w produkcji monomeru styrenu	322
5.4.6.2.3	Stosowanie smoły i innych pozostałości jako paliwa	323
5.4.6.2.4	Wielopunktowy wtrysk etylenu	324
5.4.6.2.5	Dodawanie inhibitorów do układów destylacyjnych	325
5.4.6.2.6	Minimalizacja tworzenia się wysokowrzających pozostałości w systemach destylacyjnych	326
5.4.6.3	Techniki zmniejszania tworzenia się koksu w procesie odwodornienia etylobenzenu	327
5.4.7	Techniki ograniczania innych niż normalne warunki eksploatacji	327
5.4.7.1	Techniki zapobiegania lub ograniczania korozji w produkcji etylobenzenu	327
5.4.7.2	Techniki zmniejszania zatkania sprzętu podczas odwodornienia etylobenzenu	329
5.4.7.3	Techniki ograniczania nieprawidłowego działania dekantera neutralizacji podczas koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu	329
5.5	NOWO POWSTAJĄCE TECHNIKI	331
6	FORMALDEHYD.	333
6.1	INFORMACJE OGÓLNE	333
6.2	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	335
6.2.1	Opcje procesu	335
6.2.2	Proces z zastosowaniem katalizatora srebrnego	336
6.2.2.1	Wysoka konwersja metanolu	336
6.2.2.2	Częściowa konwersja metanolu	338
6.2.3	Proces katalizatora z tlenkiem metalu.....	338
6.2.4	Inne niż normalne warunki eksploatacji	340
6.2.4.1	Uruchomienie i wyłączenie	340
6.2.4.2	Związane z procesem inne niż normalne warunki pracy	340
6.2.5	Urządzenia istotne dla ochrony środowiska.....	341
6.3	OBECNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA.....	342
6.3.1	Emisje do powietrza	342
6.3.1.1	Emisje z procesu srebra	342
6.3.1.2	Emisje z procesu tlenku metalu	344
6.3.1.3	Monitorowanie emisji	345
6.3.1.4	Emisje ulotne i emisje ze składowania	345
6.3.2	Emisje do wody	346
6.3.3	Zużycie surowców	346
6.3.4	Zużycie i produkcja energii	347
6.3.5	Współprodukty, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów	348
6.4	TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT	349
6.4.1	Techniki redukcji emisji do powietrza	349
6.4.1.1	Ograniczenie emisji VOC i formaldehydu	350
6.4.1.1.1	Utleniacz termiczny z jednostką odzysku energii lub spalania.....	350
6.4.1.1.2	Utleniacz katalityczny z odzyskiem energii	351
6.4.1.2	Ograniczenie emisji ulotnych	352
6.4.1.3	Ograniczenie emisji ze składowania	352

6.4.2	Techniki ograniczania emisji do wody	353
6.4.2.1	Ponowne wykorzystanie wody	353
6.4.2.2	Wstępna obróbka chemiczna	354
6.4.3	Techniki mające na celu poprawę wydajności procesów i zmniejszenie zużycia surowców i energii	355
6.4.3.1	Optymalizacja procesów	355
6.4.3.2	Ogólna efektywność energetyczna zakładu	355
6.4.4	Techniki ograniczania pozostałości i odpadów	356
6.4.4.1	Minimalizacja zużytego katalizatora	356
6.4.4.2	Ograniczenie ilości odpadów zawierających paraformaldehyd przeznaczonych do usunięcia ...	357
6.5	NOWO POWSTAJĄCE TECHNIKI.....	359
7	TLENEK ETYLENU I GLIKOLE ETYLENOWE	361
7.1	INFORMACJE OGÓLNE.....	361
7.2	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	363
7.2.1	Opcje procesu	363
7.2.1.1	Produkcja tlenu etylenu	363
7.2.1.1.1	Bezpośrednie utlenianie etylenu	363
7.2.1.1.2	Szlak chlorohydryny	363
7.2.1.2	Produkcja glikoli etylenowych	364
7.2.1.2.1	Hydroliza termiczna tlenu etylenu	364
7.2.1.2.2	Hydroliza węgla etylenu	365
7.2.2	Bezpośredni szlak utleniania	365
7.2.2.1	Reakcja tlenu etylenu (etap 1.1)	366
7.2.2.2	Odzyskiwanie EO (Etap 1.2)	367
7.2.2.3	Usuwanie dwutlenku węgla (Etap 1.3)	367
7.2.2.4	Usuwanie substancji niekondensujących i oczyszczanie EO (Etap 2)	367
7.2.2.5	Reakcja glikoli i odwadnianie (Etap 3)	367
7.2.2.6	Oczyszczanie glikoli (Etap 4)	368
7.2.3	Inne niż normalne warunki eksploatacji	368
7.2.3.1	Szczegółne, inne niż normalne warunki eksploatacji	368
7.2.3.2	Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji	369
7.2.4	Urządzenia istotne dla ochrony środowiska	369
7.3	OBCENE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA	370
7.3.1	Emisje do powietrza	371
7.3.1.1	Emisje do powietrza z sekcji dotyczącej usuwania CO ₂	371
7.3.1.2	Emisje do powietrza z sekcji dotyczącej usuwania CO ₂	372
7.3.1.3	Emisja VOC do powietrza z izolacji EO	373
7.3.1.4	Emisje EO do powietrza z płuczek	373
7.3.1.5	Emisje do powietrza pochodzące z frakcjonowania EG	373
7.3.1.6	Emisje do powietrza pochodzące z otwartego chłodzenia pochłaniacza EO	373
7.3.2	Emisje do wody	374
7.3.2.1	Ścieki z produkcji EO	374
7.3.2.2	Ścieki z produkcji EG	374
7.3.2.3	Emisje do wody z systemów podciśnieniowych	374
7.3.3	Zużycie surowców	375
7.3.3.1	Zużycie etylenu i tlenu	375
7.3.3.2	Zużycie EO w zakładach EG	375
7.3.3.3	Pozostałe zużycie w zakładach produkujących EO	375
7.3.4	Zużycie energii	375
7.3.5	Zużycie wody	376
7.3.6	Współprodukty, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów	377
7.3.6.1	Dwutlenek węgla	377
7.3.6.2	Pozostałości glikolu z odzysku i oczyszczania EO	377

7.3.6.3	Zużyty katalizator EO	377
7.3.6.4	Strumienie oczyszczania i frakcje ciężkie z frakcjonowania i oczyszczania EG	377
7.4	TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT	378
7.4.1	Techniki redukcji emisji do powietrza	378
7.4.1.1	Wybór drogi procesu: Wykorzystanie tlenu zamiast powietrza	378
7.4.1.2	Techniki ograniczania emisji VOC z sekcji reakcji	379
7.4.1.2.1	Odzyskiwanie etylenu	379
7.4.1.2.2	Przebieg przedmuchu związków obojętnych do jednostki spalania	379
7.4.1.3	Techniki zmniejszania emisji z systemu usuwania CO ₂	379
7.4.1.3.1	Odzyskiwanie dwutlenku węgla przeznaczonego do sprzedaży jako produkt	380
7.4.1.3.2	Stopniowa desorpcja dwutlenku węgla	380
7.4.1.3.3	Stosowanie utleniaczy do oczyszczania na końcu procesu	380
7.4.1.4	Techniki zmniejszania emisji do powietrza z izolacji EO	381
7.4.1.5	Usunięcie EO w celu umożliwienia odzysku VOC i ograniczenia emisji EO do powietrza	381
7.4.1.6	Zapobieganie emisjom ulotnym	382
7.4.1.7	Techniki zapobiegania lub ograniczania emisji lotnych związków organicznych z chłodzenia absorbenta EO	382
7.4.1.7.1	Całkowite usunięcie EO przez odpędzanie	382
7.4.1.7.2	Chłodzenie pośrednie	383
7.4.1.8	Składowanie	384
7.4.2	Techniki ograniczania emisji do wody	384
7.4.2.1	Techniki redukcji ścieków z produkcji EO	384
7.4.2.1.1	Zastosowanie przedmuchu z jednostki EO w układzie EG	384
7.4.2.1.2	Destylacja strumieni wodnych	385
7.4.3	Techniki zmniejszania zużycia surowców	386
7.4.3.1	Techniki zmniejszania zużycia etylenu	386
7.4.3.1.1	Wybór katalizatora	386
7.4.3.1.2	Kontrola działania katalizatora	387
7.4.3.1.3	Stosowanie inhibitorów	387
7.4.3.1.4	Optymalizacja procesów	387
7.4.3.2	Techniki zmniejszania zużycia EO w produkcji EG	388
7.4.4	Techniki zmniejszania zużycia energii	389
7.4.4.1	Frakcjonowanie	389
7.4.4.2	Energia z wytwarzania próżni	390
7.4.5	Techniki mające na celu zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów	390
7.4.5.1	Techniki, które należy rozważyć w odniesieniu do zużytych katalizatorów	390
7.4.5.2	Techniki zmniejszania ilości odpadów organicznych z EO i EG	390
7.4.5.2.1	Optymalizacja reakcji hydrolizy	390
7.4.5.2.2	Izolacja i sprzedaż produktów ubocznych z jednostek EO.....	391
7.4.5.2.3	Izolacja produktów ubocznych z jednostek EG przeznaczonych do sprzedaży	392
7.5	NOWO POWSTAJĄCE TECHNIKI	393
7.5.1	Koprodukcja węglanu difenyłu (DPC) i glikolu etylenowego.....	393
7.5.2	Produkcja MEG za pomocą szczawianu dimetylu	393
8	FENOL	395
8.1	INFORMACJE OGÓLNE	395
8.2	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	396
8.2.1	Opcje procesu	396
8.2.2	Proces utleniania kumenu	396
8.2.2.1	Sekcja utleniania	397
8.2.2.2	Sekcja zatężania	398
8.2.2.3	Sekcja rozszczepiania i neutralizacji	399
8.2.2.4	Sekcja frakcjonowania/oczyszczania; uwodornienie AMS.....	399
8.2.3	Inne niż normalne warunki eksploatacji	399
8.2.3.1	Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji	399

8.2.3.2	Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji	399
8.2.4	Urządzenia istotne dla ochrony środowiska	400
8.3	OBCENE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA	401
8.3.1	Emisje do powietrza	401
8.3.1.1	Emisje VOC i benzenu z powietrza zużytego przez utleniacz	401
8.3.1.2	Emisje lotnych związków organicznych z kogeneracji CHP	402
8.3.1.3	Emisje VOC z frakcjonowania	402
8.3.1.4	Emisje VOC z uwodornienia AMS	402
8.3.1.5	Emisje po ograniczeniu emisji na końcu procesu	403
8.3.1.6	Emisja lotnych związków organicznych pochodzących z emisji niezorganizowanych	404
8.3.1.7	Emisja VOC z magazynowania	404
8.3.1.8	Emisje do powietrza z procesów spalania	404
8.3.2	Emisje do wody	404
8.3.2.1	Ścieki z sekcji utleniania	405
8.3.2.2	Ścieki z sekcji frakcjonowania	407
8.3.3	Zużycie surowców	408
8.3.4	Zużycie energii	409
8.3.5	Zużycie wody	410
8.3.6	Produkty uboczne i wytwarzanie odpadów	410
8.4	TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT	412
8.4.1	Techniki redukcji emisji do powietrza	412
8.4.1.1	Techniki zmniejszania obciążenia VOC wysyłanego z sekcji utleniania do oczyszczania końcowego	412
8.4.1.1.1	Ograniczenie porywania cieczy	413
8.4.1.1.2	Kondensacja	413
8.4.1.1.3	Adsorpcja regeneracyjna	414
8.4.1.2	Techniki ostatecznego ograniczania emisji VOC	416
8.4.2	Techniki ograniczania emisji do wody	417
8.4.2.1	Techniki u źródła: Techniki u źródła: Zoptymalizowana separacja faz	417
8.4.2.2	Wstępne oczyszczanie ścieków z sekcji utleniania	417
8.4.2.2.1	Hydroliza w celu rozkładu nadtlenu organicznych	417
8.4.2.2.2	Usuwanie metanolu	418
8.4.2.3	Techniki odzyskiwania/usuwania fenolu i innych substancji organicznych	418
8.4.2.3.1	Ekstrakcja	419
8.4.2.3.2	Odpędzanie	419
8.4.2.3.3	Jednostka odzysku fenolu (PRU)	419
8.4.3	Techniki zmniejszania zużycia surowców	420
8.4.4	Techniki zmniejszania zużycia energii	420
8.4.5	Techniki mające na celu zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów	421
8.4.5.1	Techniki ograniczania tworzenia się smoły	421
8.4.5.2	Techniki dotyczące ponownego użycia smoły	421
8.4.5.2.1	Krakowanie i destylacja smoły	421
8.4.5.2.2	Stosowanie smoły jako paliwa	422
8.5	NOWO POWSTAJĄCE TECHNIKI	424
8.5.1	Bezpośrednie katalizowane utlenianie benzenu	424
9	ETANOLAMINY	425
9.1	INFORMACJE OGÓLNE	425
9.2	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	427
9.2.1	Opcje procesu	427
9.2.2	Proces wodny	427
9.2.3	Proces bezwodny	428
9.2.4	Inne niż normalne warunki eksploatacji	429

9.2.4.1	Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji	429
9.2.4.2	Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji	430
9.2.5	Urządzenia istotne dla ochrony środowiska	431
9.3	OBECNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA	432
9.3.1	Emisje do powietrza.....	432
9.3.1.1	Odpowietrznik dla gazów obojętnych z procesu wodnego.....	432
9.3.1.2	Fracjonowanie etanoloamin	432
9.3.1.2.1	Bezpośrednia emisja VOC z frakcjonowania etanoloamin	433
9.3.1.2.2	Pośrednia (rozproszona) emisja VOC z frakcjonowania etanoloamin	433
9.3.1.3	Odpowietrznik substancji obojętnych procesu bezwodnego	433
9.3.2	Emisje do wody	433
9.3.2.1	Emisje do wody z pętli recyklingu wody w procesie wodnym.....	433
9.3.2.2	Emisje do wody z systemów podciśnieniowych	434
9.3.3	Zużycie surowców	434
9.3.4	Zużycie energii	434
9.3.5	Zużycie wody	435
9.3.6	Wytwarzanie odpadów	435
9.3.6.1	Polietyloamina - produkt uboczny (proces wodny)	435
9.3.6.2	Katalizator (proces bezwodny)	435
9.4	TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT	436
9.4.1	Techniki redukcji emisji do powietrza	436
9.4.1.1	Ograniczenie emisji związanych z magazynowaniem tlenu etylenu	436
9.4.1.2	Ograniczenie emisji amoniaku do powietrza w procesie wodnym	436
9.4.1.2.1	Scrubbing na mokro w celu odzyskania amoniaku	437
9.4.1.2.2	Techniki ograniczania emisji amoniaku na końcach procesów	437
9.4.1.3	Ograniczenie emisji amoniaku do powietrza w procesie wodnym	437
9.4.1.3.1	Utrzymanie niskiej zawartości składników obojętnych w materiale wsadowym	437
9.4.1.3.2	Minimalizacja wskaźnika usuwania substancji obojętnych	438
9.4.1.3.3	Scrubbing na mokro jako ostateczna redukcja emisji amoniaku	438
9.4.1.4	Ograniczenie emisji VOC	438
9.4.1.4.1	Zintegrowane techniki dla systemów destylacyjnych	438
9.4.1.4.2	Utleniacze termiczne	438
9.4.2	Techniki ograniczania emisji do wody	439
9.4.2.1	Redukcja emisji z systemów próżniowych	439
9.4.2.1.1	Bezwodne wytwarzanie próżni	439
9.4.2.1.2	Zastosowanie pomp pierścieniowych z recyrkulacją wody pierścieniowej	439
9.4.2.1.3	Ponowne wykorzystanie strumieni wodnych z systemów próżniowych w procesie	439
9.4.3	Techniki zmniejszania zużycia surowców	439
9.4.3.1	Stosowanie nadmiaru amoniaku	440
9.4.3.2	Optymalizacja zawartości wody w reakcji	440
9.4.3.3	Optymalizacja warunków pracy procesu	441
10	DIIZOCYJANIAN TOLUENU I DIIZOCYJANIAN METYLENODIFENYLU	443
10.1	INFORMACJE OGÓLNE	443
10.2	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	445
10.2.1	Opcje procesu	445
10.2.2	Podstawowe etapy procesu	446
10.2.2.1	Proces TDI	446
10.2.2.1.1	Azotowanie toluenu do DNT	446
10.2.2.1.2	Uwodornienie DNT do TDA	447
10.2.2.1.3	Fosgenacja TDA do TDI	447
10.2.2.2	Proces MDI	449

10.2.2.2.1	Kondensacja aniliny do	449
10.2.2.2.2	Fosgenacja MDA do MDI	450
10.3	OBECNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA.....	451
10.3.1	Emisje do powietrza	452
10.3.1.1	Instalacje DNT	452
10.3.1.2	Instalacje TDA	452
10.3.1.3	Instalacje TDI / MDI: emisje z sekcji fosgenowania	452
10.3.1.4	Instalacje MDA	453
10.3.1.5	Proces MDI/TDI: Emisje ze wspólnych systemów redukcji emisji na końcach procesu.....	453
10.3.1.5.1	Dane z państw członkowskich	454
10.3.1.5.2	Dane z przemysłu dotyczące zakładów TDI i MDI	454
10.3.1.5.3	Dane z E-PRTR	458
10.3.1.6	Spalanie pozostałości	458
10.3.1.7	Emisje do powietrza o niskiej zawartości VOC	459
10.3.1.8	Emisja lotnych związków organicznych pochodzących z emisji niezorganizowanych	459
10.3.1.9	Emisja VOC z magazynowania	459
10.3.2	Emisje do wody	459
10.3.2.1	Emisje do wody pochodzące z oczyszczania gazów odlotowych	460
10.3.2.2	Instalacje DNT	460
10.3.2.3	Instalacje TDA	460
10.3.2.4	Instalacje TDI i MDI (fosgenacja)	461
10.3.2.5	Instalacje MDA	461
10.3.3	Zużycie surowców	462
10.3.4	Zużycie energii	462
10.3.5	Zużycie wody	462
10.3.6	Produkty uboczne i wytwarzanie odpadów	462
10.3.7	Emisje pochodzące z innych niż normalne warunki eksploatacji	464
10.4	TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT	465
10.4.1	Techniki redukcji emisji do powietrza	465
10.4.1.1	Instalacje DNT	465
10.4.1.1.1	Scrubbing żrący	465
10.4.1.1.2	Scrubbing gazu na mokro i częściowe utlenianie	466
10.4.1.1.3	Kondensacja	466
10.4.1.1.4	Redukcja termiczna	467
10.4.1.1.5	Redukcja katalityczna (NSCR)	467
10.4.1.2	Instalacje TDA	467
10.4.1.2.1	Scrubbing na mokro	467
10.4.1.2.2	Kondensacja	467
10.4.1.3	Instalacje MDA	468
10.4.1.3.1	Scrubbing na mokro	468
10.4.1.3.2	Kondensacja	468
10.4.1.4	Proces TDI / MDI: Fosgenacja	468
10.4.1.4.1	Dekompozycja fosgeny	468
10.4.1.4.2	Odzysk HCl i fosgeny	468
10.4.1.5	Proces TDI / MDI: Łączone techniki oczyszczania gazów odlotowych	469
10.4.1.5.1	Wieloskładnikowy system oczyszczania gazów odlotowych	469
10.4.1.5.2	Monitorowanie emisji z łączonego przetwarzania gazów odlotowych	472
10.4.1.6	Ulotne emisje do powietrza	472
10.4.1.7	Emisje do powietrza z magazynowania	473
10.4.2	Techniki ograniczania emisji do wody	473
10.4.2.1	Instalacje DNT: Zintegrowane techniki ograniczania emisji do wody	473
10.4.2.1.1	Stosowanie kwasu azotowego o wysokim stężeniu	473
10.4.2.1.2	Ponowne użycie wody z pierwszego etapu mycia w procesie	474
10.4.2.1.3	Ponowne użycie wody technologicznej do mycia DNT	475
10.4.2.1.4	Zoptymalizowana regeneracja i odzyskiwanie zużytego kwasu	475

10.4.2.1.5	Wielokrotne użycie i recyrkulacja wody	476
10.4.2.2	Instalacje DNT: Wstępne oczyszczanie ścieków	476
10.4.2.2.1	Utlenianie chemiczne	477
10.4.2.2.2	Oczyszczanie wstępne połączone z utlenianiem chemicznym za pomocą ozonu	478
10.4.2.2.3	Ekstrakcja	478
10.4.2.3	Ogólne techniki oczyszczania wstępnego	479
10.4.2.3.1	Odpędzanie	479
10.4.2.3.2	Parowanie	479
10.4.2.3.3	Destylacja	479
10.4.2.3.4	Ekstrakcja	480
10.4.2.4	Instalacje MDA	480
10.4.2.4.1	Odzyskiwanie MDA	480
10.4.2.4.2	Odzysk aniliny	480
10.4.2.4.3	Odzysk metanolu	481
10.4.2.5	Techniki zmniejszania obciążenia organicznego z jednostek fosgenacji	481
10.4.3	Techniki zmniejszania zużycia surowców	481
10.4.3.1	Optymalizacja procesu	481
10.4.3.2	Zastosowanie fosgenacji z fazy gazowej	481
10.4.3.3	Odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie rozpuszczalników	482
10.4.3.4	Odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie fosgeny	483
10.4.3.5	Odzyskiwanie HCl z fosgenacji w celu ponownego użycia	483
10.4.4	Techniki zmniejszania zużycia energii	484
10.4.4.1	Fosgenacja fazy gazowej	484
10.4.4.2	Instalacje MDI	484
10.4.5	Techniki mające na celu zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów	484
10.4.5.1	Pozostałości organiczne	484
10.4.5.1.1	Odzysk TDA z pozostałości oligomerów	485
10.4.5.1.2	Odzysk TDI z pozostałości oligomerów	485
10.5	NOWO POWSTAJĄCE TECHNIKI	487
10.5.1	Proces bezfosgenowy dla MDI	487
10.5.2	Proces bezfosgenowy dla TDI	487
11	DICHLOREK ETYLENU I MONOMER CHLORKU WINYLU	489
11.1	INFORMACJE OGÓLNE	489
11.2	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	491
11.2.1	Opcje procesu	491
11.2.2	Kluczowe etapy procesu	491
11.2.2.1	Chlorowanie bezpośrednio	492
11.2.2.2	Oksychlorowanie	494
11.2.2.3	Oczyszczanie EDC	495
11.2.2.4	Krakowanie EDC	495
11.2.2.5	Oczyszczanie VCM	496
11.2.2.6	Spalanie pozostałości	496
11.2.2.7	Systemy pomocnicze
11.2.3	Inne niż normalne warunki eksploatacji	497
11.2.3.1	Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji	497
11.2.3.2	Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji	498
11.2.4	Urządzenia istotne dla ochrony środowiska	498
11.3	OBECNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA	499
11.3.1	Emisje do powietrza	499
11.3.1.1	Emisje z pieców do krakowania	499
11.3.1.2	Emisje z odkokowywania	500
11.3.1.3	Emisje pochodzące z połączonego ograniczania emisji na końcach procesów przez otwory technologiczne	500
11.3.1.4	Emisje ulotne związków organicznych	502
11.3.2	Emisje do wody	503

11.3.3	Zużycie surowców.....	506
11.3.4	Zużycie wody	507
11.3.5	Zużycie energii	507
11.3.6	Pozostałości	508
11.4	TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT	509
11.4.1	Techniki redukcji emisji do powietrza	509
11.4.1.1	Chlorowanie bezpośrednio i oksychlorowanie	509
11.4.1.1.1	Kontrola czystości surowców świeżych i pochodzących z recyklingu	509
11.4.1.1.2	Stosowanie do oksychlorowania tlenu zamiast powietrza	510
11.4.1.1.3	Kondensacja i inne techniki zmniejszania ładunku zanieczyszczeń z poszczególnych strumieni przed ostatecznym zmniejszeniem	511
11.4.1.2	Piece do krakowania EDC	513
11.4.1.2.1	Podstawowe środki zapobiegania lub ograniczania emisji	513
11.4.1.2.2	Środki wtórne mające na celu zapobieganie emisjom lub ich ograniczenie	516
11.4.1.2.3	Techniki po stronie zapotrzebowania na energię	516
11.4.1.3	Połączone przetwarzanie gazów odlotowych z jednostek Chlorek etylenu/chlorek winylu poprzez obróbkę termiczną (utleniacz termiczny lub spalarnia) i oczyszczanie	518
11.4.1.4	Odkoksowanie	524
11.4.1.4.1	Optymalizacja odkoksowania	524
11.4.1.4.2	Redukcja pyłu	525
11.4.1.5	Ulotne emisje do powietrza	525
11.4.1.5.1	Programy wykrywania i naprawy nieszczelności	525
11.4.1.5.2	Zamknięte systemy odprowadzania ścieków i usuwanie ze ścieków lotnych związków organicznych	525
11.4.2	Techniki ograniczania emisji do wody	526
11.4.2.1	Techniki zmniejszania ładunku organicznego do bloku WWT	528
11.4.2.1.1	Odpędzanie w celu usunięcia VOC	528
11.4.2.1.2	Hydroliza w celu usunięcia nielotnych substancji organicznych (chloralu)	530
11.4.2.2	Techniki ograniczania emisji miedzi, TSS i PCDD/F do jednostki oczyszczalni ścieków	531
11.4.2.2.1	Wybór procesu: Zastosowanie reaktorów ze stałym złożem do oksychlorowania	531
11.4.2.2.2	Odzysk drobnych cząstek katalizatora z fazy gazowej	534
11.4.2.2.3	Obróbka wstępna w celu usunięcia drobnych cząstek katalizatora (TSS), miedzi i PCDD/F ze ścieków	535
11.4.3	Techniki zmniejszania zużycia surowców i wytwarzania odpadów	537
11.4.3.1	Chlorowanie bezpośrednio	538
11.4.3.2	Oksychlorowanie	538
11.4.3.3	Krakowanie EDC i oczyszczanie VCM	538
11.4.3.4	Redukcja koksu pochodzącego z krakowania EDC	539
11.4.3.4.1	Korzystanie z promotorów	539
11.4.3.4.2	Redukcja koksu poprzez szybkie gaszenie	539
11.4.3.4.3	Redukcja koksu poprzez wstępne odparowanie	540
11.4.3.4.4	Zastosowanie palników płaskopłomieniowych	540
11.4.3.4.5	Ograniczenie powstawania koksu poprzez zastosowanie odpowiedniej konstrukcji	540
11.4.3.5	Zastosowanie spalarni do usuwania pozostałości płynnych i odzyskiwania chloru jako	541
11.4.3.6	Odzyskiwanie chlorowanych produktów ubocznych pochodzenia organicznego	542
11.4.4	Techniki zmniejszania zużycia energii.....	542
11.4.4.1	Zastosowanie reaktora wrzącego do bezpośredniego chlorowania	543
11.4.4.2	Techniki zmniejszania zużycia energii na kraking EDC	544
11.5	NOWO POWSTAJĄCE TECHNIKI	545
11.5.1	Produkcja VCM na bazie etanu	545
11.5.2	Bezpośrednie utlenianie HCl w celu zastąpienia oksychlorowania	545
12	NADTLENEK WODORU	547
12.1	INFORMACJE OGÓLNE	547

12.2 STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	549
12.2.1 Opcje procesu	549
12.2.2 Proces autoutleniania	549
12.2.2.1 Chemia autoutleniania i wybór roztworu roboczego	549
12.2.2.2 Etapy procesu: hydrogenacja	552
12.2.2.3 Etapy procesu: Utlenianie	553
12.2.2.4 Etapy procesu: Etapy procesu: Ekstrakcja i oczyszczanie produktów	554
12.2.2.5 Regeneracja roztworu roboczego (rewersja)	554
12.2.2.6 Stężenie produktu	554
12.2.3 Inne niż normalne warunki pracy	555
12.2.3.1 Szczególne inne niż normalne warunki eksploatacji	555
12.2.4 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska	555
12.2.4.1 Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji	555
12.3 OBECNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA	556
12.3.1 Emisje do powietrza	556
12.3.1.1 Emisje do powietrza z sekcji utleniania	556
12.3.1.2 Emisje do powietrza z sekcji uwodornienia	557
12.3.1.3 Emisje do powietrza z jednostek ekstrakcyjnych	557
12.3.1.4 Emisje do powietrza z sekcji oczyszczania i koncentracji	558
12.3.1.5 Emisje VOC do powietrza z układów pomocniczych	558
12.3.1.6 Emisje VOC i H ₂ O ₂ do powietrza pochodzące z emisji nieorganizowanych	559
12.3.1.7 Emisje VOC do powietrza ze składowania	559
12.3.2 Emisje do wody	559
12.3.3 Zużycie surowców	561
12.3.4 Zużycie energii	562
12.3.5 Zużycie wody	563
12.3.6 Wytwarzanie odpadów	563
12.4 TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT	565
12.4.1 Techniki ograniczania emisji VOC do powietrza	565
12.4.1.1 Emisje z sekcji utleniania	565
12.4.1.1.1 Optymalizacja procesu utleniania	565
12.4.1.1.2 Techniki ograniczania porywania substancji stałych i/lub płynów	566
12.4.1.1.3 Kondensacja	566
12.4.1.1.4 Adsorpcja regeneracyjna	567
12.4.1.1.5 Zastosowanie tlenu zamiast powietrza do reakcji utleniania	572
12.4.1.2 Emisje z sekcji uwodornienia	573
12.4.1.2.1 Recyrkulacja wodoru	573
12.4.1.2.2 Ograniczanie VOC: Spalanie lub adsorpcja	574
12.4.1.3 Kondensacja podczas rozruchu	574
12.4.1.4 Emisje z innych sekcji	575
12.4.2 Techniki ograniczania emisji do wody	575
12.4.2.1 Zoptymalizowane rozdzielanie faz ciekłych	575
12.4.2.2 Ponowne wykorzystanie wody	575
12.4.2.3 Oczyszczanie ścieków w celu usunięcia słabo bioeliminowalnych związków organicznych	576
12.4.2.4 Wybór rozpuszczalnika: Wymiana benzenu w roztworze roboczym	577
12.4.3 Techniki zmniejszania zużycia energii	577
12.4.3.1 Odzyskiwanie energii w procesie destylacji	578
12.5 NOWO POWSTAJĄCE TECHNIKI	579
12.5.1 Proces syntezy bezpośredniej w celu uzyskania H ₂ O ₂	579
12.5.2 Droga elektrochemiczna do produkcji nadtlenu wodoru przy użyciu ogniw paliwowych	580
13 KONKLUZJE DOTYCZĄCE NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK (BAT) W ODNIESIENIU DO PRODUKCJI WIELKOTONAŻOWYCH ORGANICZNYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH.....	581
ZAKRES	581

WZGLĘDY OGÓLNE	583
Najlepsze dostępne techniki	583
Okresy uśredniania i warunki odniesienia dla emisji do powietrza	583
Okresy uśredniania dla emisji do wody	584
AKRONIMY I DEFINICJE	585
13.1 Ogólne konkluzje dotyczące BAT.....	587
13.1.1 Monitorowanie emisji do powietrza.....	587
13.1.2 Emisje do powietrza	589
13.1.2.1 Emisje do powietrza z pieców technologicznych/ogrzewaczy	589
13.1.2.2 Emisje do powietrza wynikające z zastosowania SCR lub SNCR	591
13.1.2.3 Emisje do powietrza z innych procesów/źródeł	591
13.1.2.3.1 Techniki ograniczania emisji z innych procesów/źródeł	591
13.1.2.3.2 Techniki ograniczania emisji z utleniacza termicznego.....	593
13.1.3 Emisje do wody	594
13.1.4 Efektywność zasobów	595
13.1.5 Pozostałości	596
13.1.6 Inne niż normalne warunki eksploatacji	597
13.2 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT DLA PRODUKCJI NIŻSZYCH OLEFIN	598
13.2.1 Emisje do powietrza	598
13.2.1.1 BAT-AEL dla emisji do powietrza z dolnego pieca do krakowania olefin.....	598
13.2.1.2 Techniki zmniejszania emisji spowodowanych odkokowaniem	598
13.2.2 Emisje do wody	599
13.3 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT DLA PRODUKCJI ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH	600
13.3.1 Emisje do powietrza	600
13.3.2 Emisje do wody	600
13.3.3 Efektywność zasobów	601
13.3.4 Efektywność energetyczna	602
13.3.5 Pozostałości	602
13.4 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT DLA PRODUKCJI MONOMERU ETYLOBENZENU I STYRENU	603
13.4.1 Wybór procesu	603
13.4.2 Emisje do powietrza	603
13.4.3 Emisje do wody	604
13.4.4 Efektywność zasobów	605
13.4.5 Pozostałości	605
13.5 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT DLA PRODUKCJI ZWIĄZKÓW FORMALDEHYDU	607
13.5.1 Emisje do powietrza	607
13.5.2 Emisje do wody	607
13.5.3 Pozostałości	608
13.6 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT DLA PRODUKCJI TLENKU ETYLENU I GLIKOLI ETYLENOWYCH	609
13.6.1 Wybór procesu	609
13.6.2 Emisje do powietrza	609
13.6.3 Emisje do wody	611
13.6.4 Pozostałości	611
13.7 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT DLA PRODUKCJI	612
13.7.1 Emisje do powietrza	612
13.7.2 Emisje do wody	613
13.7.3 Pozostałości	613
13.8 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT DLA PRODUKCJI ETANOLOAMIN	614
13.8.1 Emisje do powietrza	614

13.8.2	Emisje do wody	614
13.8.3	Zużycie surowców	615
13.9	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT DLA PRODUKCJI DIIZOCYJANIANU TOLUENU (TDI) I DIIZOCYJANIANU METYLENODIFENYLU (MDI)	616
13.9.1	Emisje do powietrza	616
13.9.2	Emisje do wody	618
13.9.3	Pozostałości	620
13.10	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT DLA PRODUKCJI DICHLORKU ETYLENU I MONOMERU CHLORKU WINYLU	621
13.10.1	Emisje do powietrza.....	621
13.10.1.1	BAT-AEL dla emisji do powietrza z pieca do krakowania EDC	621
13.10.1.2	Techniki i BAT-AEL dla emisji do powietrza z innych źródeł	621
13.10.2	Emisje do wody	623
13.10.3	Efektywność energetyczna	625
13.10.4	Pozostałości	626
13.11	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT DLA PRODUKCJI NADTLENKU WODORU	627
13.11.1	Emisje do powietrza.....	627
13.11.2	Emisje do wody	628
13.12	OPIS TECHNIK	629
13.12.1	Techniki przetwarzania gazów odlotowych i odpadów gazowych	629
13.12.2	Techniki oczyszczania ścieków	631
13.12.3	Techniki ograniczania emisji do powietrza pochodzących ze spalania	632
14	UWAGI KOŃCOWE I ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYSZŁYCH PRAC .	633
	GLOSARIUSZ.....	637
I.	KODY KRAJÓW ISO	637
II.	JEDNOSTKI MONETARNE	638
III.	PREFIKSY JEDNOSTKOWE, SEPARATORY LICZB I NOTACJE	638
IV.	JEDNOSTKI I MIARY	639
V.	PIERWIASTKI CHEMICZNE	640
VI	WZORY CHEMICZNE POWSZECHNIE STOSOWANE W NINIEJSZYM DOKUMENCIE	641
VII	AKRONIMY	642
	BIBLIOGRAFIA	645

Lista rycin

Rycina 1.1: Struktura chemii organicznej w przemyśle	1
Rycina 1.2: Połączenie między przemysłem petrochemicznym i węglowodorowym	2
Rycina 1.3: Ścieżki w przemyśle chemii organicznej	3
Rycina 2.1: Alkilowanie benzenu propenem	10
Rycina 2.2: Transestryfikacja trójglicerydów do FAME	26
Rycina 2.3: Produkcja cyjanowodoru	35
Rycina 2.4: Schemat przebiegu procesu produkcji akrylonitrylu	40
Rycina 3.1: Typowy piec do krakowania parowego etylenu	127
Rycina 3.2: Schemat przepływu procesu dla etapów produkcji niższych olefin w przypadku krakowania, chłodzenia i sprężania surowego gazu	128
Rycina 3.3: Schemat przepływu procesu etapu separacji niższych olefin (z demetanizerem czołowym)	129
Rycina 3.4: Typowa łączna wydajność produktów ubocznych z różnych surowców, w tym recyklingu C2-C4.....	132
Rycina 3.5: Wpływ warunków procesu na mieszaninę produktów	132
Rycina 3.6: Emisje NO _x z pieców do krakingu parowego	141
Rycina 3.7: Emisje CO z pieców do krakingu parowego	141
Rycina 3.8: Emisje NO _x przy zastosowaniu kombinacji odpowiednich technik	159
Rycina 3.9: Wpływ SCR na redukcję emisji NO _x	161
Rycina 4.1: Konfiguracja typowych jednostek przetwarzania związków aromatycznych	193
Rycina 4.2: Typowa konfiguracja procesu hydrofiningu benzyny ciężkiej z krakingu parowego	194
Rycina 4.3: Typowy proces ekstrakcji związków aromatycznych sulfolanowych	198
Rycina 4.4: Typowe frakcjonowanie ksylenów	200
Rycina 4.5: Typowy proces adsorpcji para-ksylenu	202
Rycina 4.6: Typowy proces krystalizacji para-ksylenu	203
Rycina 4.7: Typowy proces izomeryzacji ksylenów.....	204
Rycina 4.8: Typowy proces hydrodealkilowania toluenu	206
Rycina 4.9: Typowy proces dysproporcjonowania toluenu	208
Rycina 4.10: Typowa produkcja cykloheksanu	209
Rycina 5.1: Alkilowanie benzenu z wytworzeniem etylobenzenu.....	237
Rycina 5.2: Konwersja etylobenzenu do styrenu i wodoru.....	240
Rycina 5.3: Reakcje w procesie peroksydacji	241
Rycina 5.4: Schemat blokowy produkcji katalizowanego AlCl ₃ etylobenzenu	243
Rycina 5.5: Schemat blokowy produkcji katalizowanego zeolitem etylobenzenu.....	244
Rycina 5.6: Schemat blokowy procesu odwodornienia etylobenzenu	257
Rycina 5.7: Schemat blokowy procesu peroksydacji etylobenzenu	260
Rycina 6.1: Schemat procesu produkcji formaldehydu z wykorzystaniem procesu srebra (wysoka konwersja metanolu)	338
Rycina 6.2: Schemat przebiegu procesu produkcji formaldehydu z wykorzystaniem procesu tlenku metalu	340
Rycina 7.1: Schemat procesu produkcji glikolu etylenowego	364
Rycina 7.2: Schemat procesu produkcji tlenku etylenu	365
Rycina 7.3: Schemat blokowy instalacji EO i jej źródeł emisji	370
Rycina 7.4: Schemat blokowy instalacji EG i jej źródeł emisji	370
Rycina 8.1: Utlenianie kumenu do wodoronadtlenku kumenu	397
Rycina 8.2: Odszczepienie wodoronadtlenku kumenu do fenolu i acetonu	397
Rycina 8.3: Proces utleniania kumenu	398
Rycina 8.4: Proces produkcji fenolu: (1) gaz odlotowy do oczyszczenia (2) ścieki do oczyszczenia, (3) reszty	401
Rycina 8.5: Przykład konfiguracji odzyskiwania fenolu	419
Rycina 9.1: Schemat blokowy pokazujący etapy procesu wytwarzania etanoloamin drogą wodną	427
Rycina 9.2: Schemat blokowy pokazujący etapy procesu produkcji etanoloamin bezwodną drogą	428
Rycina 10.1: Szlaki MDI i TDI w odniesieniu do innych wielkotonażowych procesów chemicznych	445
Rycina 10.2: Schemat przebiegu procesu DNT	446
Rycina 10.3: Schemat blokowy procesu produkcyjnego TDI	451
Rycina 10.4: Schemat blokowy procesu produkcyjnego MDI	451
Rycina 11.1: Schemat blokowy procesu produkcyjnego VCM	492
Rycina 11.2: Schemat blokowy procesu bezpośredniego chlorowania w niskiej temperaturze	493
Rycina 11.3: Schemat blokowy procesu bezpośredniego chlorowania w wysokiej temperaturze	493
Rycina 11.4: Korelacja średnich stężeń PCDD/F i TSS po wstępnym oczyszczeniu ścieków (usuwanie ciał stałych)	504

Rycina 12.1: Redukcja AQ do AHQ	550
Rycina 12.2: Utlenianie AHQ do AQ i nadtlenu wodoru	550
Rycina 12.3: Reakcje uboczne podczas uwodornienia i utleniania	551
Rycina 12.4: Schemat blokowy procesu wytwarzania nadtlenu wodoru	556
Rycina 12.5: Profil emisji adsorbera VOC	568
Rycina 12.6: Długoterminowe emisje VOC (maksymalne średnie) na wylocie z jednostki adsorbera ...	571
Rycina 12.7: Krótkoterminowe emisje VOC na wylocie jednostki adsorbera	571

Wykaz tabel

Tabela 1.1: Prognoza rynku globalnego dla platform i delikatnych chemikaliów (1) za pomocą biologicznych ścieżek technologicznych	8
Tabela 2.1: Europejskie zakresy ścieków z gaszenia przed i po oczyszczeniu	43
Tabela 2.2: Europejskie zakresy ścieków z dna kolumny odpędowej przed i po oczyszczeniu	43
Tabela 2.3: Procesy jednostkowe stosowane w produkcji chemii organicznej	49
Tabela 2.4: Porównanie czynników halogenujących stosowanych do produkcji LVOC	51
Tabela 2.5: Emisje i techniki ograniczania emisji w instalacjach produkcyjnych LVOC w 2011 r	67
Tabela 2.6: Informacje dla każdej techniki	73
Tabela 2.7: Techniki redukcji emisji z utleniaczy termicznych	94
Tabela 2.8: Holistyczne podejście do gospodarki ściekami w zakładach chemicznych	98
Tabela 3.1: Producenci niższych olefin w UE (2015)	124
Tabela 3.2: Charakterystyka surowca i zawartość siarki (zestawienie danych zgłaszanych przez zakłady, reprezentujących średnie dla całego roku)	130
Tabela 3.3: Typowa wydajność produktów „jednokrotnego przejścia” (1) z pieca (%) dla różnych surowców.	133
Tabela 3.4: Emisje do powietrza z pieców do krakingu parowego	137
Tabela 3.5: Zastosowanie różnych rodzajów surowców w produkcji niższych olefin	139
Tabela 3.6: Wyciek amoniaku z SCR (z półgodzinnymi okresami uśredniania)	142
Tabela 3.7: Techniki zapobiegania i ograniczania koksu oraz liczba placówek, które zgłosiły stosowanie tych technik	143
Tabela 3.8: Emisja pyłu do powietrza w wyniku odkoksowania	144
Tabela 3.9: Wykorzystanie wodoru z urządzenia do krakowania	149
Tabela 3.10: Metan z krakingu	153
Tabela 3.11: Sposoby postępowania z olejami pirolitycznymi i benzyną pirolityczną	154
Tabela 3.12: Sposoby postępowania z osadami węglowymi	155
Tabela 3.13: Odsetek kominów pieców LO z ciągłym monitoringiem dla różnych Państw Członkowskich i kategorie całkowitej mocy cieplnej	163
Tabela 3.14: Monitorowanie NO X na kominach pojedynczych i współdzielonych	163
Tabela 3.15: Monitorowanie CO w kominach pojedynczych i współdzielonych	165
Tabela 3.16: Techniki stosowane przez operatorów LO do zarządzania lotnymi emisjami VOC	173
Tabela 4.1: Europejscy producenci związków aromatycznych.....	190
Tabela 4.2: Zanieczyszczenia gazowe podczas regeneracji katalizatora w selektywnym uwodornieniu.....	213
Tabela 4.3: Zużycie energii na tonę produktu	217
Tabela 4.4: Inne produkty z zakładów związków aromatycznych	218
Tabela 4.5: Zakresy zużycia gliny ze zgromadzonych danych	219
Tabela 5.1: Większość europejskich producentów etylobenzenu i styrenu	234
Tabela 5.2: Parametry strukturalne typowych zeolitów stosowanych do alkirowania benzenu	249
Tabela 5.3: Ogólne informacje o procesach stosowanych w zakładach monomerów etylobenzenu i styrenu (konfiguracje), które uczestniczyły w gromadzeniu danych	264
Tabela 5.4: Zużycie paliwa w przegrzewaczach pary	270
Tabela 5.5: Charakterystyka odpadów z różnych jednostek instalacji EB	275
Tabela 5.6: Połączone odpady z produkcji etylobenzenu i monomeru styrenu	276
Tabela 5.7: Odpady z różnych źródeł produkcji styrenu przez odwodnienie etylobenzenu.....	277
Tabela 5.8: Emisje i odpady z różnych etapów procesu (instalacja nr 2) po oczyszczeniu wstępnym i przed oczyszczalnią odpadów komunalnych	278
Tabela 5.9: Zużycie surowców w produkcji EB i SM	280
Tabela 5.10: Przegląd technik efektywnego gospodarowania zasobami w zakładach styrenu (odwodnienie etylobenzenu)	281
Tabela 5.11: Wytwarzanie i wykorzystanie smoły w zakładach wykorzystujących proces odwadniania etylobenzenu	285
Tabela 5.12: Unikanie smoły w destylacji	285
Tabela 6.1: Lokalizacja producentów formaldehydu w UE	334
Tabela 6.2: Typowe główne cechy różnych ścieżek technologicznych	342
Tabela 6.3: Skład gazu procesowego z przetwarzania srebra	342
Tabela 6.4: Emisje do powietrza z przetwarzania srebra (utleniacz termiczny)	343
Tabela 6.5: Emisje do powietrza z przetwarzania srebra (kotły i silniki gazowe)	343
Tabela 6.6: Skład gazu procesowego z procesu tlenku metalu	344
Tabela 6.7: Emisje do powietrza z procesu tlenku metalu (utleniacz katalityczny)	344
Tabela 6.8: Emisje do powietrza - metody monitorowania i częstotliwości	345
Tabela 6.9: Emisje VOC ze składowania i postępowania z formaldehydem	346
Tabela 6.10: Zależność między wydajnością, eksportem pary i zużyciem energii elektrycznej	347
Tabela 6.11: Odpady wytwarzane w holenderskich i niemieckich zakładach formaldehydu	348

Tabela 7.1: Europejscy producenci tlenku etylenu i glikolu etylenowego	361
Tabela 7.2: Specyficzne emisje do powietrza z produkcji EO	371
Tabela 7.3: Specyficzne emisje do powietrza z procesów EO	372
Tabela 7.4: Jednostkowe emisje do powietrza wynikające z emisji CO ₂	372
Tabela 7.5: Metody monitorowania emisji do powietrza	373
Tabela 7.6: Zużycie surowców w procesach tlenku etylenu	375
Tabela 8.1: Europejscy producenci fenolu	395
Tabela 8.2: Stężenie nadtlenu organicznego w ściekach z utleniania kumenu	406
Tabela 8.3: Zbiorowy skład odpadów przed końcowym oczyszczeniem ścieków	407
Tabela 8.4: Parametry wpływające na wykorzystanie surowca	408
Tabela 8.5: Zużycie energii w instalacjach fenolowych	410
Tabela 8.6: Emisje z sekcji utleniania w instalacji fenolowej po obróbce	413
Tabela 8.7: Techniki zmniejszania zużycia energii w instalacjach fenolowych	421
Tabela 9.1: Europejscy producenci etanoloamin	425
Tabela 10.1: Europejscy producenci TDI i MDI (marzec 2014)	443
Tabela 10.2: Emisje z uwodornienia do powietrza po skrubingu	452
Tabela 10.3: ELV do wspólnego oczyszczania gazów odlotowych (mg/Nm ³)	454
Tabela 10.4: Badanie gazów odlotowych MDI/TDI: Informacje techniczne	456
Tabela 10.5: Badanie gazów odlotowych MDI/TDI: Średnia emisja (mg/Nm ³ , 11 % obj. O ₂) z utleniaczy	456
Tabela 10.6: Badanie gazów odlotowych MDI/TDI: Średnia emisja (mg/Nm ³) z skrubierów	457
Tabela 10.7: Badanie gazów odlotowych MDI/TDI: Częstotliwość monitorowania utleniaczy	457
Tabela 10.8: Badanie gazów odlotowych MDI/TDI: Częstotliwość monitorowania skrubierów	458
Tabela 10.9: Emisje TCM w 2013 r. z zakładów E-PRTR z produkcją TDI/MDI	458
Tabela 10.10: Emisje do wody z miejsca produkcji TDI	461
Tabela 10.11: Zastosowania zakładu MDI	462
Tabela 10.12: Strumienie MDI przetwarzane we wspólnej spalarni	463
Tabela 10.13: Emisje z produkcji MDI po skojarzonej obróbce (RTO i skrubier żrący)	470
Tabela 10.14: Ścieki z produkcji DNT - wydajność utleniania chemicznego	477
Tabela 11.1: Europejscy producenci dwuchloru etylenu i monomeru chlorku winylu	489
Tabela 11.2: Średnia emisja do powietrza z urządzeń do krakowania EDC	499
Tabela 11.3: Częstotliwość monitorowania	500
Tabela 11.4: Wartości emisji z połączonej obróbki końcowej	501
Tabela 11.5: Monitorowanie częstotliwości na urządzeniu końcowym	502
Tabela 11.6: Metody analityczne	502
Tabela 11.7: Szacowane lotne emisje EDC i VCM	503
Tabela 11.8: Skład po urządzeniu do odpędzania	504
Tabela 11.9: Skład po obróbce wstępnej	504
Tabela 11.10: Skład po końcowym oczyszczeniu biologicznym (średnie roczne)	505
Tabela 11.11: Częstotliwość monitorowania - rozkład zakładów według kategorii monitorowania	505
Tabela 11.12: Zastosowania instalacji VCM (z oksychlorowaniem powietrznym)	506
Tabela 11.13: Zużycie energii w instalacji VCM	507
Tabela 11.14: Techniki stosowane w instalacjach bezpośredniego chlorowania w celu zmniejszenia obciążenia strumieni gazów odlotowych	512
Tabela 11.15: Techniki stosowane w instalacjach do tlenochloracji w celu zmniejszenia ładunku w strumieniach gazów odlotowych	512
Tabela 11.16: Średnia emisja (mg/Nm ³ , suchy, 3% O ₂) z pieców do krakowania EDC w UE	514
Tabela 11.17: Dystrybucja emisji CO z urządzenia do krakowania EDC	515
Tabela 11.18: Techniki stosowane w urządzeniu do obróbki z wykorzystaniem wspólnej wentylacji	520
Tabela 11.19: Emisje z obróbki końcowej Chlorek etylenu/chlorek winylu – Całkowite LZO i parametry spalania	521
Tabela 11.20: Emisje z obróbki końcowej Chlorek etylenu/chlorek winylu - zanieczyszczenia z procesu	522
Tabela 11.21: Dystrybucja emisji HCl ze spalarni Chlorek etylenu/chlorek winylu	523
Tabela 11.22: Zawartość EDC i VCM w odpadach po końcowym oczyszczeniu	526
Tabela 11.23: Zawartość zanieczyszczeń po końcowym oczyszczeniu biologicznym	527
Tabela 11.24: Zawartość zanieczyszczeń w odpływie ze kolumny odpędowej Chlorek etylenu/chlorek winylu	529
Tabela 11.25: Porównanie systemów oksychlorowania ze złożem fluidalnym i ze złożem stałym	533
Tabela 11.26: Średnia zawartość zanieczyszczeń w ściekach z Chlorek etylenu/chlorek winylu po obróbce wstępnej	536
Tabela 11.27: Zawartość zanieczyszczeń w odpadach Chlorek etylenu/chlorek winylu po oczyszczeniu wstępnym – zakresy średnich rocznych	536
Tabela 12.1: Europejscy producenci nadtlenu wodoru	548
Tabela 12.2: Emisje VOC z uwodornienia	557
Tabela 12.3: Ścieki z procesu nadtlenu wodoru (1	559
Tabela 12.4: Wkład instalacji nadtlenu wodoru	561
Tabela 12.5: Dane dotyczące energii z gromadzenia danych (2012)	562
Tabela 12.6: Odpady/pozostałości powstające w instalacjach nadtlenu wodoru	564
Tabela 12.7: Emisje VOC do powietrza z instalacji tlenowych za sekcją utleniania	567
Tabela 12.8: Emisje VOC do powietrza z jednostki adsorbera za sekcją utleniania	570

Tabela 13.1: BAT-AEL dla emisji do powietrza NO _x i NH ₃ z pieca do krakowania niższych olefin	598
Tabela 13.2: BAT-AEL dla emisji Całkowite LZO i formaldehydu do powietrza z produkcji formaldehydu	607
Tabela 13.3: BAT-AEL dla emisji związków organicznych do powietrza z desorpcji CO ₂ z medium płuczącego stosowanego w instalacji EO	610
Tabela 13.4: BAT-AEPL dla emisji Całkowite LZO i benzenu do powietrza z produkcji fenolu	612
Tabela 13.5: BAT-AEPL dla organicznych nadtlenków na wylocie jednostki rozkładu nadtlenków.....	613
Tabela 13.6: BAT-AEL dla emisji Całkowite LZO, tetrachlorometanu, Cl ₂ , HCl i PCDD/F do powietrza z procesu TDI/MDI	617
Tabela 13.7: BAT-AEPL do odprowadzenia z instalacji DNT na wylocie z jednostki obróbki wstępnej w celu dalszego oczyszczania ścieków	619
Tabela 13.8: BAT-AEPL dla zrzutu z zakładu TDA do oczyszczania ścieków	619
Tabela 13.9: BAT-AEPL dla zrzutu do oczyszczalni ścieków z instalacji TDI lub MDI.....	619
Tabela 13.10: BAT-AEL dla emisji do powietrza NO _x i NH ₃ z pieca do krakowania EDC	621
Tabela 13.11: BAT-AEL dla emisji Całkowite LZO, sumy EDC i VCM, Cl ₂ , HCl i PCDD/F do powietrza z produkcji Chlorek etylenu/chlorek winylu	622
Tabela 13.12: BAT-AEPL dla chlorowanych węglowodorów w ściekach na wylocie urządzenia do usuwania ścieków	624
Tabela 13.13: BAT-AEPL dla emisji do wody z produkcji EDC poprzez oksychlorowanie na wyjściu z obróbki wstępnej w celu usunięcia ciał stałych w zakładach z zastosowaniem złoża fluidalnego	625
Tabela 13.14: BAT-AEL dla emisji bezpośrednich miedzi, EDC i PCDD/F do jednolitej części wód z produkcji EDC	625
Tabela 13.15: BAT-AEL dla emisji Całkowite LZO do powietrza z jednostki utleniającej	627
Tabela 14.1: Najważniejsze etapy przeglądu dokumentu BREF dotyczącego produkcji wielkotonażowych organicznych substancji chemicznych	633
Tabela 14.2: Zdania odrębne	634

ZAKRES

Dokument BREF w odniesieniu do produkcji wielkotonażowych związków organicznych obejmuje produkcję następujących organicznych substancji chemicznych, jak określono w pkt 4.1 Załącznika I do Dyrektywy 2010/75/UE:

- a. węglowodory proste (łańcuchowe lub pierścieniowe, nasycone lub nienasycone, alifatyczne lub aromatyczne);
- b. węglowodory zawierające tlen, takie jak alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry i mieszaniny estrów, octany, etery, nadtlenki i żywice epoksydowe;
- c. węglowodory zawierające siarkę;
- d. węglowodory zawierające azot, takie jak aminy, amidy, związki azotawe, nitrozwiązki lub azotany, nityle, cyjaniany, izocyjaniany;
- e. węglowodory zawierające fosfor;
- f. węglowodory halogenowe;
- g. związki metaloorganiczne;
- k. środki powierzchniowo czynne i surfaktanty.

Niniejszy dokument BREF obejmuje również produkcję nadtlenku wodoru, jak określono w pkt 4.2 lit. e) załącznika I do dyrektywy 2010/75/UE.

Niniejszy dokument BREF obejmuje spalanie paliw w piecach/ogrzewnicach procesowych, w których jest ono częścią wyżej wymienionych działań.

Niniejszy dokument BREF obejmuje produkcję wyżej wymienionych substancji chemicznych w procesach ciągłych, w których całkowite zdolności produkcyjne tych substancji chemicznych przekraczają 20 kt/rok.

Niniejszy dokument BREF nie dotyczy następujących kwestii:

- spalanie paliw innych niż w piecach technologicznych/grzejnikach lub utleniaczach termicznych/katalitycznych; może to być objęte dokumentem BREF dla dużych obiektów spalania energetycznego (LCP);
- spalanie odpadów; może być ono objęte dokumentem BREF dotyczącym spalania odpadów (WI);
- produkcja etanolu odbywająca się w instalacji objętej opisem działalności w sekcji 6.4 lit. b) ppkt (ii) załącznika I do dyrektywy 2010/75/UE lub jako działalność bezpośrednio związana z taką instalacją; może być ona objęta dokumentem BREF dla przemysłu spożywczego, napojów i mleka (FDM).

Zakres niniejszego dokumentu nie obejmuje kwestii, które dotyczą wyłącznie bezpieczeństwa w miejscu pracy lub bezpieczeństwa produktów, ponieważ kwestie te nie są objęte dyrektywą. Są one omawiane tylko wtedy, gdy dotyczą kwestii objętych zakresem dyrektywy.

Zakres tego dokumentu jest bardzo szeroki, jeśli chodzi o liczbę i różnice w poszczególnych procesach produkcyjnych; dlatego też niniejszy dokument BREF zawiera mieszankę ogólnych i szczegółowych informacji, które są przedstawione na trzech głównych poziomach:

- Ogólne zasady dotyczące systemów zarządzania, procesów jednostkowych, operacji jednostkowych i infrastruktury, które obowiązują dla wszystkich procesów produkcyjnych LVOC.
- Ogólne grupy produktów, które łączy wspólna chemia lub techniki produkcji. Dla każdej z tych grup istnieje opis kluczowych procesów, ich zagadnień środowiskowych oraz odpowiednich technik zapobiegania/kontroli zanieczyszczeń.
- Konkretnie informacje na temat szeregu wybranych „procesów ilustracyjnych”. Te ilustracyjne procesy zostały wybrane zgodnie z dwoma głównymi kryteriami. Po pierwsze, że proces ten ma duże znaczenie przemysłowe w sektorze LVOC pod względem liczby zakładów, rozkładu między państwami członkowskimi i całkowitej zdolności produkcyjnej w Europie. Po drugie, oczekiwano, że proces ten będzie miał potencjał w zakresie ochrony środowiska, a wymiana informacji będzie szczególnie cenna dla operatorów i organów regulacyjnych.

Inne dokumenty BREF, które uzupełniają działania objęte tym dokumentem, obejmują:

- Wspólne systemy oczyszczania ścieków i gazów odlotowych w sektorze chemicznym (CWW);
- Wspólne oczyszczanie gazów odlotowych w sektorze chemicznym (WGC) [jeszcze nie sformułowane].

Inne dokumenty referencyjne, które są istotne dla sektora objętego niniejszym dokumentem, są następujące:

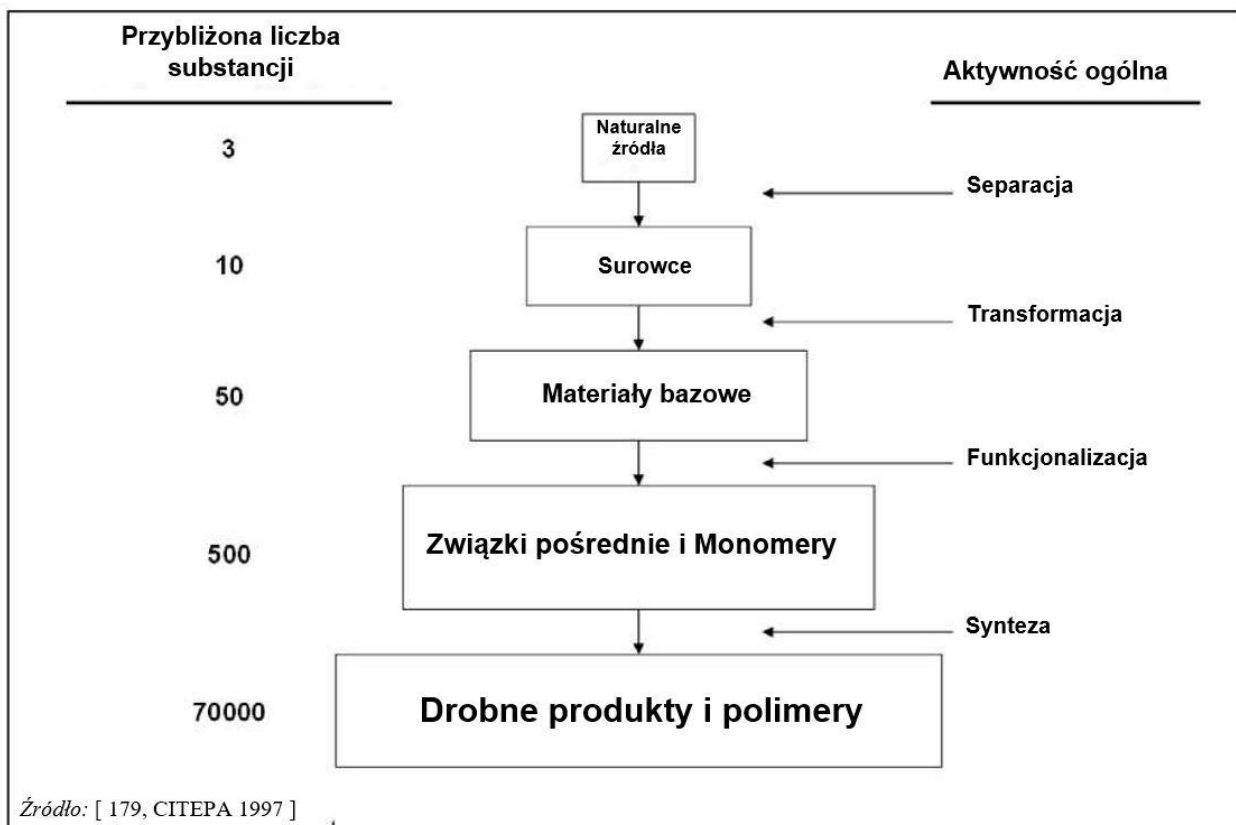
- Gospodarka i skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy ośrodkami (ECM).
- Emisje pochodzące z magazynowania (EFS);
- Efektywność energetyczna (ENE);
- Przemysłowe systemy chłodzenia (ICS);
- Duże obiekty spalania energetycznego (LCP);
- Rafinacja ropy naftowej i gazu ziemnego (REF);
- Monitorowanie emisji z instalacji IED do powietrza i wody (ROM);
- Spalanie odpadów (WI);
- Utylizacja odpadów (WT).

1 INFORMACJE OGÓLNE

1.1 LVOC jako część przemysłu chemicznego

Niniejszy rozdział zawiera ogólne informacje na temat przemysłu LVOC pod względem jego integracji z procesami chemicznymi na wcześniejszych i późniejszych etapach łańcucha produkcyjnego, makroekonomii oraz niektórych głównych czynników wpływających na ten sektor.

Przemysłowa chemia organiczna charakteryzuje się wytwarzaniem ogromnej ilości związków w sposób stopniowy z kilku naturalnych źródeł węgla. Tę piramidę produkcyjną przedstawiono schematycznie na Rycinie 1.1 z wykorzystaniem typowej nomenklatury przemysłu chemicznego.



Rycina 1.1: Struktura chemii organicznej w przemyśle

Wstępne etapy rozdzielania przeprowadzane są w rafineriach, w których wykorzystuje się kilka **naturalnych źródeł** węgla (ropa naftowa, gaz ziemny i węgiel) do produkcji ograniczonej liczby wysokonakładowych **surowców** dla przemysłu chemicznego (np. benzyny ciężkiej). Obecnie około 95 % produktów ekologicznych pochodzi z ropy naftowej i gazu. Pozostała część pochodzi albo z węgla, który jest źródłem malejącym, albo z odnawialnej biomasy, która jest źródłem rosnącym.

Rafinerie eksportują te surowce do zakładów petrochemicznych, gdzie są one przetwarzane w wyniku złożonego połączenia operacji fizycznych i chemicznych na różne **materiały podstawowe** (np. etylen, olefiny C3-C4, substancje aromatyczne BTX, gaz do syntezy i acetylen).

Materiały bazowe poddawane są dalszym sekwencjom przetwarzania, które wprowadzają grupy funkcyjne do produkcji jeszcze większej ilości **półproduktów i monomerów** (np. alkoholi, aldehydów, ketonów, kwasów, nitryli, amin, chlorowanych związków organicznych).

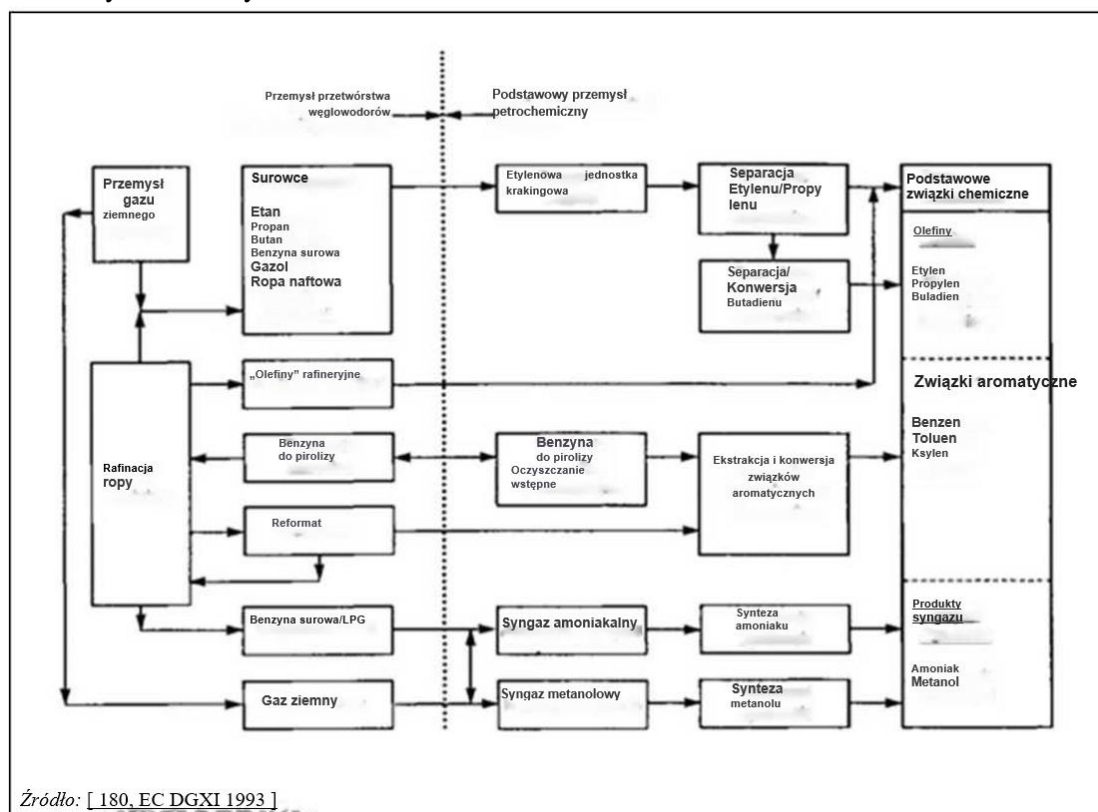
Półprodukty i monomery są przetwarzane na wiele różnych **drobnych produktów i polimerów** o wysokiej funkcjonalności i wysokiej wartości handlowej (np. rozpuszczalniki, detergenty, tworzywa sztuczne, barwniki i farmaceutyki).

Można zasadniczo uznać, że dokument BREF dotyczący emisji lotnych związków organicznych (LVOC) obejmuje trzy środkowe poziomy procesowe piramidy przedstawione na Rycinie 1.1, tj. przyjmowanie surowców do produkcji materiałów podstawowych, półproduktów i monomerów. Są one również znane jako chemikalia „surowcowe” lub „luzem”.

Zakłady LVOC mają następujące cechy ogólne:

- często działają one na dużych obiektach, gdzie synergia pomiędzy różnymi procesami pozwalają na integrację systemów użyteczności publicznej, magazynowania i/lub redukcji emisji;
- wytwarzają one ograniczoną gamę produktów w dużych ilościach;
- zazwyczaj pracują one z rzadkimi wyłączeniami i rozruchami;
- są one zazwyczaj wysoce zautomatyzowane, wymagające jedynie ograniczonej interwencji manualnej;
- ze względu na ich dużą przepustowość i ciągłą pracę nie są łatwo przystosowywalne do zmian procesów i produktów

W praktyce określenie zakresu LVOC jest często bardziej złożone niż sugeruje to Rycina 1.1. Obszar międzyfazowy poprzedzający rafinację jest niewyraźny, ponieważ oba sektory często zajmują to samo miejsce i mają pewne wspólne produkty (np. olefiny i związki aromatyczne). Ogólne rozróżnienie polega jednak na tym, że rafinerie produkują frakcje (składające się z grup węglowodorów), które są wykorzystywane przede wszystkim jako paliwa (lub modyfikatory paliw), podczas gdy przemysł petrochemiczny produkuje określone węglowodory do wykorzystania jako podstawowe elementy składowe w szerszym przemyśle chemicznym. Procesy separacji rafinerii są objęte dokumentem REF BREF. Obszar międzyfazowy jest przedstawiony schematycznie na Rycinie 1.2.

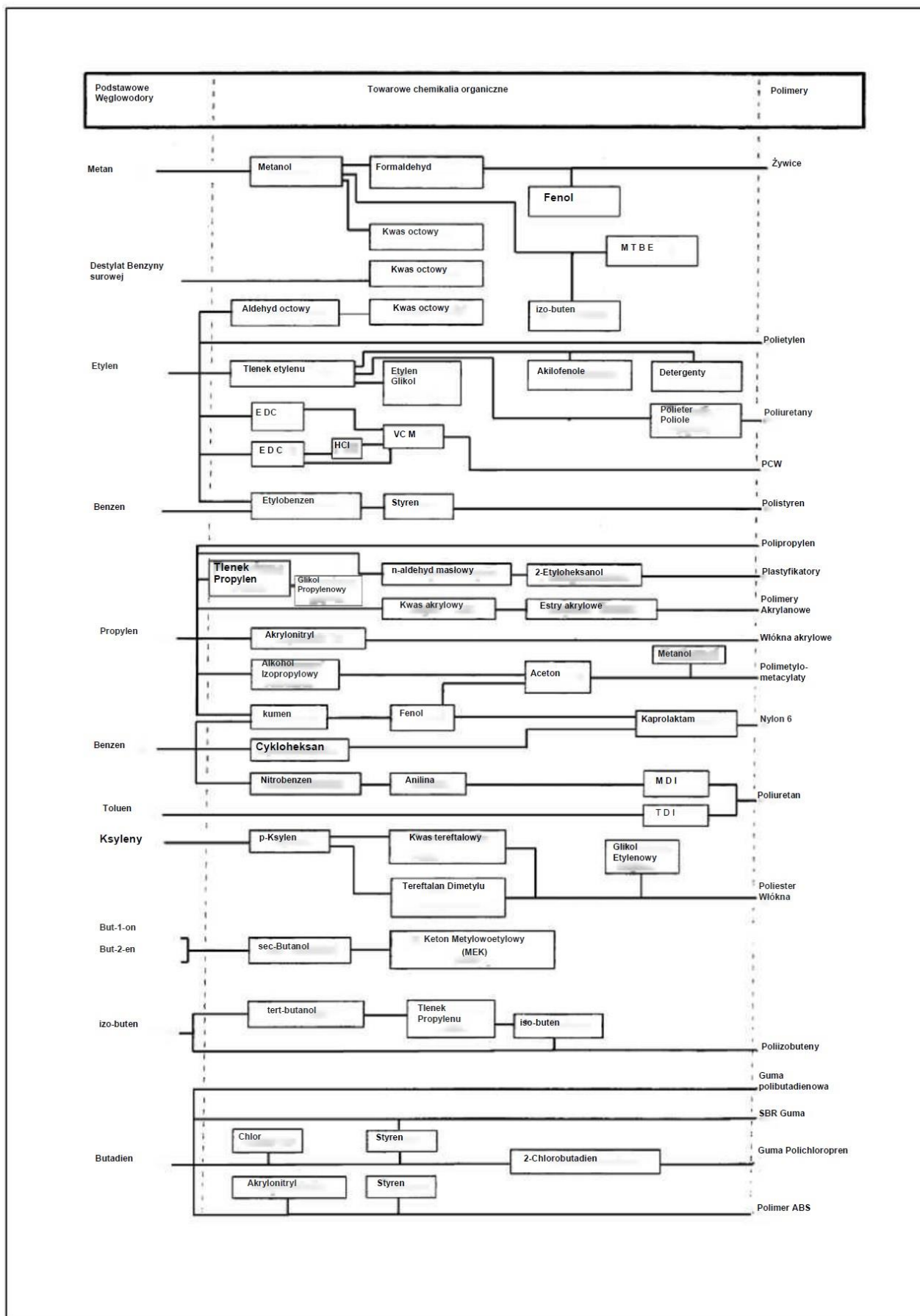


Źródło: [180. EC DGXI 1993]

Rycina 1.2: Połączenie między przemysłem petrochemicznym i węglowodorowym

Na dalszym etapie produkcji LVOC istnieje integralny związek z resztą przemysłu chemicznego i ponownie trudno jest ustalić ostateczne granice. Wymiana informacji w ramach dyrektywy IED na potrzeby przeglądu dokumentu BREF LVOC koncentrowała się na stosunkowo niewielkiej liczbie substancji chemicznych, z których pozostała część ma zostać włączona do dokumentu BREF WGC lub odrębnych dokumentów BREF opracowanych w ciągu najbliższych kilku lat w ramach strategii dotyczącej chemicznych dokumentów BREF.

Rycina 1.3 ilustruje złożoność przemysłu poprzez pokazanie zakresu produktów, które powstają z podstawowych surowców węglowodorowych. Wiele z tych produktów jest półproduktami dla pozostałej części przemysłu chemicznego i ma ograniczone zastosowanie we własnym zakresie.



Rycina 1.3: Ścieżki w przemyśle chemii organicznej

Produkcja LVOC odbywa się zazwyczaj w dużych, wysoce zintegrowanych zakładach chemicznych. Integracja jednostek produkcyjnych może przynieść znaczące korzyści ekonomiczne i środowiskowe, np:

- wysoki stopień elastyczności procesu, który umożliwia dostosowanie systemów operacyjnych do produkcji chemikaliów w najbardziej efektywny sposób;
- zużycie energii może być zoptymalizowane poprzez bilansowanie źródeł energii i zlewów;
- produkty uboczne mogą być wykorzystywane jako materiał wsadowy w innych zakładach (np. urządzeń do krakingu, pieców, reaktorów), co wyklucza konieczność ich usuwania, lub mogą być wykorzystywane jako paliwo;
- istnieją korzyści skali w przetwarzaniu strumieni odpadów;
- zmniejsza się utrata półproduktów podczas transportu.

Jednakże, w zależności od problemu, w zintegrowanych zakładach produkcyjnych może być trudniej ocenić i porównać niektóre aspekty efektywności środowiskowej poszczególnych zakładów wytwarzających LVOC.

1.2 TRENDY EKONOMICZNE W LVOC

Ekonomika sektora

Produkcja LVOC ma istotne znaczenie gospodarcze w Europie. Choć w Europie produkuje się dużą liczbę chemikaliów, to w danych liczbowych dotyczących produkcji dominuje stosunkowo niewielka liczba chemikaliów wytwarzanych przez duże przedsiębiorstwa.

Niemcy są największym producentem w Europie, ale w Holandii, Francji, Wielkiej Brytanii, Włoszech, Hiszpanii i Belgii istnieją również dobrze ugruntowane branże LVOC. Produkcja w innych państwach członkowskich jest znacznie niższa.

Trudno jest przedstawić konkretne dane ekonomiczne dla całego przemysłu LVOC, ponieważ nie istnieje bezwzględna definicja sektora i istnieją znaczne różnice w kontekście biznesowym w odniesieniu do różnych procesów produkcyjnych.

Globalna pozycja

Ogólnie rzecz biorąc, Unia Europejska jest trzecim co do wielkości producentem produktów chemicznych na świecie i odpowiada za prawie jedną szóstą szacowanej produkcji światowej w 2015 r.

Pod względem finansowym europejski przemysł chemiczny w 2015 r. miał obroty w wysokości 615 mld EUR, z czego 519 mld EUR pochodziło z krajów UE. Przekracza to obroty równoważnych branż w strefie NAFTA (583 mld EUR) i Japonii (136 mld EUR), ale nadal pozostaje w tyle za Chinami (1 409 mld EUR). Udział w rynku chemikaliów w UE zmniejszył się o połowę w ciągu 20 lat, z 32 % w 1995 r. do 15 % w 2015 r. Rynek chemiczny UE jest zdominowany przez produkcję podstawowych organicznych substancji chemicznych, a ich obroty są około czterokrotnie wyższe od obrotów generowanych przez produkcję podstawowych chemikaliów nieorganicznych. Poza Chinami (w przypadku których znajduje się w równowadze) i Japonią (w przypadku której występuje niewielki deficyt), UE ma nadwyżkę z każdym z głównych regionów handlowych – NAFTA, Azją, Ameryką Łacińską, Afryką, resztą Europy i Afryki. W 2015 r. nadwyżka w handlu chemikaliami w UE osiągnęła prawie 44,8 mld EUR, z czego 92 % stanowiły chemikalia specjalistyczne i konsumpcyjne [178, CEFIC 2016].

Konkurencja

Podstawowe produkty petrochemiczne są zazwyczaj sprzedawane na podstawie specyfikacji chemicznych, a nie na podstawie nazwy marki lub wydajności w użyciu.

W każdym regionie różni producenci mają różne koszty produkcji ze względu na różnice w skali, zakładzie przetwórczym, źródle i rodzaju surowca oraz kosztach energii. Istnieje niewiele możliwości zróżnicowania produktów, dlatego też szczególnie ważne są korzyści skali. Podobnie jak inne towary, podstawowa działalność petrochemiczna charakteryzuje się zatem konkurencją cenową, w której bardzo dużą rolę odgrywają koszty produkcji. Rynek chemikaliów luzem jest bardzo konkurencyjny, a udział w rynku jest często rozpatrywany w kategoriach globalnych.

Integracja

Integracja procesów jest istotnym czynnikiem w ekonomice podstawowego przemysłu chemicznego. Integracja odbywa się zarówno na etapie poprzedzającym (wiele procesów jest związanych z rafinacją), jak i dalszym (wiele produktów LVOC jest półproduktami dla powiązanych procesów produkcyjnych). Integracja ta może poprawić pozycję konkurencyjną firm, ale komplikuje wszelkie porównania kosztów pomiędzy instalacjami. Cena LVOC jest silnie uzależniona od statusu ekonomicznego dalszych użytkowników i ich popytu, a podwyżki cen są na ogół trudne do przeniesienia na nabywców.

Rentowność

Rentowność europejskiego przemysłu LVOC jest tradycyjnie bardzo pierścieniowa. Ten pierścieniowy charakter do pewnego stopnia odzwierciedla normalne cykle popytu komercyjnego. Cykl ten jest jednak podkreślany przez wysokie koszty inwestycji kapitałowych związanych z instalacją nowych technologii, a operatorzy mają tendencję do inwestowania w dodatkowe moce tylko wtedy, gdy ich przepływy pieniężne są dobre.

Projekty mające na celu zwiększenie zdolności produkcyjnych mają długi czas realizacji, a kiedy zostają uruchomione, mogą spowodować nadwyżkę zdolności produkcyjnych, która tymczasowo obniża marżę.

W rezultacie redukcja kosztów produkcji ma tendencję wzrostową, a wiele instalacji jest stosunkowo starych.

Przemysł LVOC jest również bardzo energochłonny i dlatego jego rentowność jest silnie powiązana z cenami ropy naftowej. Im dalej w dół procesu znajduje się proces od podstawowych węglowodorów, tym bardziej łagodzone są skutki zmienności cen ropy naftowej.

Trendy

W 10-letnim okresie od 2005 r. do 2015 r. średnia stopa wzrostu przemysłu chemicznego wynosiła 0,3 %, czyli była nieco niższa niż średnia stopa wzrostu dla całego przemysłu wytwórczego wynosząca 0,4 %. Na te niskie stopy wzrostu wpływ miały przede wszystkim dramatyczne spadki poziomu produkcji chemicznej podczas pogorszenia koniunktury gospodarczej w 2009 r. w następstwie światowego kryzysu finansowego z 2008 r.

Przemysł chemiczny UE został głęboko dotknięty skutkami ubocznymi kryzysu gospodarczego i finansowego, ale podąża za tendencją do ożywienia gospodarczego, które ma miejsce od 2010 roku. W 2010 r. sektor chemiczny UE odnotował silny wzrost o 10,2 % w porównaniu z rokiem 2009. Nie odnotowano jednak ogólnego wzrostu w latach 2011-2015 [178, CEFIC 2016].

Zatrudnienie w przemyśle chemicznym UE stale spadało z 1,29 mln w 2005 r. do 1,17 mln w 2010 r. Od 2010 r. zatrudnienie utrzymuje się na stałym poziomie i wynosi 1,16 mln w 2015 r. [178, CEFIC 2016].

Biologiczne szlaki technologiczne LVOC

Biologiczne chemikalia organiczne są coraz częściej produkowane na skalę przemysłową. Surowce pochodzenia biologicznego stanowią 5 % przemysłu chemicznego UE.

Polityka przemysłowa i cła przywózowe mają duży wpływ na ceny surowców pochodzenia biologicznego. Niektóre z nich są w dużym stopniu uzależnione od dotacji wewnętrznych lub są dotknięte przez konkurentów, którzy otrzymują wysokie dotacje od innych krajów spoza UE. Podobnie jak w przypadku paliw pochodzenia biologicznego, niektóre elektrownie zostały zamknięte w UE z powodu niestabilności rynku. Korzyści dla środowiska wynikające z tych procesów jednostkowych często obejmują mniejszą emisję CO₂ przy uwzględnieniu fotosyntezy surowców pochodzenia roślinnego.

Tabela 1.1: Prognoza rynku globalnego dla platform i delikatnych chemikaliów (1) za pomocą biologicznych ścieżek technologicznych

Kategoria produktów	Produkty	Wielkość rynku „Bio” 2010 (2)	Prognozowana wielkość rynku „Bio” 2020 (2)
Kwas bursztynowy	Polimery, substancja	2 500	>> 1 000 000
1,4 Butanodiol	Poliestry, poliuretany	< 100	> 200 000
1,3 Propanodiol	Poliestry	45 000 (3)	1 400 000
Epichlorohydryna	Żywice epoksydowe	10 000	300 000
Kwas akrylowy	Poliakrylany	Ilości pilotażowe	450 000
Izopren	Elastomery	Ilości pilotażowe	50 000
Etanol	Substancje chemiczne	n/d	430 000
Kwas mlekowy	Kwas monomeryczny	280 000	500 000
	Kwas polimlekowy (PLA)	140 000	1 200 000
Sorbitol	Surfaktanty, polietery, izosorbidy	140 000 (3)	300 000
	Inne	1 100 000	1 340 000

(1) Liczby od Novamont Spa, Valbiom NNFCC, Roquette Frères S.A.
(2) W tonach.
(3) Głównie poza Europą.
Źródło: Busch & Wittmeyer, Current market situation 2010 and market forecast 2020, na podstawie: [209, Nita i wsp. 2013]

2 OGÓLNE PROCESY PRODUKCYJNE LVOC

Podstawową działalnością w chemicznym procesie produkcji jest przetwarzanie surowców na pożądane **produkty chemiczne** z wykorzystaniem niezbędnych reakcji chemicznych (**procesy jednostkowe**) i zmian fizycznych (**operacje jednostkowe**). Zazwyczaj obejmuje to pięć etapów opisanych poniżej:

1. Dostawa i przygotowanie surowców. Przyjmowanie i przechowywanie surowców i odczynników pomocniczych oraz ładowanie ich do reaktorów.
2. Synteza. Rdzeń każdego procesu, w którym surowce są przetwarzane na surowy produkt za pomocą reakcji chemicznej („procesy jednostkowe”), często z pomocą katalizatora.
3. Oddzielenie i rafinacja produktu. Stosując „operacje jednostkowe”, produkt jest oddzielany od innych składników reakcji (np. nieprzereagowanego wsadu, produktów ubocznych, rozpuszczalników i katalizatorów) i oczyszczany z zanieczyszczeń zgodnie z niezbędną specyfikacją.
4. Obsługa i przechowywanie produktów. Składowanie, pakowanie i wywóz produktu.
5. Ograniczenie emisji. Zbieranie, ponowne wykorzystywanie, przetwarzanie i usuwanie niepożądanych cieczy, gazów i ciał stałych w odniesieniu do tych zanieczyszczeń, które nie zostały uwzględnione w środkach zintegrowanych z procesem.

Operatorzy dążą do tego, aby etapy procesu były realizowane skutecznie i efektywnie, tak aby zmaksymalizować zyski, a jednocześnie nie szkodzić środowisku naturalnemu ani zdrowiu i bezpieczeństwu pracowników.

Cele te są osiąmane poprzez wykorzystanie wielu uzupełniających się obiektów i działań, a mianowicie:

- kompleksową infrastrukturę łączącą urządzenia (np. urządzenia chłodnicze, próżniowe, bezpieczeństwa);
- system energetyczny wytwarzający parę wodną lub energię elektryczną do wykorzystania w procesie oraz urządzenia chłodzące (w razie potrzeby);
- system zarządzania, który zapewnia działanie procesu we wszystkich scenariuszach.

Ponieważ niniejszy dokument BREF nie zawiera wyczerpującego opisu wszystkich procesów LVOC, ważne jest, aby zrozumieć ogólne zasady procesów jednostkowych, działalności jednostki, infrastruktury obiektu, zarządzania energią i systemów zarządzania. Ten „zestaw podstawowych narzędzi” umożliwi następnie podstawowe zrozumienie każdego procesu produkcji LVOC, jego potencjalnego wpływu na środowisko oraz odpowiednich technik zapobiegania i kontroli emisji. Poniższe sekcje opisują zatem, w sposób ogólny, główne cechy tych podstaw stosowanych w produkcji LVOC.

2.1 Produkty chemiczne w produkcji LVOC

Duża różnorodność produktów chemicznych jest objęta terminem LVOC. Szczegółowa wymiana informacji została ograniczona do tych substancji chemicznych wytwarzanych w procesach ilustracyjnych opisanych w Rozdziałach 3-12. W odniesieniu do pozostałych produktów chemicznych w niniejszym rozdziale zamieszczono szereg bardzo krótkich („miniatur”) opisów najbardziej istotnych w każdej z gałęzi sektora LVOC. Większość z tych miniatury opisów została skopiowana z poprzedniej wersji dokumentu BREF LVOC, który został opublikowany w 2003 r., bez zmian i aktualizacji. Nowe miniaturki zostały napisane dla akrylonitrylu (na podstawie rozdziału ilustrującego w BREF LVOC z 2003 r.), bioetanolu, cyjanowodoru i tlenu propylenu.

Opisy te zostały przygotowane tam, gdzie proces zastosowany do produkcji substancji chemicznej ma znaczenie handlowe lub środowiskowe oraz gdzie informacje były łatwo dostępne. Większość opisanych procesów ma europejskie zdolności produkcyjne przekraczające 20 kt/r, ale włączenie (lub wyłączenie) danego opisu procesu nie powinno być postrzegane jako interpretacja prawna terminu LVOC.

Opisy zostały ograniczone do krótkiego zarysu produktów chemicznych, wszelkich znaczących emisji pochodzących z ich procesu produkcji oraz szczególnych technik zapobiegania zanieczyszczeniom lub ich kontroli. Ponieważ opisy te mają na celu przedstawienie wstępnego przeglądu produktów i procesów, niekoniecznie opisują one wszystkie ścieżki produkcji. Opisy te stanowią zatem punkt wyjścia przy ustalaniu BAT i potrzebne będą dodatkowe informacje, zgodnie z art. 14 ust. 5 i art. 14 ust. 6 dyrektywy IED.

Produkty chemiczne opisane w kolejnej sekcji są pogrupowane według kategorii w sekcji 4.1 załącznika I do dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych (dyrektywa IED) w porządku od 4.1 lit. a) do 4.1 lit. g). Produkty, które należą do więcej niż jednej kategorii, są wymienione w najwyższej kategorii. Dlatego produkt wymieniony w późniejszej sekcji może również należeć do poprzednich sekcji; np. związki chlorowców wymienione w sekcji 2.1.6 mogą również zawierać azot lub tlen, ale produkty wymienione w sekcji 2.1.2 (węglowodory zawierające tlen) nie będą zawierać żadnych innych pierwiastków (poza C, H i O). Nie oznacza to, że w procesie wytwarzania produktu określonego w sekcji 2.1.2 nie może występować inny rodzaj związku (np. węglowodory zawierające azot lub halogenowe).

2.1.1 Węglowodory proste

Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (IED) (sekcja 4.1 lit. a) załącznika I) definiuje tę podgrupę jako węglowodory proste (łańcuchowe lub pierścieniowe, nasycone lub nienasycone, alifatyczne lub aromatyczne). Procesy produkcji następujących węglowodorów zostały opisane w kolejnych przykładowych rozdziałach niniejszego dokumentu.

2.1.1.1 Niższe olefiny

Grupa ta obejmuje szereg nienasyconych węglowodorów, głównie etylenu, propylenu, butylenów i butadienów. Są one ważnymi elementami składowymi do produkcji szeregu produktów opartych na chemii organicznej, w tym tworzyw sztucznych, polimerów i włókien sztucznych. Krawing parowy jest obecnie najczęściej stosowaną technologią produkcji niższych olefin, która została opisana w Rozdziale 3 niniejszego dokumentu.

2.1.1.2 Związki aromatyczne

Zakłady związków aromatycznych produkują szereg pośrednich substancji chemicznych, takich jak benzen, toluen, ksyleny i cykloheksan. Te zakłady produkcyjne są często usytuowane w kompleksach aromatycznych i mogą mieć wiele różnych konfiguracji. Działają one na rynku niższego szczebla niż rafinerie oraz na rynku wyższego szczebla

innych związków LVOC, takich jak fenol, styren lub PTA. Produkcja substancji aromatycznych została opisana w rozdziale 4 niniejszego dokumentu.

2.1.1.3 Etylobenzen

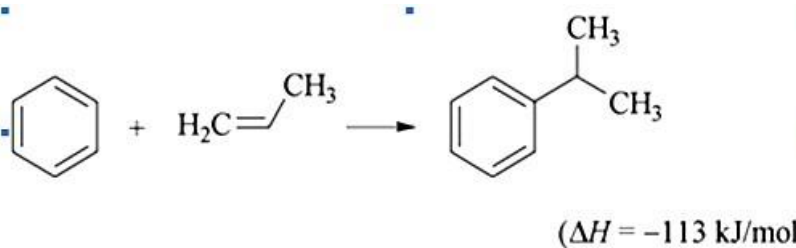
Etylobenzen jest stosowany prawie wyłącznie jako półprodukt do produkcji monomeru styrenu, który jest jednym z najważniejszych wielkotonażowych surowców chemicznych. W handlu prawie cały etylobenzen jest produkowany poprzez alkilowanie benzenu etylenem. Proces ten został opisany w Rozdziale 5 niniejszego dokumentu.

2.1.1.4 Monomer styrenu

Opisano dwa procesy produkcji monomeru styrenu, który jest ważnym produktem petrochemicznym wykorzystywanym do produkcji polistyrenu i innych żywic styrenowych, takich jak styren akrylonitrylowy butadienowy i styren akrylonitrylowy. W rozdziale 5 opisano jego produkcję poprzez odwodornienie etylobenzenu.

2.1.1.5 Izopropylobenzen (kumen)

Produkcja kumenu nie jest opisana jako proces ilustracyjny, a więc jest opisana tylko w zarysie. Inne związki alkilobenzenu są wytwarzane w podobnym procesie (zob. Rozdział 5 dla etylobenzenu).

Produkcja kumenu	
Zastosowania	Przetworzony na wodorotlenek kumenu, półprodukt w syntezie innych chemikaliów przemysłowych, głównie fenolu i acetonu
Alkilacja benzenu za pomocą propylenu	
Rzeczpospolite	Stanowi około 80-90 % produkcji w UE
Podsumowanie	<p>Alkilacja benzenu za pomocą propenu i destylacja w celu oczyszczenia kumenu</p> <div style="text-align: center;">  <p>$(\Delta H = -113 \text{ kJ/mol})$</p> </div> <p>Rycina 2.1: Alkilacja benzenu za pomocą propenu</p>
Opcje procesu	<p>Szlak alkilacji stanowi większość dużych zakładów produkujących kumen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Selekcja katalizatorów: zeolity zostały wprowadzone pod koniec lat 80-tych XX wieku z lepszą selektywnością i prostszym zarządzaniem katalizatorami. SPA (wspomagany kwas fosforowy), AlCl_3, albo HF. • Reakcja fazy parowej (złóże stałe zeolitów) vs. faza ciekła (220°C, SPA lub nowe zeolity). • Materiał wsadowy: normalny i rozcieńczony w celu obniżenia temperatury
Wydajność	<ul style="list-style-type: none"> • 95 % z SPA (oligomeryzacja propenu); 98 % z AlCl_3. • 99 % z zeolitami (po transalkilacji di-izopropylbenzenu (DIPB) do kumenu).
Procesy autorskie	UOP (Lummus), Exxon (Mobil/Raytheon), CR&L, Mobil Badger, Enichem, Monsanto, BASF, Dow, Kellogg, Hulls, CDTech
Współprodukty	<ul style="list-style-type: none"> • Propan jest otrzymywany, gdy surowiec propylenowy jest używany w niższej czystości. • DIPB mógłby być izolowany do sprzedaży (zamiast transalkilacji) jako
Produkty uboczne	<ul style="list-style-type: none"> • Jako paliwo można stosować ciężkie związki aromatyczne (smoły). • Polialkilowane (polimery) są unikane z nadmiarem benzenu. • Butylobenzen jest unikany dzięki czystości wsadu (butylen i toluen). • Di-izopropylbenzen, który jest transalkilowany do kumenu. • Difenyletan. • Ksylen.
Surowce	<ul style="list-style-type: none"> • Benzen: musi zostać wysuszony przed reakcją. • Propylen: propan jest usuwany przed lub po reakcji alkilacji.
Energia	<ul style="list-style-type: none"> • Energia jest odzyskiwana z egzotermicznej reakcji alkilacji w celu użycia w destylacji.
Powietrze	<ul style="list-style-type: none"> • Destylacyjny system próżniowy będzie posiadał lekkie otwory wentylacyjne, które muszą być kierowane (do pochodni lub utleniacza termicznego). • Zarządzanie katalizatorem (zwłaszcza SPA) wymaga częstej konserwacji
Woda	<ul style="list-style-type: none"> • Zużycie wody chłodzącej (odpływy) może być zmniejszone przez zastosowanie skraplaczy powietrza.
Odpady	<ul style="list-style-type: none"> • Zużyty katalizator jest odpadem kluczowym: zeolity generują znacznie mniejszą objętość.
Zapach	<ul style="list-style-type: none"> • Powszechnie wymagany utleniacz termiczny. • Wysokowrząca substancja organiczna może być pachnąca.
Inne	Narażenie na benzen: emisje lotne.

2.1.2 Węglowodory zawierające tlen

Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (IED) (sekcja 4.1 lit. b) załącznika I) definiuje tę podgrupę jako „węglowodory zawierające tlen, takie jak alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry i mieszaniny estrów, octanów, eterów, nadtlenuków i żywic epoksydowych”.

Procesy produkcji następujących węglowodorów zawierających tlen zostały opisane w kolejnych, ilustracyjnych rozdziałach niniejszego dokumentu:

- **Tlenek etylenu i glikole etylenowe:** (zob. Rozdział 7).
- **Formaldehyd:** (zob. Rozdział 6).
- **Fenol:** (zob. Rozdział 8).
- **Tlenek propylenu:** Koprodukcja tlenu propylenu z monomerem styrenu jest opisana w Rozdziale 5. Produkcja tlenu propylenu innymi drogami technologicznymi jest uwzględniona jako opis miniatur (zob. sekcja 2.1.2.8 poniżej).
- **Nadtlenek wodoru** (zob. rozdział 12). (Chociaż nadtlenek wodoru nie jest organiczną substancją chemiczną, jest on ujęty w tym dokumencie, ponieważ jest produkowany przy użyciu organicznych substancji chemicznych, a stosowane procesy chemiczne są podobne do tych, które są stosowane w innych LVOC)

Poniższe produkty chemiczne nie są opisane jako proces ilustracyjny i dlatego zostały tutaj opisane jedynie w zarysie.

2.1.2.1 Alkohole

2.1.2.1.1 Etyloheksanol

2-etyloheksanol jest stosowany głównie jako składnik alkoholu w produkcji plastyfikatorów estrowych (zwłaszcza ftalanu di-2-etyloheksylu – DOP) do miękkiego polichlorku winylu. Drugim co do wielkości zastosowaniem jest produkcja akrylanu 2-etyloheksylu, który jest używany do produkcji materiałów powłokowych (zwłaszcza farb emulsyjnych), klejów, farb drukarskich, środków impregnujących i reaktywnych rozcieńczalników/środków sieciujących. Ponadto azotan 2-etyloheksylu jest polepszaczem liczby cetanowej, a fosforany 2-etyloheksylu są stosowane jako dodatki do olejów smarowych. Stosuje się go również do produkcji surfaktantów (środki przeciwpianące, dyspergatory, środki flotacyjne) oraz jako rozpuszczalnik (do katalizatorów polimeryzacyjnych i w środkach ekstrahujących).

Aldehyd masłowy (butanal) jest głównym surowcem w procesie 2-etyloheksanolu i jest zwykle produkowany w tej samej instalacji. Produkcja aldehydu masłowego odbywa się na drodze syntezy okso (hydroformylacja propylenu i gazu do syntezy CO/H₂). Jest to egzotermiczna reakcja gazowo-cieczkowej fazy ciekłej przy użyciu jednorodnego katalizatora kobaltowego w temperaturze 130-150°C i 100-

300 barach. Wysokie wymagania co do czystości produktów 2-etyloheksanolu stawiają podobne wymagania co do czystości surowca jakim jest aldehyd butyrylowy. Aldehyd izomasłowy powstaje w większym stopniu (z katalizatorami kobaltowymi) lub mniejszym stopniu (z katalizatorami rodowymi) podczas hydroformacji i musi być oddzielony, aby zapobiec mieszanej aldolizacji. Dalsza produkcja 2-etyloheksanolu z butyraldehydu obejmuje cztery główne etapy:

1. **Aldolizacja i odwodnienie:** Kondensacja aldolowa surowca aldehydu masłowego do 2-etyloheksanolu następuje szybko w obecności wodnego katalizatora wodorotlenku sodu. Odwodnienie hydroksyaldehydu następuje szybko, ponieważ aldol jest niestabilny i może pogarszać jakość i wydajność produktu. Należy unikać miejscowego przegrzania mieszaniny reakcyjnej, ponieważ może to powodować reakcje wtórne, które zmniejszają wydajność, a dokładne wymieszanie jest konieczne. Stosunek aldehydu do wodnego roztworu wodorotlenku sodu mieści się w przedziale od 1:10 do 1:20. Reakcja wodna/faza ciepla organiczna może zachodzić w pompie mieszającej, kolumnie upakowanej lub w zbiorniku mieszającym. Różne procesy pracują w temperaturze 80-150°C i ciśnieniu poniżej 0,5 MPa, co daje przeliczniki > 98 %.

Ciepło reakcji aldolizacji może być wykorzystane do wytwarzania pary (np. 120 kg pary/t aldehydu butyralowego), chociaż jest to możliwe tylko wtedy, gdy proces jest prowadzony w temperaturze bliskiej 150°C (a nie jest to powszechne).

- 2. Separacja faz i oczyszczanie:** Mieszaninę reakcyjną dzieli się na górną fazę organiczną (produkt pośredni 2-etyloheksenal) i dolną fazę wodną (zawierającą roztwór aldolizacji). 2-etyloheksenal jest płukany wodą technologiczną w celu usunięcia wodorotlenku sodu (dając strumień ścieków), a następnie oczyszczany przez destylację. Zawartość wody w produkcji jest zmniejszana przez kondensację frakcyjną w celu zmniejszenia zapotrzebowania na energię przy następnym odparowaniu. Większość wodnego roztworu aldolizacji może być poddana recyklingowi, ale reszta musi być usunięta z systemu za pomocą bocznego strumienia, ponieważ roztwór aldolizacji zostaje rozcieńczony przez wodę powstającą w reakcji. Ten upust usuwa również produkty uboczne aldolizacji. Upust ma tak wysoką wartość ChZT, że wymagana jest oczyszczanie wstępne, gdy skuteczność oczyszczania biologicznego jest niska (usuwanie ChZT < 90 %). Odpowiednie metody oczyszczania wstępnego to utlenianie, oczyszczanie kwasowe/filtracja i ekstrakcja (pozwalające na częściowy recykling cennych produktów).
- 3. Hydrogenacja:** Nienasycony produkt organiczny (2-etyloheksenal) z separatora faz może być uwodorniony w jednym etapie (np. stały katalizator niklowy lub miedziany) lub w kilku etapach (połączenie faz gazowo-cieczowych lub faz cieczowo-cieczowych w instalacji zbiornikowej lub reaktorze ze złożem ociekowym). Etap uwodornienia osiąga stopień przekształcenia 100 % i selektywność > 99 %. Ciepło reakcji uwodornienia podwójnego wiązania C=C i grupy aldehydowej jest stosunkowo wysokie (178 kJ/Mol) i umożliwia odzysk energii poprzez wytwarzanie pary. Temperatura musi być kontrolowana, aby zapobiec lokalnemu przegrzaniu, które zmniejszyłoby wydajności. W przypadku jednostopniowego uwodornienia zaproponowano remiksowanie z produktem uwodornienia w celu rozproszenia ciepła (150-200°C) i, w przeciwieństwie do innych procesów, w celu zapewnienia odpowiedniego przetworzenia konieczne jest początkowo zastosowanie średniego ciśnienia. Nowoczesne zakłady stosują zazwyczaj dwa etapy w celu usunięcia pozostałości związków karbonylowych i zapewnienia wysokiej jakości. Otrzymuje się 2-etyloheksanol. Po wstępnej reakcji fazy gazowej następuje reakcja fazy ciekłej. Nikiel, miedź lub układy mieszane są preferowane jako niejednorodne katalizatory uwodornienia. Optymalizacja katalizatora zwiększa wydajność poprzez wysoką selektywność, łatwiejszą separację produktów ubocznych (dając oszczędność energii) oraz wydłużenie żywotności katalizatora (> 2 500 t produktu/t katalizatora), co zmniejsza ilość odpadów. Reakcja odbywa się z nadmiarem wodoru, który jest poddawany recyklingowi. Wyższa czystość wodoru (99,9 % obj. zamiast 97,5 % obj.) może zmniejszyć objętość gazów odlotowych z około 1,3 m³/t do około 0,05 m³/t etyloheksanolu.
- 4. Destylacja:** Destylacja frakcyjna produktu uwodornienia odbywa się zazwyczaj w trzech etapach. W pierwszym etapie, końce światła są oddzielone przy głowicy i mogą być wykorzystane do produkcji 1-butanolu. W drugim etapie, czysty 2-etyloheksanol jest zbierany w części górnej. W trzecim etapie, frakcje pośrednie nadające się do recyklingu są oddzielane od ciężkiego oleju (który może być używany do celów grzewczych).

Warianty procesu: Proces Aldox jest wariantem procesu, w którym reakcje aldolizacji i okso zostały połączone w jednym etapie. Jest on używany przez Shell w USA i Exxon w USA i Japonii. Dodanie do oryginalnego katalizatora okso współkatalizatorów, takich jak związki Zn, Sn, Ti, Al lub Cu albo wodorotlenek potasu (KOH), pozwala na jednoczesne przeprowadzenie trzech etapów reakcji (tj. hydroformacji propenu, kondensacji aldolu i uwodornienia). Oprócz współkatalizatora KOH, w procesie Aldox, Shell stosuje również katalizator hydroformacji modyfikowany ligandem.

Zużycie: Surowce niezbędne do wytworzenia jednej tony 2-etyloheksanolu to: 1 145 kg 100 % aldehydu masłowego, 360m³ wodoru i 1 kg niklu lub katalizatora miedziowego. Wydajność wynosi ≥ 98 %.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Odpadowe powietrze z uwodornienia i magazynowania półproduktów może być spalane lub spalane w elektrowni na terenie obiektu. Strumień gazów odlotowych ze składowania produktu końcowego (proces napełniania) może być emitowany do atmosfery bez oczyszczania. Szacowana maksymalna strata wynosi 4 g całkowitego C na tonę produktu.

Woda: Ścieki to głównie woda reakcyjna z wodnego etapu aldolizacji i woda technologiczna z przemywania półproduktu 2-etyloheksenu. Typowy wskaźnik produkcji ścieków wynosi 0,15-0,2 m³/t produktu. Związki C4 (głównie aldehyd n-masłowy i maślan sodu) stanowią około 50 % substancji organicznych w ściekach, a pozostałą część stanowią związki C8 (lub C > 8). Dają one odciek o ostrej toksyczności dla ryb (LID = 32-45) i COD < 50 g/l (10 kg COD/t produktu). Ścieki wykazują umiarkowaną podatność na biodegradację w miejskich oczyszczalniach ścieków, które mogą zmniejszyć ChZT wody procesowej o 60 % i ChZT wody reakcyjnej o > 90 %. Jest to wystarczające do wyeliminowania toksyczności dla ryb. W celu poprawy eliminacji ChZT, ścieki mogą być wstępnie oczyszczone przy użyciu neutralizacji kwasem siarkowym i oddzielania faz (aby uzyskać 40 % redukcję ChZT), oraz ekstrakcji 2-etyloheksanolem w połączeniu z destylacją w celu odzyskania 2-etyloheksanolu (aby uzyskać 75 % redukcję ChZT dla całkowitego oczyszczania wstępnego). Obciążenie organiczne zmniejsza się do 0,4 kg ChZT/t produktu po oczyszczaniu wstępnym i oczyszczaniu biologicznym (całkowita eliminacja 95 %). Podobną wydajność można uzyskać poprzez zminimalizowanie strumienia ścieków poprzez optymalizację etapu mycia i oczyszczania w dostosowanej oczyszczalni ścieków. Energia może być uzyskana poprzez spalenie ekstraktu. W zakładzie w Szwecji oczyszczanie ścieków polega na dekantacji, odpędzaniu, oczyszczaniu biologicznym w biorotorach, sedymentacji i filtracji piaskowej; zmniejszenie ładunku organicznego o ponad 99 %.

Odpady: Ogólnie rzecz biorąc, odpadów do usunięcia jest niewiele lub nie ma ich wcale. Odpady z ostatniego etapu frakcjonowania wynoszą < 50 kg/t produktu i są spalane w celu odzyskania ich wartości energetycznej. Miedź i nikiel ze zużytego katalizatora uwodornienia wynoszą < 0,4 kg/t produktu i są odzyskiwane.

2.1.2.1.2 Aceton bisfenolowy (BPA)

Znany również jako bisfenol A lub 4,4-izopropylenodifenol, BPA jest surowcem do produkcji poliwęglanów i żywic epoksydowych. BPA jest wytwarzany w wyniku reakcji kondensacji fenolu i acetonu w dwóch wariantach procesu:

Szlak BPA 1: Katalizowana reakcja acetonu i fenolu jest przeprowadzana z nadmiarem fenolu w celu zmaksymalizowania zużycia acetonu. Produkt reakcji składa się z BPA, izomerów BPA, oligomerów BPA, fenolu, chlorku wodoru i wody. Katalizator z chlorkiem wodoru jest odzyskiwany w procesie destylacji, a to z kolei powoduje powstanie strumienia ścieków. Dalsza destylacja pozwala odzyskać fenol. Izomery BPA, BPA i oligomery BPA są następnie usuwane za pomocą gorącego rozpuszczalnika toluenowego, aby pozostawić produkt uboczny w postaci ciężkiej smoły. Schłodzenie pozostałej cieczy powoduje krystalizację BPA i umożliwia oddzielenie się od cieczy w wirówce. Mokry proszek z wirówki jest topiony i próżniowo wiązany z toluenem. Toluen z wirówki i odpylacza jest odzyskiwany jako lekki produkt uboczny smoły (BPA-C). Stop jest granulowany w celu uzyskania produktu końcowego w postaci granulek BPA.

Szlak BPA 2: Na tym szlaku BPA jest również wytwarzany w wyniku reakcji katalizacyjnej acetonu z nadmiarem fenolu, ale jest krystalizowany i dalej przetwarzany bez etapu oczyszczania gorącego toluenu. Konwersja acetonu wynosi prawie 100 % i pozwala uniknąć tworzenia się produktów ubocznych w kolejnej kolumnie. Produkt reakcji składa się z BPA, izomerów BPA, fenolu i wody. BPA krystalizuje się z mieszanki przez chłodzenie, a następnie jest oddzielany przez filtrację. BPA z filtra jest oczyszczony z resztek fenolu. Roztopiony BPA jest granulowany w celu uzyskania produktu końcowego. Ciecz z filtra (składająca się z fenolu, izomerów BPA, BPA i ciężkich frakcji końcowych) jest przesyłana do jednostki odzysku, gdzie izomery BPA są izomeryzowane do BPA i poddawane recyklingowi do głównej jednostki krystalizacji. Strumień oczyszczający w tej sekcji usuwa ciężkie produkty końcowe (smoły) do spalania. W niektórych przypadkach, gdy BPA jest używany do produkcji żywic epoksydowych, oczyszczenie końcowego BPA przez krystalizację i filtrację nie jest wymagane.

Kwestie środowiskowe dla szlaku 1

Powietrze: HCl z kwaśnego systemu oczyszczania gazów; fenol z fenolowego skrubera gazów odpowietrzających; toluen z toluenowego skrubera gazów odpowietrzających i wieży granulacji; gaz zawierający toluen z transportu i przechowywania granulek BPA; oraz emisje gazów spalinowych z pieca na gorący olej.

Woda: Produkt reakcji wodnej jest oddzielany przez destylację, neutralizowany za pomocą substancji żrących i uzdatniany centralnie.

Odpady: Nie ma szczególnych odpadów, ponieważ strumienie smoły nie są ponownie wykorzystywane przez klientów.

Energia: Reakcja jest egzotermiczna.

Kwestie środowiskowe dla szlaku 2

Powietrze: Lekkie produkty końcowe powstają w wyniku spalania fenolowego skrubera gazowej. Kiedy merkaptan metylowy jest używany jako katalizator, gaz wylotowy jest spalany. Gaz odlotowy z wieży filtracyjnej zawiera niewielkie ilości stałego BPA, które wymagają filtracji. Problemem jest również gaz zawierający fenol pochodzący z transportu i magazynowania płatków BPA.

Woda: Wodny produkt reakcji jest myty w specjalnej jednostce (wieże destylacyjne i urządzenia do odpędzania powietrzem), aby odzyskać rozpuszczony fenol i aceton, a następnie jest przetwarzany biologicznie.

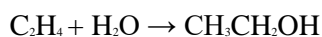
Odpady: Ciężkie produkty końcowe są spalane w spalarni.

Energia: Reakcja jest egzotermiczna.

2.1.2.1.3 Etanol

Etanol produkowany na drodze syntezy chemicznej

Obecnie większość przemysłowego etanolu wytwarzana jest w procesie fermentacji (patrz bioetanol poniżej). Jednakże etanol przemysłowy do celów specjalnych (np. farmaceutycznych, syntetycznych lub analitycznych o szczególnych wymaganiach dotyczących składu partii etanolu) wytwarzany jest poprzez uwodnienie etylenu w fazie gazowej na stałym katalizatorze z kwasem fosforowym wspomaganym na porowatym podłożu glinianym w temperaturze około 240°C i 68 barg:



Produkt z reaktora jest płukany wodą w celu oddzielenia etanolu. Nieprzereagowany etylen jest poddawany recyklingowi. Etanol otrzymuje się z jego roztworu wodnego w szeregu destylacji, po których następuje destylacja azeotropowa z benzenem. Alternatywne drogi produkcji etanolu to pośrednie uwodnienie etylenu za pomocą H₂SO₄ oraz fermentacja alkoholowa (zob. bioetanol poniżej).

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Węglowodory z otworów technologicznych.

Woda: Ścieki żrące z mycia produktu wodnego przed destylacją oraz fosforany z procesu destylacji. Reaktory są wyłożone miedzią, a przy każdej regeneracji katalizatora reaktora następuje skokowy wzrost miedzi w ściekach wodnych.

Odpady: Rozpuszczalniki organiczne, kwas fosforowy i fosforany z zużytego katalizatora.

Etanol produkowany w drodze fermentacji (bioetanol)

Bioetanol	
Zastosowania	Etanol jest stosowany w żywności i napojach (~ 15%), jako paliwo oraz do innych zastosowań przemysłowych (~ 85%), np. jako paliwo silnikowe, dodatek do benzyny lub rozpuszczalnik. Produkcja etanolu do napojów alkoholowych i innych środków spożywczych jest ujęta w dokumencie BREF FDM.
Fermentacja cukrów (alkoholowych)	
Rozpowszechnienie	Odpowiada za zdecydowaną większość produkcji etanolu w UE. Produkcja etanolu na dużą skalę w Europie opiera się głównie na produkcji ziarna (np. pszenicy, jęczmienia, pszenżyta, żyta i kukurydzy) oraz na produktach pośrednich, współ- i ubocznych pochodzących z produkcji cukru z buraków cukrowych (np. sok dyfuzyjny, sok klarowany, sok zagęszczony i melasa), jak również z produkcji skrobi (np. skrobia B, C). Dalsze szczegóły dotyczące procesu produkcji bioetanolu można znaleźć w dokumencie BREF FDM.
Podsumowanie	Bioprocess: mikrobiologiczna (drożdżowa) fermentacja cukrów, $C_6H_{12}O_6 + \text{drożdże} \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 + \text{ciepło}$ po czym następuje destylacja, odwodnienie i denaturowanie (opcjonalnie).
Opcje procesu	<ul style="list-style-type: none"> Cukier do etanolu jest powszechną i najprostszą drogą. Uprawy skrobi wymagają hydrolizy węglowodanów w celu uzyskania glukozy. Enzymy są stosowane do przetwarzania skrobi na cukier: ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + \text{enzym} \rightarrow 2 C_6H_{12}O_6$) Lignocelulozowy materiał wsadowy wymaga biochemicznej konwersji hemicelulozy do cukrów (scukrzanie celulozy w fazie demo).
Wydajność	<ul style="list-style-type: none"> Każdy gram glukozy może wytworzyć 0,51 g etanolu i 0,49 g CO₂. Z 1 t zboża produkuje się około 390 litrów etanolu. W reaktorach fermentacyjnych otrzymuje się 9-15 % obj. roztwór alkoholu.
Procesy autorskie	<ul style="list-style-type: none"> Cargill, Abengoa, CropEnergies, Tereos, Ineos, Novozymes, Genecor, Diversa.
Współprodukty i produkty uboczne	<ul style="list-style-type: none"> CO₂. Etanol ze zbóż: <ul style="list-style-type: none"> Wywóz w różnych formach: i) ziarna gorzelnicze z rozpuszczalnikowymi (DGS); ii) skondensowane ziarna gorzelnicze z rozpuszczalnikowymi (CDS); lub iii) suszone ziarna gorzelnicze z rozpuszczalnikowymi (DDGS): włókno i białko, które mogą być stosowane jako pasza dla zwierząt gospodarskich. 320 kg DDGS na tonę kukurydzy. Używane jako pasza dla zwierząt. Gluten i otręby (jeżeli zostały oddzielone przed fermentowaniem, patrz poniżej: frakcjonowanie suche). Etanol z buraków cukrowych: ocet winny, wysłodki buraczane, suszony szlam, oleje fuzlowe (stosowane jako pasza dla zwierząt lub paliwo). Wydajność etanolu może być obniżona poprzez tworzenie się małych ilości produktów ubocznych, takich jak gliceryna, bursztynian, wyższe alkohole organiczne (takie jak propanodiol, oleje fuzlowe). Mielenie kukurydzy na mokro generuje zarodki (50 % oleju).
Surowce	Dominującym obecnie procesem jest produkcja etanolu poprzez fermentację surowców zawierających cukier i/lub skrobię (np. ziarna, sklarowany i zagęszczony sok lub melasa). Obecnie ekspansja stosowanych surowców wiąże się z wykorzystaniem (ligno)celulozy. W tym celu istnieją już pierwsze instalacje pilotażowe i/lub demonstracyjne.
Energia	<ul style="list-style-type: none"> 10-20 MJ/litr (niskie wartości to nowoczesna technologia młyna suchego). Oczyszczanie etanolu poprzez destylację jest energochłonne. Również energochłonne są: frezarki, zagrzewacze dyszowe, suszarki i peletyzatory DDGS. Szlak oparty na skrobi zużywa więcej energii. Odzyskiwanie: możliwości kogeneracji ciepła i energii elektrycznej (CHP), ponieważ ciepło procesowe jest wymagane w niskiej temperaturze; biogaz z fermentatora w WWT. Nowe systemy wysokociśnieniowej destylacji zmniejszyły zużycie pary wodnej o 40 % (3,0-4,2 kg pary na każdy liter 96 % obj. alkoholu etylowego). Koszty energii można zmniejszyć nawet o 80 % w niskociśnieniowych kolumnach destylacyjnych poprzez zastosowanie systemu rekompresji par.

Bioetanol	
	<ul style="list-style-type: none"> Zastosowanie termo-tolerujących drożdży i enzymów celulolitycznych w połączonym procesie fermentacji scukrzającej jest zaletą, ponieważ optymalna temperatura do hydrolizy celulozy wynosi 45–50 °C, a problemy z chłodzeniem można uprościć podczas fermentacji na dużą skalę.
Powietrze	<p>Emisje VOC powstają podczas fermentacji, destylacji i suszenia. Termiczne lub katalityczne utleniacze, adsorpcja lub absorpcja (biologiczna) (bioskruber) mogą być stosowane w celu ich redukcji.</p> <ul style="list-style-type: none"> CO₂ jest generowany w procesie fermentacji, a komin suszarni generuje również CO₂. Pył (PM10) powstaje w trakcie dostawy surowca, przeładunku, mielenia (zboż) lub suszenia współproduktów lub produktów ubocznych. Spalanie z kotłów w instalacji wytwarza CO, NO_x, SO_x. W przypadku suszenia produktów ubocznych może również dojść do powstania tlenku węgla. Inne z instalacji pomocniczych: siarkowodor i lotne związki organiczne uwalniane z WWT, PM10 z chłodni kominowych, zbiegły PM10 i emisji lotnych związków organicznych (VOC) z ruchu drogowego i wycieków sprzętu. Potencjalna strata pary VOC z mokrych destylatorów na stosie magazynowym ziaren. (Fracjonowanie suche:) Większość systemów frakcjonowania dzieli ziarno kukurydzy na trzy główne składniki: skrobię (bielmo), kielki i otręby. Poprzez usunięcie materiału niefermentowalnego z fermentującej skrobi w jądrze przed wprowadzeniem kukurydzy do procesu etanolu, zakład może poprawić wydajność przy jednoczesnym ograniczeniu wykorzystania substancji organicznych w procesie fermentacji, generując w ten sposób mniejszą emisję VOC (około 10 % mniej).
Woda	<ul style="list-style-type: none"> Większość zużycia (70 %) związanego z produkcją energii: system kotłów który napędza zakład i chłodzi wodę procesową i urządzenia. Pozostała część (30 %) jest związana z procesem fermentacji, oczyszczaniem wsadu i chłodzeniem. ~ 4 kg pobranej wody/kg wyprodukowanego etanolu. Komory fermentacyjne beztlenowe są preferowane do oczyszczania ścieków, ponieważ ładunek jest przede wszystkim organiczny z wysokim ChZT i BZT.
Odpady	<ul style="list-style-type: none"> Zużyte sita molekularne, zużyte membrany, osady WWT. Produkty podobne i produkty uboczne (jeżeli nie są wykorzystywane).
Zapach	Do oczyszczania gazów fermentacyjnych lub gazów z procesu suszenia DDGS powszechnie stosowane są utleniacze termiczne lub bioskrubery.

2.1.2.1.4 Alkohol izopropylowy (izopropanol)

Alkohol izopropylowy jest wytwarzany poprzez pośrednie lub bezpośrednie uwadnianie.

W wyniku **pośredniego uwodnienia** propylenu przy użyciu kwasu siarkowego jako jednorodnego katalizatora powstaje alkohol izopropylowy i cztery inne rozpuszczalniki (eter di-izopropylowy, keton dimetylowy, wtórny alkohol butylowy i keton metyloetylowy). Propylen i butyleny w mieszanych strumieniach C3 i mieszanych strumieniach C4 są poddawane reakcji z 70-75 % kwasem siarkowym w celu utworzenia odpowiednich siarczanów alkilowych, które następnie są hydrolizowane do odpowiednich alkoholi. Związane z tym etery są tworzone jako produkty uboczne. Alkohole surowe są oczyszczane przez destylację w celu uzyskania azeotropu alkoholu izopropylowego z wodą i stosunkowo czystym wtórnym alkoholem butylowym. Mogą one być sprzedawane lub przekształcane w odpowiednie ketony poprzez odwodornienie za pomocą mosiężnego katalizatora.

Do **bezpośredniego uwodnienia** propylenu wykorzystuje się niejednorodny katalizator w fazie parowej, ciekłej lub mieszaninę pary wodnej. Wsad propylenowy jest najpierw oczyszczany przez destylację w celu usunięcia propanu. Propylen jest następnie uwodniony w fazie parowej. Głównym produktem ubocznym jest eter di-izopropylu, ale inne produkty uboczne obejmują n-propanol, aceton, heksanol i polimer o niskiej masie cząsteczkowej. Reakcja odbywa się w temperaturze około 180°C i 34 barg na katalizatorze z kwasem fosforowym 42-46 % na porowatych podłożach glinianych.

Produkt jest skrobany wodą w celu oddzielenia alkoholu izopropylowego. Nieprzereagowany propylen jest poddawany recyklingowi, a następnie oczyszczany, aby zapobiec gromadzeniu się propanu. Wreszcie, alkohol izopropylowy jest oczyszczany azeotropowo poprzez destylację z wykorzystaniem cykloheksanu jako środka azeotropowego.

Kwestie środowiskowe dla uwadniania pośredniego

Powietrze: Tlenki węgla, tlenki azotu i tlenki siarki pochodzące ze spopielenia gazów odlotowych; węglowodory z otworów wentylacyjnych zbiorników, odpylaczy, skraplaczy i zbiorników czasu reakcji; alkohol izopropylowy z wieży chłodniczej; chrom ze spopielenia szlamów rozpuszczalnikowych; nikiel ze spopielenia osadów żrących.

Woda: Alkohole, ketony, furfural, miedź i cynk z wodnych wyładowań przechwytyjących, zużyty kwas siarkowy i soda kaustyczna.

Odpady: Zużyty katalizator mosiężny, jeśli nie został zregenerowany; popiół ze spalarni.

Kwestie środowiskowe dla uwadniania bezpośredniego

Powietrze: Węglowodory z odpowietrzników zbiorników i instalacji technologicznych; ulotne uwolnienia węglowodorów. **Woda:** Propanole, fosforany organiczne i fosforany nieorganiczne z płukania wody. **Odpady:** Kwas fosforowy i fosforany jako zużyty katalizator.

2.1.2.1.5 Metanol

Metanol jest stosowany jako rozpuszczalnik i jako surowiec do produkcji formaldehydu, kwasu octowego i MTBE. Metanol powstaje w wyniku katalitycznej konwersji gazu syntezowego (tlenek węgla, dwutlenek węgla i wodór), który powstaje w wyniku katalitycznego krakingu gazu ziemnego (reforming parowy). Istnieją wersje wysoko- i niskociśnieniowe procesu.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Głównymi źródłami emisji są dwutlenek węgla i tlenki azotu. Emisja NO_x może być zredukowana poprzez zmniejszenie produkcji pary.

Woda: Oczyszczanie biologiczne.

Odpady: Odpady są poddawane recyklingowi lub spalane.

Energia: Proces samonośny (neutralny energetycznie).

2.1.2.1.6 Alkohole tlenowe

Alkohole tlenowe wahają się od butanoli C₄ do alkoholi C₂₀ i są produkowane w procesie hydroformacji lub karbonatyzacji/wodorowania. Na przykład, olefiny i gaz do syntezy są reaktywowane katalitycznie, tworząc aldehydy, które następnie są uwodornione do alkoholi tlenowych. Produkty uboczne to lekka frakcja alkoholu tlenowego (stosowana jako paliwo) oraz frakcja alkoholu wysokookso (która jest krakowana w celu odzyskania alkoholi tlenowych).

- W produkcji normalnego alkoholu butylowego w drodze **hydroformacji**, gaz syntezowy i propylen są poddawane reakcji w katalizatorze w temperaturze 170°C i 70 barg. Nieprzetworzony propylen i gaz syntezowy są usuwane, a otrzymana mieszanina katalizatora w alkoholu jest destylowana w celu oddzielenia normalnego alkoholu butylowego od alkoholu izobutylowego.
- Alkohole C₇-C₁₅ są produkowane w wyniku reakcji odpowiednich olefin i gazu do syntezy z katalizatorem w temperaturze 180-200°C i 50 barg. Po zmniejszeniu ciśnienia i recyklingu powstałych gazów surowy produkt jest destylowany w próżni. Alkohol surowy jest poddawany działaniu sody kaustycznej w celu zmydlenia produktów ubocznych, przemywania wodą, a następnie destylacji w celu usunięcia nieprzereagowanych olefin, węglowodorów parafinowych będących produktem ubocznym oraz ciężkich frakcji. Alkohole są uwodorniane w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu na katalizatorze niklowym w celu usunięcia śladów aldehydów.

W procesie **karbonatyzacji/wodorowania** ciekłe olefiny są poddawane reakcji z tlenkiem węgla i wodorem w temperaturze 145°C i 260-270 barg w celu otrzymania ciekłych aldehydów i produktów ubocznych, w tym końcowych substancji ciężkich. Aldehydy są oddzielane od tlenku węgla i wodoru, odparowywane wodorem, a następnie uwodorniane w celu uzyskania odpowiedniego alkoholu. Alkohol jest chłodzony, oddzielany od wodoru i oczyszczany przez destylację w celu usunięcia nieprzereagowanych olefin, metanolu, wody i ciężkich frakcji końcowych.

Kwestie związane z ochroną środowiska w odniesieniu do szlaku hydroformulacji

Powietrze: Tlenki węgla, tlenki azotu i tlenki siarki pochodzące ze spalania gazów odlotowych z procesów technologicznych oraz ze spalania wyrzutników instalacji. n-Butanol i mieszane węglowodory pochodzące z wyrzutników instalacji oraz ze spalania osadów.

Woda: Zawiesiny ciał stałych, butanoli, aldehydów i mrówczanu butylu z zanieczyszczonych ścieków wodnych z procesów technologicznych.

Odpady: Tlenek cynku, kobalt, molibden, tlenek chromu, tlenek żelaza, tlenek miedzi i węgiel aktywny z katalizatorów odsiarczania i katalizatorów konwertorowych i pochłaniaczy węgla aktywnego.

Zagadnienia dotyczące środowiska naturalnego na szlaku karbonatyzacji/wodorowania

Powietrze: Tlenki węgla ze zbiorników spuszcających katalizatora i przedmuchiwania reaktora. Alkohole z wyciągów hydorafineryjnych.

Woda: Węglowodory w kondensacie z wyrzutnika. Metanol w wodzie do płukania.

Odpady: Zużyty katalizator.

2.1.2.1.7 Glikol propylenowy

Glikol propylenowy jest stosowany jako rozpuszczalnik i w syntezie organicznej. Wytwarza się go poprzez uwodnienie tlenku propylenu (PO) wodą w celu utworzenia glikolu monopropylenowego i glikolu dipropylenowego (MPG i DPG). Przed reakcją, PO jest oczyszczany (płukany) sodą kaustyczną. Produktami ubocznymi są glikol tripropylenowy i wyższe związki. Poprzez destylację poszczególne produkty są rozdzielane (MPG i DPG są bocznymi strumieniami w kolumnie). Górny i dolny strumień kolumny destylacyjnej są poddawane zewnętrznemu przetworzeniu na produkty.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Główną emisją jest dwutlenek węgla.

Woda: Powstaje żrący roztwór sody kaustycznej, który jest kierowany do oczyszczalni ścieków lub jest spalany na zewnątrz.

Odpady: Kwasy i zasady oczyszczane w biologicznej oczyszczalni ścieków.

Energia: Proces egzotermiczny z odzyskiem energii.

2.1.2.1.8 Trzeciorzędowy alkohol butylowy (TBA)

TBA jest surowcem do produkcji MTBE. TBA może być wytwarzany w drodze bezpośredniego uwodnienia izobutenu ($C_4H_8 + H_2O$); pośredniego uwodnienia izobutenu ($C_4H_8 + H_2SO_4$); lub jako produkt uboczny podczas produkcji tlenku propylenu (proces oksyranowy) ($C_3H_6 + C_4H_{10} + O_2$). TBA powstaje również w wyniku utleniania izobutanu w powietrzu, przy czym trzeciorzędowy nadtlenek butylu (TBHP) jest poddawany dalszej reakcji z propylenem w celu wytworzenia TBA i tlenku propylenu.

Kwestie środowiskowe

Woda: Nie stwierdzono żadnych znaczących emisji. Ścieki są oczyszczane biologicznie.

Energia: Proces endotermiczny.

2.1.2.2 Aldehydy i ketony

Oprócz opisu procesu produkcji formaldehydu w rozdziale 6, inne aldehydy i ketony obejmują następujące substancje.

2.1.2.2.1 Aldehyd octowy

Aldehyd octowy jest wytwarzany w wyniku utleniania etylenu lub alkanów C3/C4 lub w wyniku utleniającego odwodornienia etanolu. Utlenianie etylenu odbywa się w roztworze wodnym z homogeniczną katalizą z użyciem chlorków Cu lub Pd. Jednoetapowy proces prowadzi do powstania chlorowanych produktów ubocznych (aldehyd chlorooctowy), które łatwo ulegają degradacji/hydrolizacji w wyniku oczyszczania biologicznego. Dwuetapowy proces prowadzi do znacznych stężeń nieulegających rozkładowi substancji chlorowanych, które mogą być skutecznie poddane oczyszczaniu wstępnemu hydrolizą.

2.1.2.2.2 Aceton

Aceton może być wytwarzany poprzez utlenianie propylenu ($C_3H_6 + \frac{1}{2} O_2$); odwodornienie lub utlenianie izopropanolu (C_3H_7OH); lub jako produkt równoległy w procesie kumenezy do produkcji fenolu (zob. rozdział 8).

2.1.2.2.3 Cykloheksanon/ol

Cykloheksanon/ol jest wytwarzany katalitycznie w wyniku utleniania cykloheksanu. Produkty uboczne to kwas adypinowy, glutarowy i bursztynowy (kwasy C1-C5). Pośredni produkt reakcji (cykloheksyloester) rozkłada się wraz z wodą. Faza wodna z tej hydrolizy zawiera rozpuszczalne w wodzie kwasy organiczne i katalizator („kwaśny strumień ścieków”). Faza organiczna jest płukana za pomocą NaOH w celu rozkładu estrów i nadtlenków, dając „ścieki alkaliczne”. Mieszanina reakcyjna jest dalej oczyszczana przez destylację. W nowych instalacjach cykloheksanon/ol jest wytwarzany poprzez uwodornienie fenolu.

Kwestie środowiskowe

Woda: Katalizator jest recykulowany ze strumienia kwaśnych ścieków przez krystalizację i może być ulepszony przez oczyszczanie wstępne z utlenianiem na mokro lub ekstrakcją (w celu zmniejszenia wysokiego ładunku organicznego). Inną możliwością jest odzyskiwanie kwasów organicznych stanowiących produkt uboczny i spalanie pozostałej pozostałości wodnej. Ścieki alkaliczne są oczyszczane (opcjonalny odzysk kwasów organicznych), dając pozostałość, która jest spalana. Pozostałe ścieki są oczyszczane biologicznie z wysoką skutecznością (> 90 % eliminacja ChZT).

2.1.2.2.4 Keton metyloetylowy (MEK)

MEK jest wytwarzany w procesie katalitycznego odwodornienia 2-butanolu (C_4H_9OH).

2.1.2.2.5 Keton metylo-izobutylowy

Keton metylo-izobutylowy, czyli hekson, jest wytwarzany w procesie samokondensacji acetonu, po której następuje uwodornienie na katalizatorze palladowym w obecności żywicy jonowymiennej.

2.1.2.3 Kwasy karboksylowe

2.1.2.3.1 Kwas octowy

Kwas octowy może być produkowany trzema drogami:

- a. Utlenianie aldehydu octowego następuje katalitycznie w powietrzu w obecności octanu manganu w temperaturze 50-80°C i 10 barg. Produkt reakcji utleniania jest destylowany w celu usunięcia gazów, w tym nieprzereagowanego aldehydu octowego, octanu metylu, acetonu, tlenku węgla, dwutlenku węgla i azotu. Otrzymuje się surowy, lodowaty kwas octowy z zanieczyszczeniami formaldehydem i kwasem mrówkowym. Ostateczne oczyszczenie kwasu obejmuje destylację w obecności nadmanganianu potasu, dichloranu sodu lub innych utleniaczy.
- b. Katalityczne utlenianie lekkich węglowodorów w fazie ciekłej zachodzi w powietrzu o temperaturze 150-200°C i ciśnieniu 40-50 barg. Wodny produkt reakcji jest oczyszczany w szeregu kolumn destylacyjnych wytwarzających kwas octowy, mrówkowy i propionowy oraz aceton. Chudy gaz z reaktora jest suszony i odzyskiwany w złożach węgla aktywnego. Pozostały gaz jest spalany.
- c. Do karbonatyzacji metanolu można stosować zbiorniki zbudowane w Hastelloy C i przy ciśnieniu 700 barg z układami katalizatorów miedź/kobalt w obecności jodu. Alternatywą jest zastosowanie kompleksów rod/fosfina jako układu katalitycznego i wodoru/jodku metylu jako promotora przy ciśnieniach 33-36 barg i temperaturach 150-200 °C. Oczyszczanie polega na wielokrotnej destylacji w celu usunięcia mieszaniny katalizatorów, wody, mieszanych kwasów i innych zanieczyszczeń.

Kwestie środowiskowe dla szlaków A i B

Powietrze: Lekkie węglowodory gazowe z pokładów węgla aktywnego/systemu niszczenia termicznego. Kwas octowy, aldehyd octowy, aceton, tlenek węgla i inne substancje organiczne pochodzące z wyładowań z pomp próżniowych. Oczyszczone gazy wentylacyjne z urządzenia do odzyskiwania acetonu zawierające aceton, octan metylu, benzen, kwas octowy, keton metyloetylowy, estry, metanol i niektóre wysokowrzące składniki. Specjalne techniki kontrolne mogą obejmować termiczne utlenianie gazów odlotowych z reaktora, w tym odzyskiwanie ciepła i energii elektrycznej z wykorzystaniem rozprężaczy gazów odlotowych i odzyskiwanie ciepła odpadowego.

Woda: Kwas octowy, ketony, metanol i aldehyd octowy z systemów próżniowych. Końcowe pozostałości kwasu masłowego i bursztynowego oraz strumienie wodne z jednostki destylacyjnej. Woda z urządzenia do odzyskiwania acetonu zawierająca metanol, etanol oraz śladowe ilości acetonu i soli sodowych. Odprowadzenie z hydroekstrakcyjnej destylacji kwasu propionowego zawiera kwas propionowy, acetyloaceton i 2,4-heksadien.

Odpady: Odpady z suszarni, pokładów węgla aktywnego i systemów katalizatorów. Produkty korozji zawierające mieszaninę szklanego ołowiu zanieczyszczonego szczawianem niklu i tlenkami chromu i żelaza.

Kwestie środowiskowe dla szlaku C

Powietrze: Wysokociśnieniowy gaz odlotowy z reaktora, który jest pochłaniany i oczyszczany w układzie odzysku lekkiego końca, przed odpowietrzeniem do termicznej jednostki niszczącej, i który zawiera niewielkie ilości jodku wodoru. Migające światło kończy się na dwóch pierwszych kolumnach destylacyjnych, które przechodzą przez niskociśnieniowy system absorbujący zawierający schłodzony kwas octowy, a następnie jest wentylowane do urządzenia do termicznej destrukcji, ponownie zawierającego niewielkie ilości jodku wodoru. Specjalne techniki kontroli mogą obejmować skrubery gazowe, wykorzystujące metanol lub kwas, które są ponownie wprowadzane do procesu.

Woda: Płyn ze skrubera jodowego podczas dodawania katalizatora. Płyn z końcowych płuczek lekkich frakcji końcowych kolumny zanieczyszczony kwasem octowym.

Odpady: Ciężkie frakcje z kolumny ciężkich kwasów (zawierające kwasy propionowy i octowy wraz z solami potasowymi i katalizatorem).

2.1.2.3.2 Kwas akrylowy

Kwas akrylowy (kwas prop-2-enowy)	
Zastosowania	Pośrednio w produkcji akrylanów.
Utlенianie propenu	
Rozpowszechnienie	Stanowi 100 % produkcji w UE w 2014 r.
Podsumowanie	Niejednorodne katalityczne utlenianie propenu w fazie gazowej ($2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHOOH} + \text{H}_2\text{O}$) z powietrzem i parą.
Opcje procesu	<ul style="list-style-type: none"> • Utlенianie może być prowadzone w jednym etapie lub w dwóch etapach za pomocą akroleiny. • Kwas akrylowy może być absorbowany w wodzie lub w wysokowrzącym ($> 160^\circ\text{C}$) rozpuszczalniku organicznym, takim jak eter bifenylowy lub difenylowy. • Wchłonięty w wodzie kwas akrylowy jest następnie ekstrahowany do rozpuszczalnika organicznego o niższej temperaturze wrzenia niż kwas akrylowy (rozpuszczalnik lekki) lub o wyższej temperaturze wrzenia niż kwas akrylowy (rozpuszczalnik ciężki).
Wydajność	<ul style="list-style-type: none"> • Szlak jednoetapowy daje maksymalną wydajność wynoszącą 60 %. • Zastosowanie dwustopniowego utleniania pozwala zoptymalizować warunki pracy dla każdego etapu pod kątem selektywności i wydajności, zapewniając tym samym lepsze wyniki. Proces przebiega przez półprodukt akroleinowy, który jest toksyczny. Można osiągnąć wydajność pierwszego etapu na poziomie $> 85\%$ (zarówno dla akroleiny, jak i kwasu akrylowego), a drugiego etapu na poziomie $> 99\%$ (konwersja akroleiny). • Zastosowanie wysokowrzącego rozpuszczalnika organicznego do absorpcji kwasu akrylowego może skutkować niższą wydajnością ze względu na większe straty kwasu akrylowego w gazach wentylacyjnych. • Użycie ciężkiego rozpuszczalnika ekstrakcyjnego po wchłonięciu wody może prowadzić do złej jakości produktu.
Procesy autorskie	<ul style="list-style-type: none"> • Poszczególne procesy są zastrzeżone dla właściciela procesu lub przez licencjonodawcę procesu.
Współprodukty	Brak.
Produkty uboczne	Kwas octowy.
Surowce	<ul style="list-style-type: none"> • Rozpuszczalniki organiczne są niezbędne do absorpcji kwasu akrylowego w gazie reaktorowym. • Ponieważ kwas akrylowy jest łatwo polimeryzowany, często stosowane są inhibitory (takie jak hydrochinon), a kolumny destylacyjne są zazwyczaj eksploatowane przy obniżonym ciśnieniu (w celu obniżenia profilu temperaturowych kolumn).
Energia	<ul style="list-style-type: none"> • Reakcja jest egzotermiczna i dlatego ciepło można odzyskać z gazów reakcyjnych (np. w celu wytworzenia pary). • Możliwe jest zastąpienie gazu upustowego z reaktora świeżą parą. • Wchłanianie kwasu akrylowego do wysoko wrzącego rozpuszczalnika organicznego powoduje mniejsze zużycie energii, ponieważ unika się zapotrzebowania na energię podczas usuwania ścieków i suszenia rozpuszczalnika. • Zastosowanie ciężkiego rozpuszczalnika do ekstrakcji zużywa mniej energii, ponieważ nie ma potrzeby jego destylacji.

Kwas akrylowy (kwas prop-2-enowy)	
Powietrze	<ul style="list-style-type: none"> Gaz z reaktora, który pozostaje po absorpcji kwasu akrylowego, musi zostać odpowietrzony, ponieważ może zawierać akroleinę (która jest toksyczna). Zastosowanie wysokowrzącego rozpuszczalnika organicznego do absorpcji kwasu akrylowego da strumień gazów odlotowych z reaktora, który zawiera wyższe poziomy kwasu akrylowego i który prawdopodobnie również zawiera część rozpuszczalnika absorpcyjnego.
Woda	<ul style="list-style-type: none"> Wysokowrzące rozpuszczalniki organiczne, takie jak bifenyl i eter difenylowy, są niebezpieczne dla środowiska. Użycie wody do wchłonięcia kwasu akrylowego spowoduje powstanie wodnego strumienia odpadów. Należy ją usunąć z rozpuszczalników, a następnie poddać oczyszczeniu biologicznym.
Odpady	<ul style="list-style-type: none"> Katalizatory stosowane do jednoetapowego utleniania mają stosunkowo ograniczoną żywotność i dlatego należy je często wymieniać. Katalizatory stosowane do konwersji propenu w akroleinę mają długi okres użytkowania, być może wymagając wymiany dopiero po 10 latach stosowania. W wyniku ostatecznej izolacji kwasu akrylowego w procesie destylacji powstaje ciężka frakcja, która może być wykorzystana jako paliwo. Ilość ta może być zminimalizowana (a wydajność zmaksymalizowana) poprzez konwersję dimeru kwasu akrylowego na monomer, który może być ponownie poddany procesowi.
Zapach	<ul style="list-style-type: none"> Akroleina ma silny zapach. Wysoko wrzące rozpuszczalniki organiczne mogą mieć nieprzyjemny zapach. Niektóre lekkie rozpuszczalniki organiczne do ekstrakcji kwasu akrylowego (np. octan butylu, 2-butanon) mają charakterystyczne zapachy.

2.1.2.3.3 Kwas adypinowy

Komercyjna produkcja kwasu adypinowego odbywa się w dwóch etapach. W pierwszym etapie utlenianie cykloheksanu, czyli uwodornienie fenolu, daje mieszaninę cykloheksanonu i cykloheksanolu (znaną jako alkohol ketonowy). W drugim etapie alkohol ketonowy jest katalitycznie (miedź, sole wanadu) utleniany kwasem azotowym. Produktami ubocznymi są kwasy glutarowy i Bernsteina oraz tlenki azotu, zwłaszcza N_2O . NO_x jest pozbawiony powietrza, dając strumień gazów odlotowych. Woda jest usuwana z mieszaniny reakcyjnej przez destylację, dając strumień ścieków. Kwas adypinowy jest izolowany i oczyszczany poprzez dwustopniową krystalizację/wirowanie i przemywanie wodą.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: W procesie tym uwalniane są znaczne ilości podtlenku azotu (N_2O) z kolumn odpędowych i krystalizatorów. Ten bogaty w N_2O off-gaz może być ponownie wykorzystany na dwa sposoby:

- poprzez spalanie w wysokiej temperaturze w obecności pary wodnej w celu wytworzenia kwasu azotowego (wykorzystuje się w tym celu N_2O z gazów odlotowych, a także unika się generowania N_2O w produkcji kwasu azotowego); lub
- poprzez zastosowanie N_2O do selektywnego utleniania benzenu do fenolu.

Jeśli N_2O nie jest używany ponownie, dwie najczęściej stosowane techniki końca procesu są rozkładem katalitycznym i zniszczeniem termicznym:

- W procesie rozkładu katalitycznego do rozkładu N_2O na N_2 i O_2 wykorzystywane są katalizatory z tlenkiem metali (np. MgO). Ciepło z silnie egzotermicznej reakcji może być wykorzystane do wytworzenia pary. Katalizator zazwyczaj musi być wymieniany dwa razy w roku.
- Niszczanie termiczne polega na spalaniu mieszaniny gazów odlotowych i metanu. N_2O działa jako źródło tlenu i jest redukowany do azotu, co powoduje emisję NO i niektórych pozostałości N_2O . Proces spalania może być wykorzystywany do podnoszenia pary wodnej. Ciepło rozkładu N_2O , w połączeniu z energią paliwa, pomaga w dostarczaniu taniej pary.

Technologia pieców redukcyjnych została opracowana przez firmę Bayer, a eksploatacja rozpoczęła się w 1994 roku. Inny niemiecki producent, firma BASF, zainstalowała system katalityczny w swoim zakładzie w Ludwigshafen w 1997 roku. W czerwcu 1998 r. francuska spółka Alsachimie, spółka zależna Rhodia, uruchomiła w swoim zakładzie w Chalampe system przetwarzania N_2O na kwas azotowy.

Koszty rozkładu katalitycznego i zniszczenia termicznego są zasadniczo podobne.

Inne emisje: Cząsteczki kwasu adypinowego z procesu suszenia i przenoszenia. Inne substancje organiczne z substratów, absorberów i kolumn oczyszczających w sekcji alkohol ketonowy. Kwasy: kaproinowy, adypinowy, walerynowy, masłowy, propionowy i octowy (wszystkie mają ostry zapach) pochodzące z oczyszczania i przechowywania kwasów.

Woda: Etap cykloheksanonu/ol: Katalizator i substancje organiczne z oczyszczania alkoholu ketonowego. Tłusta woda. Strumienie odpadów o niskiej zawartości PH zawierające kwasy: adypinowy, borowy, glutarowy i bursztynowy z kwasem miedziowym, wanadowym i siarkowym. Specjalne techniki kontroli to systemy wymiany jonowej służące do usuwania soli nieorganicznych, takich jak sole miedzi lub wanadu z katalizatorów; odparowywanie i krystalizacja w celu odzyskania kwasu borowego i innych produktów ubocznych. Pozostałe organiczne składniki ścieków są oczyszczane biologicznie. Obciążenia organiczne mogą być zmniejszone poprzez optymalną separację faz i ekstrakcję ze spalaniem fazy organicznej.

Faza kwasu adypinowego: Łój macierzysty z pierwszego wirowania (surowego kwasu adypinowego) jest częściowo recykulowany do reaktora utleniającego, a upust jest przetwarzany w celu odzyskania HNO_3 , katalizatora i kwasów organicznych. Ciecz macierzysta i woda płuczająca z drugiego wirowania są ponownie wykorzystywane w pierwszym etapie wirowania. Strumień ścieków z destylacji jest oczyszczany biologicznie z wysoką skutecznością ($> 90\%$ eliminacja ChZT). Dzięki oddzieleniu niezanieczyszczonych strumieni wody chłodzącej, recyklingowi wodnych strumieni odpadów, odzyskowi HNO_3 oraz zmianie z pracy przerywanej na ciągłą, w istniejącym zakładzie przepływ ścieków mógłby zostać zmniejszony o 98% , a ładunek ChZT o 86% (Bayer). Emisja po oczyszczeniu biologicznym wynosi < 3 kg TOC/t produktu.

Odpady: Katalizator z alkoholem ketonowym z czyszczenia zakładu. Nielotne pozostałości organiczne i organiczne pozostałości z odzysku z produkcji alkoholu ketonowego. Odpady powstające w czasie postoju, tj. skażony smołą piasek, pozostałości utleniaczy, ketonowe pogłębiarki wanny z alkoholem. Zamiatanie kwasu borowego. Żrące pozostałości po myciu.

2.1.2.3.4 Kwas karboksylowy

Kwas karboksylowy jest wykorzystywany do produkcji waniliny, waniliny etylowej, alantoiny, żywic jonowymiennych oraz jako surowiec w przemyśle farmaceutycznym. Istnieje kilka różnych procesów produkcji kwasu glioksyłowego:

- **Utlenianie glioksalu:** roztwór glioksalu w wodzie jest utleniany kwasem azotowym lub tlenkami azotu. W pierwszym etapie rozdzielania kwas szczawiowy krystalizuje się w temperaturze około 20°C . Przy dalszym chłodzeniu do temperatury od -10°C do 0°C , kwas glioksalowy krystalizuje się.
- **Utlenianie aldehydu octowego:** podczas utleniania aldehydu octowego do produkcji glioksalu, Wytwarzany jest 10% kwas glioksyłowy. Wzrost temperatury i wyższe stężenie kwasu azotowego zapewni większe ilości kwasu glioksyłowego.
- **Utlenianie etylenu:** etylen jest utleniany kwasem azotowym do kwasu glioksyłowego w obecności soli palladu.
- **Ozonoliza bezwodnika maleinowego:** surowcem do produkcji kwasu glioksyłowego z ozonolizą jest bezwodnik maleinowy. W procesie wykorzystuje się temperatury w zakresie od -15°C do -25°C . Produktami ubocznymi są kwas mrówkowy i kwas węglowy. Zaletą jest to, że do utleniania kwas azotowy jest zastępowany ozonem, a tym samym można oczekiwać niższej emisji. Wadą tego procesu jest duża ilość energii elektrycznej niezbędnej do produkcji ozonu. Spalane są spaliny z instalacji do ozonolizy. Płynne produkty uboczne, zanieczyszczone rozpuszczalniki i pozostałości po destylacji z zakładów ozonolizy mogą być spalane.

2.1.2.3.5 Kwas mrówkowy

Kwas mrówkowy może być produkowany jako produkt uboczny przy wytwarzaniu kwasu octowego (utlenianie katalityczne w fazie ciekłej) lub z dróg opartych na mrówczanie metylu, mrówczanie metylu przez mrówczan lub mrówczan sodu.

2.1.2.3.6 Kwas metakrylowy

Kwas metakrylowy jest wytwarzany w procesie cyjanohydryny acetonowej lub katalitycznego utleniania izobutyleny w fazie gazowej lub trzeciorzędowego butanolu. Proces cyjanohydryny acetonowej składa się z pięciu etapów, począwszy od konwersji cyjanohydryny w amid w mieszanym zbiorniku reakcyjnym. Następnie amid jest hydrolizowany do kwasu metakrylowego. Kwas metakrylowy jest odzyskiwany w separatorze faz i oczyszczany przez destylację. Materiał organiczny jest odzyskiwany do recyklingu, a zużyty kwas może być odzyskany.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Gazy wentylacyjne z separatora produktów ubocznych - kwasów. Gazy wentylacyjne z reaktora i hydrolizer, zawierające tlenek węgla, dwutlenek siarki i związki organiczne, w tym kwas metakrylowy. Techniki kontrolne obejmują zniszczenie bogatego w paliwo otworu wentylacyjnego w palniku gazowym.

Woda: Strumienie odpadów z systemów próżniowych zawierających substancje organiczne. Ścieki z jednostki odzysku organicznego. Specjalne techniki kontrolne obejmują odzyskiwanie substancji organicznych z wody oczyszczonej.

2.1.2.3.7 Kwas propionowy

Kwas propionowy jest wytwarzany albo jako produkt uboczny przy produkcji kwasu octowego, albo w procesie tlenowym.

2.1.2.3.8 Kwas tereftalowy

Kwas tereftalowy jest wytwarzany poprzez najpierw utlenianie paraksyleny w cieczy nośnej kwasu octowego w celu wytworzenia surowego kwasu tereftalowego, a następnie selektywne katalityczne uwodornienie surowego produktu w celu umożliwienia odzyskania czystego kwasu tereftalowego. Zarówno na etapie utleniania, jak i oczyszczania stosuje się krystalizację produktów reakcji, a następnie oddzielenie fazy stałej od ciekłej (za pomocą wirówki lub filtra) oraz suszenie fazy stałej w celu odzyskania czystego kwasu tereftalowego z rozpuszczalników/produktów ubocznych procesu. Specjalne techniki kontrolne obejmują: odzyskiwanie śladowych ilości kwasu organicznego i katalizatora produktu ubocznego jako pozostałości stałej; optymalizację warunków reaktora w celu zminimalizowania produkcji produktu ubocznego; laguny w celu sprostania szczytowym ładunkom BZT (z płukania sprzętu lub blokady procesu) oraz spalanie gazów odpadowych.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Gazy z etapu utleniania zawierające tlenek węgla, kwas octowy, octan metylu, paraksylen i bromek metylu. Odpowietrznik kolumny z odzyskiem rozpuszczalnika (zawierający tlenek węgla, octan metylu, para-ksylen i kwas octowy). Odpowietrznik absorbera atmosferycznego (zawierający kwas octowy i octan metylu). Gazy odlotowe ze skrubera oczyszczalni zawierające kwasy tereftalowy i octowy. Osuszacze gazów (zawierające octan metylu, kwas octowy i para-ksylen).

Woda: Wodny kondensat z odzysku rozpuszczalnika i kolumny do dehydratacji kwasu octowego zawierające kwas octowy, formaldehyd, octan metylu, paraksylen i metanol. Ścieki z oczyszczania surowego kwasu tereftalowego zawierają kwas para-toluowy, kwas tereftalowy,

kwas benzoesowy i inne kwasy organiczne, wraz z manganem i solami kobaltu. Kondensat wodny z oczyszczania pozostałości krystalizatorów parowych. Odzyskanie produktu ubocznego. Obróbka biologiczna z powodu dużego obciążenia BZT.

Odpady: Placek filtracyjny z obszaru odzysku pozostałości.

2.1.2.4 Estry

2.1.2.4.1 Akrylan

Akrylan jest wytwarzany w procesie estryfikacji kwasu akrylowego różnymi alkoholami (np. CH_3OH lub $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Emisje wysoce uciążliwych zapachów są minimalizowane poprzez spalanie zarówno ścieków, jak i gazów odlotowych.

2.1.2.4.2 Tereftalan dimetylu (DMT)

DMT jest używany do produkcji żywic poliestrowych do włókien i folii fotograficznych. DMT jest wytwarzany w procesie utleniania paraksylenu i metanolu przy jednoczesnym estryfikacji. Na pierwszym etapie utleniania p-ksylen jest utleniany katalitycznie za pomocą powietrza do kwasu p-toluilowego (PTS) i wody. Pierwszy stopień estryfikacji przekształca PTS i metanol w PTE (metyloester para-toliloamidowy) i wodę. PTE jest następnie utleniany do MMT (tereftalan monometylu) i wody. W drugim etapie estryfikacji, z MMT i metanolu powstają DMT i woda. Surowy DMT jest oczyszczany przez destylację. Metanol stosowany w produkcji DMT może być poddany recyklingowi na etapie polimeryzacji (produkcja PET). Ścieki mogą być spalane, ale również oczyszczane w oczyszczalni ścieków. Nawet jeśli reakcja jest egzotermiczna, do utrzymania procesu w odpowiedniej temperaturze (powyżej temperatury topnienia produktów) wymagana jest duża ilość energii. DMT może być również produkowany w procesie estryfikacji kwasu tereftalowego i metanolu.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Wysokie stężenia pyłów organicznych w gazie wylotowym reaktora utleniającego są redukowane poprzez chłodzenie (z odzyskiem ciepła), płukanie (w celu usunięcia związków polarnych) i filtrację węgla aktywnego. Pozostałości organiczne są spalane, a gazy odpadowe filtrowane (w celu usunięcia kobaltu i manganu). Gazy odpowietrzające są płukane w płuczce, a pozostały gaz jest spalany.

Woda: Strumień ścieków jest spalany.

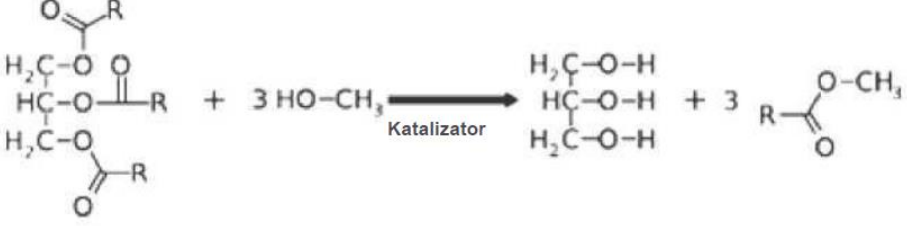
Odpady: Niebezpieczne odpady są spalane.

Energia: Proces egzotermiczny z odzyskiem energii.

2.1.2.4.3 Octan etylu

Octan etylu jest wytwarzany w procesie estryfikacji kwasu octowego i metanolu ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) lub z aldehydu octowego przy zastosowaniu reakcji Tishchenko.

2.1.2.5 Estry metylowe kwasów tłuszczowych stosowane jako biodiesel

Biodiesel (FAME)	
Zastosowania	Biodiesel ze źródeł odnawialnych, w tym recyklaty z takich źródeł; stosowany w postaci czystej lub zmieszanej z paliwami mineralnymi do celów transportowych i energetycznych, jako środek smarny i półprodukt do produkcji innych substancji organicznych.
Transestryfikacja kwasów tłuszczowych z olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych	
Rozpowszechnienie	Stanowi około 90 % produkcji biodiesla w UE.
Podsumowanie	<p>Triglicerydy są transestryfikowane do estrów monoalkilowych długołańcuchowych kwasów tłuszczowych przez reakcja z prostymi alkoholami, głównie metanolem. Produktem ubocznym jest gliceryna.</p>  <p style="text-align: center;">Rycina 2.2: Transestryfikacja triglicerydów do FAME</p> <p>W niektórych zakładach wolne kwasy tłuszczowe są estryfikowane w ramach tego samego lub oddzielnych etapów reakcji. Fazy biodiesla i gliceryny muszą być następnie rozdzielone i oczyszczone. Etapy procesu mogą obejmować osadzanie się grawitacji, odwirowywanie, destylację i filtrację.</p>
Opcje procesu	<ul style="list-style-type: none"> Substrat reakcji: Chociaż transestryfikacja/estryfikacja może być przeprowadzona z kilkoma alkoholami, metanol ma pewne zalety: <ul style="list-style-type: none"> - Wymaga on możliwie najniższego stosunku masy metanolu do masy surowca. - Oddzielenie wody od metanolu może być dokonane poprzez prostą destylację (wewnętrzny recykling) w porównaniu z etanolem. - Specyfikacja paliwowa dla biodiesla opiera się głównie na estrach metylowych. Warunki pracy: niska temperatura (poniżej temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej) i proces niskociśnieniowy (zwykle warunki atmosferyczne) oraz nadmiar alkoholu. Katalizator: jednorodny (zasadowy lub kwaśny), niejednorodny, enzymatyczny. Pojedyncze lub wielokrotne surowce: oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce lub odpadowe oleje spożywcze. Niektóre technologie są ponadto w stanie przetwarzać surowce zawierające większe ilości wolnych kwasów tłuszczowych, stosując albo wstępną estryfikację wolnych kwasów tłuszczowych katalizowaną kwasem, po której następuje transestryfikacja, albo bezpośrednio przetwarzanie wszystkich materiałów tłuszczowych na biodiesel w jednym etapie poprzez wysokotemperaturową estryfikację kwasów.
Wydajność	Zależy od opcji procesu i materiału wsadowego: 80–99+ %.
Procesy autorskie	Agrartechnik Schlaitdorf, Axens, BDI, CD-Technology, GEA Westfalia, CPM Sket, CMB, DeSmet Ballestra, Energea Lurgi, STH Engineering.
Współprodukty	Gliceryna (około 10 % całkowitej produkcji zakładu).
Produkty uboczne	Przetwarzanie nasion roślin oleistych nie jest częścią procesu biodiesla, ale może również powodować powstawanie odpadów lub produktów ubocznych.

Surowce i katalizatory	<ul style="list-style-type: none"> „Pierwsza Generacja”: Oleje jadalne zdominowane przez C18, takie jak olej rzepakowy, olej sojowy, olej palmowy, olej słonecznikowy, olej rzepakowy, dodatkowo tłuszcz zwierzęcy i zużyte oleje (również zdominowane przez C18). „Druga generacja”: zużyty olej spożywczy; paliwa w ramach badań i rozwoju (olej jathropa, olej z alg, olej z innych mikroorganizmów) lub estry, które nie są C18. Metylan sodu lub etylan potasu (alkohol i katalizatory wykorzystywane w mieszaninie). Alkohol: (przede wszystkim metanol, ale możliwy etanol/butanol). Wodorotlenek sodu lub potasu. Kwas solny i siarkowy (do neutralizacji zasad po etapie reakcji).
Energia	Energia elektryczna dla pomp, systemów sterowania, itp., specyficzne zużycie energii: 50–160 kWh/t biodiesla. Para i inna energia cieplna do ogrzewania reaktorów, destylacji itp., specyficzne zużycie energii: 300-480 kWh/t biodiesla.
Powietrze	VOC. Niektóre niebezpieczne, głównie metanol.
Woda	Ścieki: kocioł, zmiękczacze wody i przedmuch wieży chłodniczej.

Biodiesel (FAME)	
	<ul style="list-style-type: none"> Płukanie produktu biodiesla w celu usunięcia zanieczyszczeń. Woda do mycia zawiera glicerynę, metanol, nieprzereagowane oleje wsadowe i częściowo biodiesel. Niektóre małe podmioty gospodarcze zajmujące się biodieslem mogą wykorzystywać żywice lub absorbenty organiczne do usuwania zanieczyszczeń zamiast destylacji całej surowej FAME. Metanol jest usuwany z tej wody przez destylację i ponownie wykorzystywany do procesu. Woda do mycia biodiesla i surowa gliceryna (z odzyskiem metanolu lub bez) mają bardzo wysokie BZT (10 000-15 000 mg/l); jednakże gliceryna i metanol są wysoce biodegradowalne i jeśli zostaną załadowane do oczyszczalni ścieków o wystarczającej wydajności, mogą ulec całkowitej biodegradacji. Większość metanolu pozostałego po procesie biodiesla znajduje się w surowej glicerynie, ale na ogół jest odzyskiwany. Niewykorzystany katalizator i mydła z produktu ubocznego gliceryny są neutralizowane i usuwane. Sole mogą również tworzyć się w tej fazie i mogą być odzyskiwane jako inny produkt uboczny do wykorzystania jako nawóz. Większość zużywanej wody jest poddawana recyklingowi wewnętrznemu.
Odpady	<ul style="list-style-type: none"> Aby usunąć zanieczyszczenia, biodiesel może być filtrowany w celu usunięcia resztkowych monoglicerydów katalizatora itp. Powstały placek filtracyjny jest odpadem. Zużyte media filtracyjne, takie jak ziemia krzemkowa, środki wspomagające filtrowanie, żywice i worki (torby) nasycone biodieslem mogą się samoczynnie zapalić. Odpady zawierające metanol, takie jak surowa gliceryna, będą miały niską temperaturę zapłonu i prawdopodobnie zostaną sklasyfikowane jako odpady niebezpieczne. Odpady zawierające zużyty katalizator, które nie zostały unieszkodliwione, są potencjalnie korozyjne i prawdopodobnie zostaną sklasyfikowane jako odpady niebezpieczne.
Zapach	Proces ten może emitować nieprzyjemne zapachy i wymagane są środki kontroli zapachów.

2.1.2.6 Octany

2.1.2.6.1 Octan winylu

Octan winylu może być produkowany poprzez utlenianie etylenu ($C_2H_4 + \frac{1}{2} O_2 + CH_3COOH$) lub katalityczne dodawanie acetyleny do kwasu octowego ($C_2H_2 + CH_3COOH$). Etylen, kwas octowy i tlen przechodzą w reakcji fazy lotnej w temperaturze 160°C i 8 barg na katalizatorze metali szlachetnych z palladem oraz octanem złota i potasu osadzonym na złożach krzemionki. Produkt jest tłumiony, dwutlenek węgla jest usuwany za pomocą gorącego węgla potasu, a nieprzetworzony tlen i etylen są poddawane recyklingowi. Aldehyd octowy, octan etylu i wyższe estry powstają jako produkty uboczne. Strumień oczyszczający zapobiega odkładaniu się substancji obojętnych. Nieskonwertowany kwas octowy jest oddzielany od produktu surowego przez destylację i poddawany recyklingowi. Octan winylu jest oczyszczany w szeregu kolumn destylacyjnych. Octan winylu może być również produkowany z acetyleny i kwasu octowego.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Węglowodory z przedmuchiwania pętli reaktora. Dwutlenek węgla z systemu absorpcji/desorpcji.

Woda: Octan sodu w zneutralizowanym odpływie wodnym z usuwania wody.

Odpady: Wysokie kotły, produkty końcowe świetlne itp. są wykorzystywane jako paliwo.

2.1.2.7 Etery

2.1.2.7.1 Etery glikolowe

Etery mono-, di i wyższe glikolu są produkowane katalitycznie z tlenku alkenu (tlenek etylenu lub propylenu) i alkoholu (metanol lub n-butanol). Produkty są oczyszczane w drodze destylacji, a strumienie resztkowe (zawierające katalizatory) są spalane.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: VOC, tlenek etylenu i tlenek propylenu (głównie ze źródeł ulotnych).

Woda: Oczyszczanie

biologiczne. **Odpady:** Brak

istotnych odpadów. **Energia:**

Proces egzotermiczny.

2.1.2.7.2 METER metylo-tert-butyłowy (MTBE) i eter etylo-tert-butyłowy (ETBE)

MTBE jest ważnym dodatkiem do benzyny, a więcej informacji można znaleźć w REF BREF. Niewielka produkcja następuje w wyniku odwodornienia izobutanu i jego utleniania. Większość MTBE jest jednak wytwarzana przez dodanie metanolu do izobutenu, w obecności katalizatora kwasowego ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_8$). Surowy produkt oczyszcza się przez destylację. Po zintegrowaniu produkcji w rafinerii, jako wsad wykorzystuje się mieszaninę zawierającą różne butany, buteny i izobuten, a po reakcji izobutenu, pozostałe związki są zwracane do rafinerii. Metanol jest odzyskiwany. Jako paliwo mogą być wykorzystywane produkty uboczne trzeciorzędowego alkoholu butyłowego, eteru dimetyłowego i di-izobutenu.

ETBE jest wytwarzany w procesie podobnym do MTBE, ale z wykorzystaniem etanolu, a nie metanolu. Produkcja ETBE jest opisana w REF BREF.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Technologia końcowa: użycie pochodni. Ubytki VOC w przeważającej części pochodzące z ukrytych źródeł.

Woda: Ścieki są oczyszczane fizycznie (usuwanie piasku/oleju poprzez filtrację i separację grawitacyjną) i biologicznie.

Odpady: Nie zidentyfikowano znaczących odpadów procesowych. Używany katalizator obrabiany zewnętrznie. Pozostałe płyny są poddawane recyklingowi lub również oczyszczaniu zewnętrznemu.

Energia: Proces egzotermiczny.

2.1.2.8 Epoksydy

Tlenek etylenu jest szczegółowo rozpatrywany w Rozdziale 7.

Produkcja tlenu propylenu jest zawarta w tym dokumencie tylko w zarysie.

Tlenek propylenu (procesy produkcyjne z wyłączeniem koprodukcji ze styrenem)	
Zastosowania	<p>Tlenek propylenu (PO) jest głównym produktem przemysłowym, którego produkcja wynosi ponad 7 mln ton rocznie na całym świecie.</p> <p>Około 70 % z niego jest wykorzystywane do produkcji polioli eterycznych, które są surowcem do produkcji poliuretanów. Pozostała część jest wykorzystywana do produkcji glikolu propylenowego, który jest surowcem do produkcji nienasyconych poliestrów oraz dodatkiem do produktów spożywczych i kosmetyków.</p>
Opcje procesu	<p>Dostępne są następujące ścieżki produkcyjne:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Koprodukcja ze styrenem. Jest to opisane w rozdziale 5 dotyczącym produkcji styrenu. • Proces chlorohydrynowy. Ma to duży wpływ na środowisko naturalne ze względu na duże zużycie energii elektrycznej do produkcji chlorku jako surowca oraz produkcję około 40 ton ścieków i 2 ton soli chlorkowych na tonę PO. Był to główny proces produkcji zarówno tlenku etylenu, jak i PO, ale od lat 40. XX wieku podupada, w następstwie rozwoju bardziej efektywnego procesu bezpośredniego epoksydowania z wykorzystaniem katalizatora srebra. Proces chlorohydrynowy jest obecny tylko w jednym państwie członkowskim w UE i nie jest dalej rozpatrywany w niniejszym dokumencie. • Epoksydacja propylenu nadtlaniem wodoru. Pierwszy etap reakcji pozwala na uzyskanie 90-procentowej konwersji nadtlenu wodoru (HP) w fazie ciekłej przy ciśnieniu 30 barów i temperaturze poniżej 90 °C z wykorzystaniem metanolu jako rozpuszczalnika. Wytworzony PO jest usuwany z mieszaniny reakcyjnej przez destylację. Dodaje się więcej olefin i na drugim etapie reakcji uzyskuje się konwersję HP powyżej 99 %. Wytworzony PO jest ponownie usuwany z mieszaniny reakcyjnej w drodze destylacji. Zoptymalizowany proces, wykorzystujący katalizator TS-1, może osiągnąć całkowitą selektywność PO przekraczającą 94 %. <p>Nieprzereagowany strumień gazów odlotowych propylenu jest ze względów bezpieczeństwa zwracany do głównego reaktora po usunięciu śladów tlenu. Nadtlenek wodoru jest całkowicie przetwarzany, a konwersja propylenu w tym procesie jest prawie ilościowa. Rozpuszczalnik metanolowy jest poddawany recyklingowi, a końcowy strumień wody jest badany na obecność śladowych ilości glikoli i metoksypropanoli przed odprowadzeniem do oczyszczalni ścieków.</p> <p>Korzyści dla środowiska naturalnego obejmują: zmniejszenie ilości ścieków o 70-80 % i zużycia energii o 35 % w porównaniu z istniejącymi technologiami opartymi na produktach ubocznych; zmniejszenie infrastruktury i fizycznego śladu ekologicznego dzięki prostszej integracji surowców i unikaniu produktów ubocznych. Jednak w tych procesach dochodzi do dodatkowych strat energii, w postaci przekształcania wodoru w wodę.</p> <p>Ta trasa prowadzi do najmniejszego śladu ekologicznego. Ponieważ jednak w Europie istnieje tylko jeden zakład produkcyjny, dostępne informacje są ograniczone. W związku z tym nie jest on dalej rozpatrywany w niniejszym dokumencie.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Epoksydacja propylenu nadtlaniemami organicznymi. Japońska firma chemiczna opracowała metodę produkcji tylko PO z wykorzystaniem wodorotlenku kumenu (CMHP). Kumen jest utleniany w powietrzu w celu uzyskania wodorotlenku kumenu. Alkohol kumylowy (CMA) i PO są otrzymywane z CMHP i propylenu w obecności wysokoaktywnego katalizatora epoksydacji tytanu. CMA jest uwodorniony w celu uzyskania kumenu, która jest poddawana recyklingowi w tym procesie. Proces ten nie jest dalej rozpatrywany w niniejszym dokumencie. • Epoksydacja przy użyciu stopionych soli. Proces epoksydowania propylenu przy użyciu stopionych soli alkaliczno-azotowych został opracowany przez firmę w USA. W procesie tym zgłaszana jest selektywność PO wynosząca 65 % przy 15 % konwersji propylenu, gdy mieszanina propylen-powietrze przepływa przez stopioną mieszaninę soli alkaliczno-azotanowej. Podtlenek azotu (N₂O) był szeroko badany jako alternatywny środek utleniający do epoksydowania propylenu, zwłaszcza po odkryciu zeolitu Fe-ZSM-5, w którym selektywne utlenianie mogło wynosić do 80 %. Technika ta nie jest powszechnie stosowana, więc nie jest dalej rozważana w niniejszym dokumencie.

2.1.2.9.1 Bezwodnik octowy

Główne szlaki produkcyjne to szlak kwasu octowego/ketenu oraz karbonatyzacja octanu metylu:

- W trybie kwasu octowego/ketenu kwas octowy ulega rozkładowi katalitycznemu (krakingowi), dając keten i wodę w temperaturze 700°C i pod zmniejszonym ciśnieniem. Alternatywnie, można zastosować nadciśnienie. Opary produktów z tego procesu składają się z ketenu, niektórych nieprzereagowanych kwasów octowych i produktów ubocznych. Keten dodaje się do kwasu octowego pod zmniejszonym ciśnieniem, aby otrzymać bezwodnik octowy, który jest odzyskiwany w procesie destylacji.
- W procesie karbonatyzacji metanol jest najpierw estryfikowany kwasem octowym (ewentualnie ze źródła poddanego recyklingowi) lub częścią produktu bezwodnika octowego, aby uzyskać octan metylu. W wyniku karbonylowania octanu metylu otrzymuje się bezwodnik octowy. Szlak ten jest związany z karbonatyzacją metanolu do kwasu octowego.

2.1.2.9.2 Bezwodnik maleinowy

Bezwodnik maleinowy jest stosowany do produkcji nienasyconych poliestrów, produkcji kwasu fumarowego i maleinowego, jako półprodukt do produkcji pestycydów, fungicydów, insektycydów i herbicydów oraz jako dodatek do oleju smarowego. W 1991 r. 36 % zdolności produkcyjnych kwasu maleinowego nadal opierało się na utlenianiu benzenu, a pozostała część pochodziła z utleniania związków C₄, w szczególności butanu i butenu. Niewielka ilość produktu ubocznego w postaci bezwodnika maleinowego powstaje w wyniku produkcji bezwodnika ftalowego.

Utlenianie benzenu: Większość reaktorów wykorzystuje do reakcji stałe złożone katalizatorów, ale stosowane są również reaktory ze złożem fluidalnym. We wszystkich różnych procesach utleniania benzenu stosowane są podobne katalizatory oparte na V₂O₅ (mogą być modyfikowane za pomocą MoO₃). Ze względu na wysoce egzotermiczną reakcję stosuje się zwykle reaktory wiązek rurowych z maksymalnie 13 000 rur chłodzonych zewnątrz. Sole stopione są stosowane jako cyrkulująca ciecz do wymiany ciepła w celu usunięcia ciepła reakcji i wytworzenia pary (około 80 % ciepła może być wykorzystane do produkcji pary). Utlenianie mieszaniny benzenu i powietrza odbywa się w temperaturze 350-450°C i ciśnieniu 1,5-2,5 bara, przy czasie przebywania w katalizatorze wynoszącym około 0,1 s i nadmiarze powietrza. W celu oddzielenia bezwodnika maleinowego od mieszaniny gazów reakcyjnych, gaz reakcyjny jest chłodzony w kilku wymiennikach ciepła. W ostatniej chłodnicy temperatura jest niższa od temperatury skraplania bezwodnika, a 50 % do 60 % bezwodnika otrzymuje się bezpośrednio z mieszaniny gazów reakcyjnych. Pozostała część jest wyłukiwana wodą w absorberze odzyskiwania produktu w postaci kwasu maleinowego. Kwas maleinowy 40 % jest przekształcany w bezwodnik maleinowy, zwykle w drodze destylacji azeotropowej z ksylenem. W niektórych procesach można zastosować w tym momencie parownik próżniowy o podwójnym działaniu.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Odpowietrznik absorbera do odzysku produktu zawiera CO, CO₂, benzen, kwas mrówkowy i formaldehydowy; benzen jest odzyskiwany poprzez adsorpcję (np. na węglu aktywnym) i ponownie wykorzystywany w procesie produkcji. Ulotne emisje benzenu, kwasu maleinowego i bezwodnika maleinowego powstają również podczas przechowywania i postępowania z tymi substancjami. Emisja ksyleny z pomp próżniowych i kolumny ksylenowej.

Woda: Zawartość ksyleny w ściekach jest ekstrahowana w kolumnie ksylenowej. Ścieki są oczyszczane w centralnych obiektach biologicznych.

Energia: Bardzo egzotermiczna reakcja.

Utlenianie butenu: Zasada utleniania butanu jest bardzo podobna do utleniania benzenu. Ponownie zastosowano reaktory rurowe stacjonarne z katalizatorem na bazie V₂O₅. Mieszaninę

odbywa się w temperaturze 350-450°C i 2-3 bar. Ważnymi produktami ubocznymi tej reakcji są CO₂, CO, formaldehyd oraz kwasy: octowy, akrylowy, fumarowy, krotonowy i glioksyłowy. Wariant procesowy wykorzystuje katalizator V₂O₅-H₃PO₄ w złożu fluidalnym, a jego zaletą jest łatwiejsze usuwanie ciepła przy stałej temperaturze reakcji. W przeciwieństwie do utleniania benzenu w pracy, nie zachodzi częściowa kondensacja bezwodnika maleinowego. Gaz reakcyjny jest przemywany rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu maleinowego. Rozcieńczony roztwór kwasu maleinowego jest zagęszczany w próżni lub za pomocą środków uzdatniających wodę. Spaliny zawierają od 10 % do 20 % początkowych węglowodorów, które mogłyby zostać usunięte przez spalanie. Należy wziąć pod uwagę emisję z jednostek odwadniających.

Utlenianie butanu: N-butan jest najbardziej ekonomicznym surowcem do produkcji bezwodnika maleinowego. Warunki procesu są podobne do tych, które dotyczą utleniania benzenu. Ponownie, katalizatory są oparte na tlenkach wanadu, ale różnią się one w promotorach takich jak fosfor i tlenki Fe, Cr, Ti, Co, Ni, Mo. Stosowane są zarówno procesy ze złożem stałym, jak i fluidalnym (np. proces ALMA). Egzotermiczne ciepło reakcji jest usuwane z reaktora, wytwarzając parę o wysokim ciśnieniu. Występują emisje z jednostek odwadniających. Spaliny z reaktora (po oczyszczeniu) są spalane, ponieważ zawierają nieprzereagowany materiał wsadowy butan i tlenek węgla.

2.1.2.9.3 Bezwodnik ftalowy

Bezwodnik ftalowy jest wytwarzany w fazie gazowej (lub ciekłej) katalitycznego utleniania ortoksyłenu (lub naftalenu) za pomocą powietrza. Gazy z reaktora są chłodzone, a surowy produkt ulega desublimacji w kondensatorach przed destylacją próżniową do wymaganej czystości. Gazy są albo oczyszczane wodą, albo spalane.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Gaz odlotowy ze skrubera skraplacza przełączeniowego zawiera bezwodnik ftalowy, bezwodnik maleinowy, różne kwasy, dwutlenek siarki i tlenek węgla. Produkty spalania ze spalonych pozostałości i górne części z kolumn destylacyjnych. Specjalne techniki kontrolne obejmują płukanie na mokro gazów odlotowych z kondensatora, z odzyskiem bezwodnika maleinowego w procesach takich jak odwodnienie azeotropowe; katalityczne spalanie gazów odlotowych z płuczek lub gazów odlotowych z kondensatora, jeżeli skrubier nie jest zainstalowany; spalanie lub zużycie paliwa wszystkich pozostałości węglowodorów.

Woda: Kwaśny roztwór ze skrubera skraplacza przełączeniowego gazu odlotowego lub ścieki z odzysku bezwodnika maleinowego.

Odpady: Stałe pozostałości organiczne z kolumn destylacyjnych i młynów.

2.1.3 Węglowodory zawierające siarkę

Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (IED) (sekcja 4.1 lit. c) załącznika I) nie zawiera przykładów wyjaśniających termin „węglowodory zawierające siarkę”.

Produkty takie jak główne tioalkohole mogą być uznane za chemikalia towarowe. Na przykład metanetioliol jest produkowany na dość dużą skalę i wykorzystywany do produkcji metioniny aminokwasowej (dla której istnieje zdolność produkcyjna w UE wynosząca 150 kt/r). Wiele innych produktów będzie jednak wytwarzanych na poziomie niższym niż nominalny próg 20 kt/r dla LVOC i ogranicza się do wyspecjalizowanych producentów. Niektóre z ważniejszych produktów obejmują:

- aminokwasy zawierające siarkę: metioninę, cysteinę;
- merkaptany: metanetioliol, etanetioliol, butanetioliol;
- siarczki dialkylu: siarczek dimetylu, siarczek dietylu;

- siarczki tiuramu: monosulfid tetrametylo-tiuramu;

- kwasy: kwas tiooctowy, kwas tioglikolowy;
- ditiokarbaminiany: dimetylu i dibutylditiokarbaminiany;
- heterocykliki: tiofen, tiazole;
- inne: dimetylosulfotlenek;
- łańcuchowe alkilobenzyl-sulfoniany i łańcuchowe alkilofenylotoksylany (APEO) (produkcja detergentów).

Węglowodory zawierające siarkę nie są opisane w ilustracyjnym rozdziale tego dokumentu, dlatego poniższe produkty chemiczne są opisane tylko w zarysie.

2.1.3.1 Związki siarki

2.1.3.1.1 Dwusiarczek węgla

Dwusiarczek węgla jest wytwarzany w wyniku reakcji odparowanej siarki i węglowodorów (takich jak metan, etan, propylen lub gaz ziemny). Mieszanina gazów jest podgrzewana do temperatury 580-650°C i poddawana ciśnieniu od 2,5 barg do 5 barg w celu wytworzenia dwusiarczku węgla i siarkowodoru. Nieskondensowany dwusiarczek węgla jest odzyskiwany z siarkowodoru poprzez absorpcję w bezwonnej nafcie, a następnie odpędzanie z parą wodną, a połączone strumienie dwusiarczku węgla są oczyszczane przez destylację. Siarkowódór jest przekształcany z powrotem w siarkę w zakładzie Claus.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Dwusiarczek węgla i siarkowódór są odprowadzane parą wodną z przelewu bębna zasilającego stabilizator i wysyłane do układu zapłonowego. Gazy opuszczające kolumnę absorbera zawierają siarkowódór, siarkę i dwusiarczek węgla i przechodzą przez filtr z siatką drucianą w celu usunięcia porwanych kropelek przed odzyskaniem siarki w urządzeniu Claus. Dwusiarczek węgla w odpowietrzniku zbiornika szczytowego jest utrzymywany pod napięciem za pomocą maty metanowej (gaz ziemny), co prowadzi do ciągłego zrzutu (ewentualnie zanieczyszczonego dwusiarczkiem węgla) do systemu palnikowego. Sprężone powietrze jest używane do usuwania dwusiarczku węgla z przelewu zbiornika przelewowego, a powstały w ten sposób strumień gazu będzie wymagał oczyszczenia, jeśli zawiera on znaczne stężenie dwusiarczku węgla. Bezzapachowa nafta z zakładu produkcyjnego może być używana do pochłaniania oparów dwusiarczku węgla emitowanych podczas napełniania cystern. Rurociągi płaszczowe ze skraplaczy siarki odprowadzane są do stosu pochodni. Podczas rozruchu pieca ustala się podawanie metanu, a siarka powoli wprowadza się do obiegu, aż do osiągnięcia pożądanej konwersji.

Woda: Warstwa wodna z bębna zasilającego stabilizator jest odgazowywana parą i przekazywana do łapacza, do którego dodawana jest zimna woda. Oczyszczanie systemu chudego oleju jest zakończone, aby zapobiec gromadzeniu się związków siarki, które są usuwane za pomocą żrącego płynu polisiarczkowego.

Odpady: Filtry siarkowe są pokryte ziemią okrzemkową, która jest okresowo usuwana (wraz z niektórymi zanieczyszczeniami siarkowymi i nieorganicznymi).

2.1.3.1.2 Ditiokarbaminiany

Ditiokarbaminiany są produkowane w wyniku reakcji wodnego roztworu zasadowego amin drugorzędowych lub trzeciorzędowych z dwusiarczkiem węgla. Wodne ditiokarbaminiany mogą być dodawane do wodnej soli metalowej w celu uzyskania zawiesiny ditiokarbaminianu metalu, która następnie jest filtrowana i suszona. Cynk, nikiel i ditiokarbaminiany miedzi są głównymi produktami.

2.1.3.1.3 Tiole

Tiole mogą być produkowane w wielu procesach. Etanetiol jest przygotowywany w wyniku reakcji fazy gazowej pomiędzy etylenem a siarkowodorem za pomocą katalizatora kwasowego. Metanetiol jest podobnie przygotowany z odpowiedniego alkoholu. Inne pierwotne tiole są przygotowywane przez dodanie do pierwotnych alkenów siarkowodoru z wykorzystaniem promieniowania UV. Trzeciorzędowe alkanetiole są przygotowywane z odpowiedniego trzeciorzędowego alkenu i siarkowodoru, w reakcji ciągłego przepływu przez katalizator stały. Tiofenol jest otrzymywany w wyniku reakcji czerwonego fosforu chorku benzenosulfonowego lub w wyniku wysokotemperaturowej reakcji monochlorobenzenu i siarkowodoru. Urządzenia procesowe i zbiorniki magazynowe do tioli są wykonane ze stali węglowej, aluminium, stali nierdzewnej lub innych stopów niezawierających miedzi. Tiole przechowywane w stali węglowej są przechowywane w stanie suchym i pokryte gazem obojętnym, aby zapobiec powstawaniu kompleksów siarki żelaznej. Guma nie nadaje się do węży i uszczelek.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Otwarcie beczek przed załadunkiem do reaktorów powoduje powstanie oparów, które są lokalnie odciągane i przekazywane do adsorberów węglowych lub spalane. Zużyte beczki są delikatnie podgrzewane w zakładzie odkażania beczek, a wyekstrahowane opary są adsorbowane, spalane lub żrące. Zbiorniki do mieszania są wentylowane do adsorbera węglowego, spalarni lub płuczki żrącej. Cysterny drogowe są wyposażone w adsorber węglowy, który usuwa resztki zapachu. Zużyty metanol jest zwykle spalany.

Woda: Końcowe płukanie wodą cystern zawierających niewykorzystany podchloryn jest odprowadzane do oczyszczalni ścieków.

Odpady: Osady z oczyszczania ścieków i placki filtracyjne zawierające ditiokarbaminiany i inne kompleksy siarkowe są wysyłane na wysypiska.

2.1.3.1.4 Tiofen

Istnieją trzy procesy handlowe dotyczące produkcji tiofenu. Jedną z dróg jest reakcja fazy lotnej furanu i siarkowodoru na katalizatorze z tlenkiem metali promowanym przez hetero-poliamid w temperaturze 300-400°C. Druga droga to ciągła reakcja dwusiarczku węgla i związków C4 (1-butenu, butadienu, n-butanolu i 2-butanolu) na katalizatorze z tlenkiem metali promowanym przez zasady w temperaturze 500°C. Trzeci proces obejmuje ciągłą reakcję butanu i siarki w temperaturze 500-600°C, nad katalizatorem z mieszanym tlenkiem metalu.

2.1.3.2 Uwagi ogólne w produkcji związków siarki

Poniższe techniki są istotne dla większości procesów z udziałem organicznych substancji chemicznych zawierających siarkę.

Gazy odlotowe:

- Gazy powstałe w wyniku procesów technologicznych mogą zawierać siarkowodór i, jeżeli jest to możliwe, są poddawane odzyskowi siarki.
- Podczas normalnej eksploatacji, strumienie odpadów zawierające głównie dwusiarczek węgla są adsorbowane w bezwonnej nafcie. Powstały w ten sposób strumień zawierający siarkowodór, siarkę i dwusiarczek węgla może być spalany w celu otrzymania dwutlenku siarki, jak również tlenków węgla i pary wodnej. Rozważane są metody minimalizacji uwalniania tlenków siarki. Gdzie stosowne, jednostki odzysku siarki są instalowane przed każdym urządzeniem do spalania.
- Zanieczyszczone powietrze wyciągowe można najłatwiej usunąć poprzez spalanie. W przeciwnym razie można rozważyć zastosowanie filtrów węglowych lub biologicznych. Aminowy, żrący scrubbing lub inne systemy mogą być odpowiednie dla poszczególnych uwolnień.

- Problemy z zapachem są szczególnie widoczne w produkcji tioli i innych organicznych związków siarki. Łoża adsorpcyjne i biofiltry mogą być stosowane w celu wyeliminowania nieprzyjemnych zapachów pochodzących z uwolnień w pomieszczeniach zamkniętych.
- Cyklony są często używane do usuwania nadmiaru cieczy ze strumieni gazu.
- Wiele związków siarki ma niskie progi zapachowe, a konwencjonalne konstrukcje urządzeń (np. rurociągi kołnierzowe, pompy odśrodkowe) mogą mieć niedopuszczalny poziom uwolnień. Wynikiem tego jest stosowanie całkowicie spawanych rur, pomp w obudowach i urządzeń do scrubbingu.

Ścieki wypływające:

- Ścieki płynne będą pochodzić z systemów scrubbingu, odpadów procesowych i rutynowego czyszczenia sprzętu. Ścieki mogą zawierać dwusiarczek węgla lub siarkowodor, merkaptany lub inne organiczne związki siarki.
- Ścieki będą prawdopodobnie wymagały wstępnego i wtórnego oczyszczania przed odprowadzeniem do środowiska.
- Oczyszczanie parą lub powietrzem może usunąć zanieczyszczenia, takie jak siarkowodor i dwusiarczek węgla, i przygotować ścieki do oczyszczania biologicznego, ale powstałe w ten sposób gazy odpadowe będą wymagały spalania. Ze względów bezpieczeństwa H₂S nie może być wysyłany do odzysku siarki w jednostce Claus.
- Odpady wodne zanieczyszczone naftą (proces disiarczku węgla) będą wymagały separacji oleju. Tam, gdzie jest to możliwe, zanieczyszczona nafta jest regenerowana na miejscu poprzez usunięcie jej za pomocą żrącego roztworu polisiarczku.
- Zużyte płyny do scrubbingu mogą być poddawane działaniu podchlorynu w celu utworzenia obojętnych chloranów siarki.
Można rozważyć zastosowanie podchlorynu lub innych łatwo usuwalnych utleniaczy (takich jak nadtlenek wodoru lub ozon) w celu wyeliminowania nieprzyjemnych zapachów w ściekach.

Odpady:

- Odpady prawdopodobnie zawierają organiczne związki siarki. Podmioty gospodarcze mogą być zmuszone do zapewnienia, że związki siarki są usuwane przed składowaniem lub że odpady są odpowiednio zamknięte, aby zapobiec uwolnieniu składnika siarki i ograniczyć nieprzyjemne zapachy.

2.1.4 Węglowodory zawierające azot

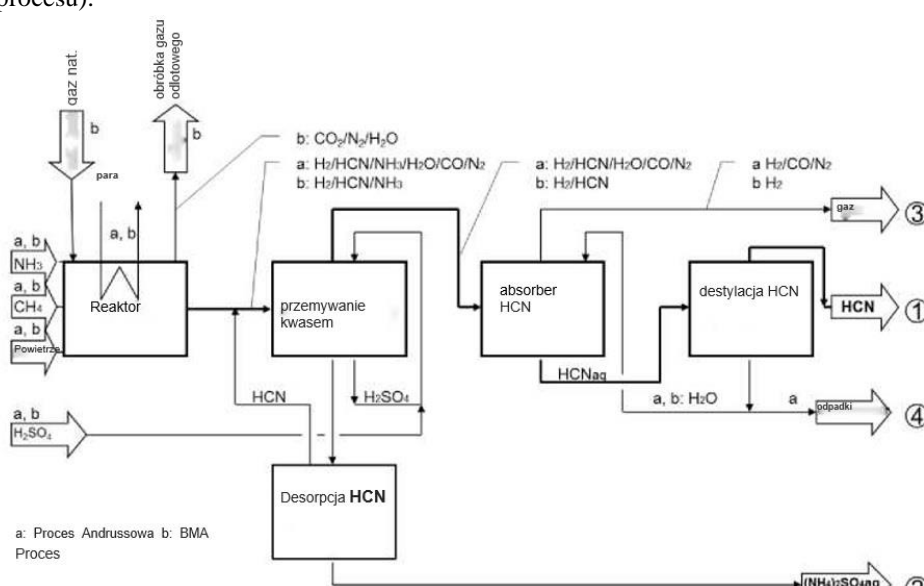
Dyrektywa o emisjach przemysłowych (IED) (sekcja 4.1 lit. d) załącznika I definiuje tę podgrupę jako 'nitrogenous węglowodory takie jak aminy, amidy, związki azotawe, nitrozwiązki lub związki azotanów, nityle, cyjaniany, izocyjaniany. Związki azotu, które są wykorzystywane w produkcji materiałów wybuchowych, są objęte pkt 4.6 załącznika I do IED i są objęte dokumentem referencyjnym OFC, a nie dokumentem referencyjnym LVOC. [\[205. COM 2006 \]](#)

Procesy produkcji następujących węglowodorów zawierających azot zostały opisane w przykładowych rozdziałach niniejszego dokumentu:

- **Etanolamina** (zob. Rozdział 9).
- Diizocyjanian toluenu (TDI) i izocyjanian metylenodifenyłu (MDI) (patrz rozdział 10).

Poniższe produkty chemiczne nie są opisane w rozdziale ilustrującym w tym dokumencie i dlatego są opisane tutaj jedynie w zarysie.

2.1.4.1 Cyjanowodór

Cyjanowodór (HCN) [132, Gail i wsp. 2011]	
Zastosowania	Produkcja cyjanku sodu i cyjanku potasu (zob. dokument referencyjny SIC BREF). Produkcja metakrylanu metylu (do produkcji polimeru), adiponitrylu (do produkcji nylonu-6,6), metioniny (aminokwasu), EDTA i NTA (czynników chelatujących).
Reakcja fazy gazowej metanu i amoniaku	
Rozpowszechnienie	Większość HCN jest produkowana w procesie Andrussowa i Degussa.
Podsumowanie	<p>Amoniak i metan są poddawane reakcji z HCN (jak opisano poniżej, w ramach opcji procesu).</p>  <p style="text-align: center;">a: Proces Andrussowa b: BMA Proces</p> <p style="text-align: center;">Źródło: [195, CEFIC 2011]</p> <p>Rycina 2.3: Produkcja cyjanowodoru</p>
Opcje procesu	<ul style="list-style-type: none"> Proces utleniania amonowego Andrussowa: Reakcja metanu i amoniaku w obecności tlenu (powietrza) w temperaturze ok. 1 200 °C i przy ciśnieniu atmosferycznym nad katalizatorem platynowym: $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{HCN} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Sama reakcja oraz reakcje uboczne (częściowe utlenianie metanu i amoniaku) są egzotermiczne. Po reakcji następuje szybkie schłodzenie (wymiennik ciepła z wytwarzaniem pary wodnej), przemywanie kwasem siarkowym lub roztworem fosforanu monoamonowego w celu usunięcia nadmiaru amoniaku, absorpcja HCN w wodzie, odzyskiwanie produktu przez odbieranie/destylację i kondensację. Proces Degussa (BMA): Reakcja metanu i amoniaku w temperaturze około 1 200°C i przy ciśnieniu atmosferycznym w zewnętrznie ogrzewanych wiązkach rur pokrytych katalizatorem platynowym: $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} + 3 \text{H}_2$ Reakcja jest endotermiczna. Energia jest dostarczana przez piec procesowy opalany gazem. Przetwarzanie wtórne podobne do procesu Andrussowa. <p>Inne szlaki technologiczne o mniejszym znaczeniu:</p> <ul style="list-style-type: none"> Proces Shawinigana: Reakcja węglowodorów, np. propanu, z amoniakiem na HCN i H₂ w płynnym złożu koksu, który jest podgrzewany przez elektrody. Reakcja termiczna bez katalizatora przy około 1500°C. Produkcja poprzez formamid. Ammonoksydacja metanolu. <p>HCN jest również otrzymywany jako produkt uboczny w produkcji akrylonitrylu.</p>
Wydajność	<ul style="list-style-type: none"> Proces Andrussowa: 60-70 % w odniesieniu do metanu; około 70 % w odniesieniu do amoniaku. Proces Degussa (BMA): 90-94 % w odniesieniu do metanu; około 80-87 % w odniesieniu do amoniaku.

Współprodukty	Wodór (proces Degussa).
Produkty uboczne	Siarczan amoniaku lub fosforan amoniaku z scrubbingu amoniaku.
Surowce	<ul style="list-style-type: none"> • Metan i amoniak: wysoka czystość wymagana do ochrony katalizatora. • Powietrze (dla procesu Andrussova).
Energia	<ul style="list-style-type: none"> • Odzyskiwanie ciepła z procesu wysokotemperaturowego z produkcją pary. • Proces Degussa (BMA): energia (ciepło) wytwarzana przez piec procesowy.
Powietrze	<ul style="list-style-type: none"> • Proces Andrussova: Przetwarzanie gazów odlotowych zawierających H₂, CO i N₂ mogą być wykorzystywane do ogrzewania lub metanizacji i poddawane recyklingowi jako materiał wsadowy do procesu. • Proces Degussa (BMA): Poza gazem zawiera głównie wodór, który jest używany jako paliwo lub ponownie wykorzystywany (w razie potrzeby, po oczyszczeniu).
Woda	<ul style="list-style-type: none"> • Ścieki z absorbera HCN i odzyskiwania produktów. • Głównym potencjalnym zanieczyszczeniem jest HCN, który w zależności od stężenia/ladunku może wymagać wstępnego przetworzenia. Emisji do powietrza zapobiega się poprzez kontrolę pH. • Innymi zanieczyszczeniami mogą być amoniak i związki organiczne pochodzące z reakcji ubocznych.
Odpady	Zużyty katalizator.
Inne	HCN jest lotny, niezwykle trujący i łatwopalny. BP 25,6 C.

2.1.4.2 Aminy

Aminy są otrzymywane z amoniaku poprzez zastąpienie jednego lub więcej atomów wodoru grupami alkilowymi. Aminy są klasyfikowane jako pierwotne, wtórne lub trzeciorzędne w zależności od tego, czy jeden, dwa lub trzy atomy wodoru zostały zastąpione. **Etanoloamina** jest opisana w Rozdziale 9.

2.1.4.2.1 Etyloaminy i izopropyloaminy

Etyloaminy i izopropyloaminy są wytwarzane w wyniku reakcji fazy gazowej bezwodnego amoniaku i etanolu lub izopropanolu w podwyższonej temperaturze i pod podwyższonym ciśnieniem w obecności katalizatora uwodornienia (np. niklu Raneya).

Etyloaminy i izopropyloaminy są zazwyczaj produkowane w tym samym zakładzie na zasadzie kampanii. Pierwotna, wtórna i trzeciorzędowa etyloamina jest produkowana jednocześnie, ale trzeciorzędowa izopropyloamina jest ograniczona przez przeszkodę steryczną. Dietyloamina jest na ogół najważniejszym produktem, ale produkcja różnych produktów jest regulowana przez względne zapotrzebowanie rynku i zdolność do recyklingu nadwyżek produktu. Podstawowa konstrukcja układu reaktora jest stosowana na całym świecie z różnymi wariantami powiązanego systemu destylacji.

2.1.4.2.2 Metyloaminy

Jednostkowy proces amonolizy jest ważny w produkcji amin, zwłaszcza metyloamin monometyloaminy (MMA), dimetyloaminy (DMA) i trimetyloaminy (TMA). Metylaminy są produkowane w stanie równowagi w katalitycznym alkilowaniu fazy lotnej amoniaku metanolem w temperaturze 260-320°C i ciśnieniu większym niż 20 barg. Reakcja egzotermiczna przeprowadzana jest na stałym podłożu z amorficznych katalizatorów krzemionkowo-glinowych. Surowa mieszanina reakcyjna składa się z nadmiaru amoniaku, mono-, di- i trimetyloamin, wody reakcyjnej i nieosłoniętego metanolu i jest zazwyczaj oczyszczana w ciągu destylacyjnym.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Wentylatory procesowe zawierające metyloaminę są poprowadzone przez system absorpcyjny w celu umożliwienia odzysku (w urządzeniu do usuwania odpadów) i recyklingu. Ze względu na niski próg zapachowy MMA, DMA i TMA, nieszczelności są minimalizowane dzięki dobrej konstrukcji obiektów magazynowych i przeładunkowych, uszczelnień pomp oraz minimalizacji kołnierzy w rurociągach. Bioterapia lub spalanie mogą być konieczne jako systemy rezerwowe do usuwania zapachów.

Woda: Ścieki powstają w reakcji i powstają w wyniku oczyszczania wody płuczającej (zawierającej rozpuszczalne aminy i amoniak). Zużycie wody w systemach scrubbingu jest zminimalizowane. Biologiczne oczyszczanie ścieków.

Odpady: Zużyty katalizator.

2.1.4.2.3 Czwartorzędowe sole amonowe

Alkilacja amin tworzy czwartorzędowe sole amoniowe (wzór ogólny $R_4N^+X^-$ gdzie X jest zwykle jonem halogenkowym, a R jest grupą alifatyczną lub aromatyczną). Aminy reagują z halogenkiem alkilu, tworząc kolejną wyższą aminę w serii, a reakcja może przejść do etapu końcowego, aby wytworzyć sól czwartorzędową. Trimetyloamina (TMA) jest poddawana reakcji z dichlorowodorkiem etylenu (EDC) w celu otrzymania chlorowanej soli czwartorzędowej jako roztworu wodnego. Proces obejmuje egzotermiczną reakcję wsadową dwóch płynnych wsadów, z nadmiarem EDC, przeprowadzaną przy 2.5 barg i 100°C.

2.1.4.2.4 Anilina

Jedną z najważniejszych amin aromatycznych jest anilina. Jest on wytwarzany albo poprzez redukcję nitrobenzenu (proces Bechamp), albo poprzez katalityczne uwodornienie nitrobenzenu (w fazie gazowej lub ciekłej). Produkcja nitrobenzenu i aniliny jest często zintegrowana. Produkcja nitrobenzenu jest opisana w sekcji 2.1.4.4.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Emisje NO_x pochodzące z procesów nitrowania są często oczyszczane poprzez scrubbing wodą lub słabym roztworem kwasu azotowego, przed odprowadzeniem do atmosfery. Pozwala to na odzyskanie materiału do ponownego wykorzystania w procesie. W zależności od skuteczności oczyszczania wstępnego, scrubbing żrący, w razie potrzeby, neutralizuje wszelkie pozostałe NO_x i może być stosowane jako etap polerowania, ale nie pozwala na odzyskanie kwasu. Gazy wentylacyjne (głównie metan i wodór) mają wysoką wartość opałową i mogą być stosowane jako paliwo lub spalane.

Woda: Woda alkaliczna („woda czerwona”) jest szczególnie toksyczna i zawiera nitrofenole oraz pikrate, które wymywają się z fazy organicznej podczas mycia. Typowe stężenia wahają się od 1 000 ppm do 10 000 ppm. Zastosowano różne techniki ograniczania emisji, w tym utlenianie mokrego powietrza, spalanie i adsorpcję węgla drzewnego, a następnie spalanie lub, w przypadku istnienia zakładu o wystarczająco dużych przepływach z innych źródeł w celu zmniejszenia stężenia nitrofenoli podawanych do biomasy, przez oczyszczanie biologiczne. Strumień wody o odczynie kwaśnym jest zazwyczaj zarządzany poprzez odpędzanie i neutralizację pary wodnej, a następnie oczyszczanie w konwencjonalnej biologicznej oczyszczalni ścieków przed ich odprowadzeniem.

Odpady: Pozostałości katalizatorów (np. nikiel, pallad, miedź, krzemionka) mogą być usuwane na składowiskach odpadów lub poddawane recyklingowi, w tym spalaniu, odzyskiwaniu metali lub wywożone w celu odzyskania energii, przy czym metale i/lub ciała stałe są włączane do produktu końcowego, np. cementu.

2.1.4.2.5 Cykloheksyloamina

Anilina może być następnie wykorzystana do produkcji cykloheksyloaminy poprzez uwodornienie aniliny w fazie ciekłej w obecności katalizatora (kobalt, nikiel lub ruten/pallad).

2.1.4.2.6 Etylenodiamina

Produkcja etylenodiaminy (1,2-diaminoetanu) polega najpierw na reakcji dichlorku etylenu (EDC) i amoniaku w celu utworzenia pośredniego chlorowodoru dietylenotriaminy.

Półprodukt jest neutralizowany wodorotlenkiem sodu i przetwarzany na aminy, sól i wodę. Etylenodiamina jest oddzielana przez krystalizację i destylację, a amoniak i wodorotlenek sodu są odzyskiwane. Produktami ubocznymi są dietylenetriamina (DETA), wyższe poliaminy i sole amonowe. Chlorek winylu powstaje również w wyniku częściowego rozkładu EDC.

W procesie etylenodiaminy w Szwecji nie stosuje się chlorowanych reaktorów. Zakład jest prowadzony w dwóch ciągłych etapach. W pierwszym etapie z tlenku etylenu i amoniaku powstaje monoetanolamina (MEA), a w drugim etapie MEA jest ponownie poddawana reakcji z amoniakiem w celu utworzenia amin etylenu. Amoniak, który nie zareagował, jest recykulowany w każdym etapie. Produkty pośrednie i końcowe są oczyszczane przez destylację.

2.1.4.2.7 Melamina

2,4,6-triamino symtriazyna jest używana do produkcji żywic melaminowych, klejów i powierzchni dekoracyjnych, z dicyjanamidu lub mocznika.

- Dicyjanamid może być egzotermicznie przekształcony w melaminę w reakcji w fazie ciekłej (np. za pomocą rozpuszczalnika metanolowego zmieszanego z amoniakiem lub amoniakiem ciekłym), ale wymaga to odzyskania i oczyszczenia rozpuszczalników. W przypadku reakcji w fazie stałej głównym problemem jest usunięcie ciepła reakcji i tym samym zminimalizowanie tworzenia się produktów ubocznych oraz zapobieganie rozkładowi melaminy.
- Melamina jest produkowana z mocznika albo pod wysokim ciśnieniem, albo przy użyciu katalizatorów w wysoce endotermicznej reakcji. Duża część mocznika rozkłada się na amoniak i dwutlenek węgla i jest odzyskiwana, oczywiście do produkcji mocznika. Warianty procesów wykorzystujących wysokie ciśnienie obejmują proces Allied Chemicals, proces Montecatini i proces Nissana. Katalityczne procesy niskociśnieniowe obejmują proces Chemie Linz, holenderski proces Staatsmijnen i proces BASF.

2.1.4.3 Amidy

Amidy charakteryzują się grupą acylową (-CONH₂) dołączoną do związku organicznego, np. formamid (HCONH₂), karbamid (mocznik) (CO(NH₂)₂).

2.1.4.3.1 Akrylamid

Akrylamid jest wytwarzany w wyniku reakcji akrylonitrylu i wody w reaktorze w zbiorniku z ciągłym mieszaniem, pracującym w temperaturze 100°C i 4 barg oraz z katalizatorem na bazie miedzi. Wodór jest używany do aktywacji katalizatora. Produkt jest usuwany z powstałego roztworu wodnego za pomocą pary wodnej. Nieprzereagowany akrylonitryl może być poddany recyklingowi w ramach procesu, co daje prawie całkowitą konwersję chemiczną.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Akrylonitryl. Resztki emisji do atmosfery są oczyszczane w skruberze.

Woda: Miedź z katalizatora po oddzieleniu przez wytrącanie/flokulację.

Odpady: Polimer AMD, osady miedziane, osady z oczyszczania ścieków.

Energia: Proces egzotermiczny. Odzyskiwanie energii jest praktykowane.

2.1.4.3.2 Mocznik

Mocznik ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) jest stosowany głównie w produkcji: nawozów, dodatków do pasz rolniczych, żywic i klejów (reakcje kondensacji z formaldehydem), melaminy, barwników i lakierów. Mocznik jest wytwarzany w wyniku egzotermicznej reakcji ciekłego amoniaku i ciekłego dwutlenku węgla pod wysokim ciśnieniem (200-250 barów) i temperaturze (160-200°C) w celu utworzenia karbaminianu amonu. Wykorzystanie surowców amoniaku i dwutlenku węgla można zoptymalizować poprzez odzyskiwanie i recykling, a procesy „całkowitego recyklingu” już istnieją (albo poprzez recykling konwencjonalny, albo poprzez usuwanie odpadów). Karbaminian amonu rozkłada się endotermicznie przy niższym ciśnieniu do mocznika i wody. Roztwór mocznika jest zagęszczany do stopionego mocznika w parowniku (krótkie czasy przebywania są stosowane w celu zminimalizowania rozkładu do amoniaku i kwasu cyjanowego). Alternatywnie, mocznik jest krystalizowany, a następnie oddzielany od roztworu przez wirówkę. W procesie tym powstają gazy odlotowe i ścieki, które muszą być oczyszczone.

Dalsze informacje można znaleźć w dokumencie BREF LVIC-AAF oraz w broszurze EFMA (Europejskiego Stowarzyszenia Producentów Nawozów) zatytułowanej „Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate”. Dokument BREF LVIC zawiera rozdział dotyczący produkcji mocznika i azotanu amonu z mocznikiem, w tym najlepszych dostępnych technik.

2.1.4.4 Związki azotu

Główne reakcje nitrowania przeprowadzane na dużą skalę to nitrowanie benzenu w celu wytworzenia nitrobenzenu oraz nitrowanie toluenu do dinitrotoluenu (który jest opisany szczegółowo w rozdziale 10 i jest stosowany do wytwarzania poliuretanów poprzez diizocyjanian toluenu) i trinitrotoluenu (stosowany jako materiał wybuchowy). Wspólne cechy reakcji nitrowania są następujące:

- z tego procesu wydzielają się duże ilości kwaśnego gazu;
- duże nadwyżki kwasu są wykorzystywane do napędzania reakcji;
- strumienie gazu bogate w tlenki azotu (NOX) powstają i są przetwarzane w celu odzyskania kwasu azotowego i/lub zmniejszenia emisji NOX.

W przypadku azotowania aromatycznego reaktor jest ładowany materiałem organicznym plus czynnikiem azotującym (często „kwasem mieszanym” kwasu siarkowego i kwasu azotowego). Można stosować szeroki zakres warunków pracy, ale zazwyczaj stosowane jest ciśnienie atmosferyczne i temperatura około 100°C. Po zakończeniu reakcji, mieszanina jest chłodzona. Faza organiczna i kwaśna faza wodna są oddzielone. Faza organiczna jest płukana w celu usunięcia kwasu. Produkt jest oddzielany od schłodzonej mieszaniny reakcyjnej za pomocą filtracji ciśnieniowej. Uwolnienia z tych kroków zwykle obejmują:

- kwaśne opary;
- nieprzereagowany nadmiar środka azotującego;
- emisje VOC;
- kwaśne ścieki głównie z mycia.

2.1.4.5 Nitryle**2.1.4.5.1 Akrylonitryl**

Akrylonitryl jest najważniejszym produktem nitrylowym pod względem handlowym i został opisany poniżej jedynie w zarysie.

Akrylonitryl	
Zastosowania	<ul style="list-style-type: none"> Polimeryzacja do poliakrylonitrylu i kopolimerów, takich jak akrylonitryl styrenowy, styren akrylonitrylowo-butadienowy (ABS). W wyniku dimeryzacji akrylonitrylu powstaje adiponitryl, który jest wykorzystywany w syntezie niektórych poliamidów. Prekursor w przemysłowej produkcji akryloamidu i kwasu akrylowego.
Amoksydacja propylenu (proces BP/SOHIO)	
Rozpowszechnienie	Używane we wszystkich instalacjach w UE i w większości instalacji na świecie (LVOC 2003: 95 % zdolności produkcyjnych na świecie).
Podsumowanie	<p>Rycina 2.4: Schemat przebiegu procesu produkcji akrylonitrylu</p> <p>Reakcja Akrylonitryl (C₃H₃N) jest wytwarzany w procesie egzotermicznego katalitycznego utleniania propylenu. Propylen reaguje z niewielką stechiometryczną nadwyżką tlenu i amoniaku w reaktorze fluidalnym:</p> $C_3H_6 + NH_3 + 1,5 O_2 \rightarrow C_3H_3N + 3 H_2O \quad -515 \text{ kJ/mol } C_3H_3N$ <p>Katalizator jest mieszaniną tlenków metali ciężkich (głównie molibdenu, bizmutu, żelaza, antymonu i/lub telluru) na krzemionce. Przejście na akrylonitryl wymaga temperatury roboczej 400-500°C, ciśnienia 150-250 kPa i czasu przebywania w akrylonitrylu wynoszącego kilka sekund.</p> <p>W reaktorze powstają duże ilości cyjanowodoru i produktów ubocznych acetonitrylu, a także mniejsze ilości akroleiny, kwasu octowego, kwasu akrylowego, propionitrylu i metakrylonitrylu. W wyniku reakcji powstaje również duża ilość wody reakcyjnej - w sumie około 1,5 tony na tonę akrylonitrylu, z czego około 1 tony pochodzi z reakcji głównej, a około 0,5 tony z reakcji ubocznych.</p> <p>Gaz odlotowy z reaktora zawiera tlenki węgla (z całkowitego utlenienia propylenu) i propan (z powodu zanieczyszczeń w zasilaniu propylenem). Część drobnych cząstek katalizatora jest uwięziona w gazie reakcyjnym; większość z nich jest zwracana do reaktora po wychwyceniu przez cyklony. Katalizator uzupełniający jest regularnie dodawany do reaktorów akrylonitrylowych w celu zastąpienia utraconego katalizatora i utrzymania aktywności i selektywności katalizatora.</p> <p>System tłumienia Wyłączony gaz z reaktora musi zostać schłodzony do temperatury kondensacji i usunięty nadmiar amoniaku. Ze względu na obecność zanieczyszczeń nie jest możliwy recykling amoniaku i musi on być usunięty za pomocą kwasu siarkowego. Dwie alternatywy dla systemu tłumienia to:</p> <ul style="list-style-type: none"> tłumienie i oczyszczanie kwasem w jednym etapie („tłumienie kwasem”);

<ul style="list-style-type: none"> tłumienie i oczyszczanie kwasem w dwóch oddzielnych etapach („tłumienie zasadowe”). <p>W „tłumieniu kwaśnym” reaktor styka się z obiegowym roztworem kwasu siarkowego i siarczanu amonu w wodzie.</p> <p>Świeży kwas siarkowy jest dodawany w celu utrzymania systemu w stanie kwaśnym i uniknięcia przebiecia amoniakiem. Aby zrównoważyć straty wynikające z wyparowania gorącego gazu z reaktora, dodaje się wodę lub, najlepiej, strumienie recyklingowe z instalacji. W celu uniknięcia nadmiernego wysycenia siarczanu amonu przeprowadza się oczyszczanie. Odłogowanie usuwa również katalizator, który jest następnie usuwany z przedmuchu przez osiadanie i/lub filtrację.</p>	
Zalety	Wada
<ul style="list-style-type: none"> Wyższa wydajność odzysku akrylonitrylu dzięki niskiemu pH Niższa produkcja polimerów w sekcji tłumienia Okazja do ponownego wykorzystania strumieni ścieków 	<ul style="list-style-type: none"> Dodatkowe zużycie energii przez urządzenie do krystalizacji
<p>W pierwszym etapie „tłumienia zasadowego” reaktora gaz ziemny jest tłumiony w wodzie. Straty wody są kompensowane przez dodanie świeżej wody lub strumieni ścieków z zakładów recyklingu. Głównie drobne cząstki katalizatora są usuwane z gazu poza reaktorem. Dodatek wody powoduje jednak powstawanie wysokowrzących związków oligomerów i organicznych soli amonowych, które muszą zostać usunięte z układu wraz z kwasami organicznymi.</p> <p>W drugim etapie gaz jest poddawany izotermicznemu działaniu kwasu siarkowego w celu usunięcia nadmiaru amoniaku. W celu utrzymania kwasowości należy dodać świeżego kwasu, ale nie jest wymagana dodatkowa woda.</p>	
Zalety	Wady
<ul style="list-style-type: none"> Oddzielne usuwanie cząstek katalizatora i amoniaku Tylko mały strumień odpadów zawierający siarczan amonu 	<ul style="list-style-type: none"> Niższy odzysk akrylonitrylu z powodu wysokiego pH w stłumieniu Wyższe tworzenie się polimeru w stłumieniu
<p>Jednostka siarczanu amonu</p> <p>Siarczan amonu w oczyszczalniku z tłumieniem jest odzyskiwany przez krystalizację w celu wytworzenia sprzedawalnego produktu ubocznego.</p> <p>Etap krystalizacji generuje strumień cieczy odpadowej. Strumienie ścieków z procesu krystalizacji, które zawierają niektóre siarczany amonu, substancje organiczne i ewentualnie drobniny katalizatorów, są spalane lub kierowane do końcowego oczyszczania ścieków.</p>	
<p>Sekcja odzysku</p> <p>Po przejściu przez sekcję tłumienia, substancje organiczne są zazwyczaj odzyskiwane z gazów wylotowych z reaktora poprzez absorpcję (płukanie zimną wodą).</p> <p>Pozostałe gazy odlotowe są przekazywane do oczyszczania.</p> <p>Płyn z płuczki jest przekazywany do kolumny destylacji ekstrakcyjnej (kolumna odzysku), gdzie produkty akrylonitrylu i cyjanowodoru są oddzielane w górnej części od acetonitrylu. Acetonitryl jest preferencyjnie rafinowany do sprzedaży jako produkt, ale może być odpędzany i spalany (z odzyskiem energii).</p> <p>Dna kolumny odzysku zawierają wysokowrzące związki organiczne (do spalania) oraz niektóre sole amonowe i/lub sodowe kwasów organicznych, które są wysyłane jako strumień wodny do oczyszczalni ścieków).</p>	
<p>Oczyszczenie</p> <p>Części górne z kolumny odzysku, zawierające akrylonitryl, cyjanowodor i niewielką ilość wody, są destylowane w celu wytworzenia produktów z akrylonitrylu i cyjanowodoru.</p> <p>W niektórych konstrukcjach zakładów łączy się „kolumnę głowic” (w celu rafinacji cyjanowodoru) i „kolumnę suszenia” (w celu usunięcia wody), aby zmniejszyć zużycie energii.</p> <p>Cyjanowodor może zostać spalony lub przetworzony na inne produkty na miejscu lub sprzedany (jeśli jest dostępny na rynku). Jeśli jest przechowywany, musi być utrzymywany w niskiej temperaturze i utrzymywany w stanie kwaśnym, poprzez dodanie kwasu octowego, fosforowego, siarkowego i dwutlenku siarki, aby zapobiec polimeryzacji. Ze względu na reaktywny i toksyczny charakter cyjanowodoru, nie jest on przechowywany dłużej niż kilka dni. Jeśli materiał nie może być sprzedany lub użyty, jest on spalany.</p>	

	<p>Wszystkie miejsca muszą być zatem zdolne do zniszczenia całego wyprodukowanego cyjanowodoru. Produkt uboczny z cyjanowodoru może być wykorzystywany w innych procesach chemicznych do produkcji:</p> <ul style="list-style-type: none"> • cyjanek sodu (NaCN) w reakcji z żrącym roztworem sody kalcynowanej; • cyjanohydryna acetonowa (ACH) z acetonem; • cyjanohydryna benzaldehydu (BCH) z benzaldehydem; • 1,4-diamino butan (DAB) z akrylonitrylem i wodorem; • pirolidyna (PRD) jako produkt uboczny DAB. <p>Ostatnim etapem jest oczyszczenie akrylonitrylu poprzez rektyfikację w kolumnie akrylonitrylu. Kolumna susząca i kolumna akrylonitrylowa mogą być eksploatowane pod niskim ciśnieniem w celu obniżenia temperatury destylacji i ograniczenia powstawania polimeru akrylonitrylowego. W celu ochrony produktu końcowego przed ewentualnymi reakcjami polimeryzacji podczas przechowywania, do akrylonitrylu dodaje się niewielkie ilości inhibitorów, takich jak MEHQ (eter monometylowy hydrochinonu). Pozostałość z dna kolumny akrylonitrylowej zawiera kilka nitryli o wysokiej temperaturze wrzenia.</p>
Wydajność	<ul style="list-style-type: none"> • 85 % (przetwarzanie propylenu na produkty nadające się do sprzedaży - ACN i produkty uboczne pochodzenia organicznego). • 70-80 % (przetwarzanie propylenu na ACN). <p>Główne reakcje uboczne: utlenianie propylenu do CO, CO₂HCN lub acetonitryl</p>
Produkty uboczne	<ul style="list-style-type: none"> • Cyjanowódor (od $C_3H_6 + 3 NH_3 + 3 O_2 \rightarrow 3 HCN + 6 H_2O$; -942 kJ/mol C₃H₆), który jest albo przetwarzany na inne produkty na miejscu; sprzedawany jako produkt (jeżeli istnieje możliwość jego wykorzystania); usuwany przez spalanie; albo stanowi połączenie wszystkich trzech. <ul style="list-style-type: none"> • Acetonitryl (od $C_3H_6 + 1,5 NH_3 + 1,5 O_2 \rightarrow 1,5 CH_3CN + 3 H_2O$; -545 kJ/mol C₃H₆), który jest oczyszczany i sprzedawany jako produkt i/lub usuwany przez spalanie. • Siarczan amonu (z neutralizacji nadmiaru amoniaku), który może być odzyskany jako produkt (np. jako nawóz).
Surowce	<ul style="list-style-type: none"> • Propylen. • Amoniak. • Powietrze lub czysty tlen. • W procesie wykorzystuje się szereg pomocniczych substancji chemicznych, które mogą obejmować: <ul style="list-style-type: none"> ○ kwas siarkowy (do neutralizacji nieprzereagowanego amoniaku); ○ katalizator (tlenki metali ciężkich, takie jak Mo, Bi, Fe, Sb lub Te na krzemionce); ○ hydrochinon (jako stabilizator akrylonitrylu w procesie produkcyjnym); ○ eter monometylowy hydrochinonu (jako stabilizator produktu akrylonitrylowego); ○ kwas octowy (do kontroli pH w trakcie procesu i stabilizacji cyjanowodoru); ○ soda kalcynowana (do kontroli pH w trakcie procesu); ○ dwutlenek siarki (stabilizator cyjanowodorowy); ○ kwas fosforowy (stabilizator cyjanowodorowy).
Energia	<p>Utlenianie propylenu do akrylonitrylu jest reakcją egzotermiczną. Proces ten dostarcza więcej energii (głównie pary) niż zużywa (para, elektryczność).</p> <p>Nadmiar entalpii netto akrylonitrylowego rdzenia zakłady mieści się w zakresie 340-5 700 MJ/t akrylonitrylu. Ciepło reakcji jest wykorzystywane do produkcji pary do takich zastosowań, jak pokrycie zapotrzebowania na ciepło w procesie akrylonitrylu, napędzanie sprężarki powietrza reakcji (przez turbinę) oraz eksport pary pod wysokim lub niskim ciśnieniem na miejsce.</p> <p>Odzyskiwane jest również ciepło, np. z oczyszczania gazów odlotowych i z oczyszczonej wody płuczącej, w celu wstępnego podgrzania zasilania kolumny odzysku i odparowania amoniaku i propylenu.</p> <p>Utajone ciepło odparowania propylenu i amoniaku jest wykorzystywane do schładzania wody z scrubbingu.</p>
Powietrze	<p>Główną emisją do powietrza jest gaz odlotowy z reaktora po przejściu przez sekcję tłumienia i absorpcji. Zawiera niekondensujące się składniki (azot, tlen, tlenek węgla, dwutlenek węgla, propylen, propan i argon), a także odparowaną wodę i śladowe ilości zanieczyszczeń organicznych (akrylonitryl, cyjanowódor i inne substancje organiczne) oraz, w kilku przypadkach, acetonitryl wytworzony podczas reakcji.</p> <p>Objętość strumienia może być zmniejszona przez zastosowanie do reakcji powietrza wzbogaconego zamiast powietrza normalnego. Strumień gazów odlotowych może być również zredukowany poprzez lepszą wydajność katalizatora.</p> <p>Zgłoszono, że ładunek VOC mieści się zazwyczaj w zakresie 15-80 kg/t akrylonitrylu (wyjątkowo do 130 kg/t, jeśli acetonitryl nie jest odzyskiwany), z CO przy 50-100 kg/t akrylonitrylu, CO₂ przy 70-400 kg/t akrylonitrylu i NOX przy 0,03-0,04 kg/t akrylonitrylu. Gaz odlotowy jest zazwyczaj kierowany do utleniacza termicznego lub katalitycznego z odzyskiem ciepła.</p> <p>W przypadku mniejszych strumieni (np. z magazynu) czasami stosuje się skrubery. Stężenia akrylonitrylu <0,5 mg/Nm³ można osiągnąć przy użyciu utleniaczy i <5 mg/Nm³ przy użyciu systemu skrubingu.</p>

Woda	<p>Główne strumienie ścieków pochodzą z sekcji tłumienia oraz z dna procesowego urządzenia do odpędzania powietrzem.</p> <p>Jeśli chodzi o ostateczne oczyszczanie, główne parametry zanieczyszczeń to ChZT/TOC i TNb.</p> <p>Sekcja tłumienia</p> <p>W wyniku reakcji powstaje woda, która jest oczyszczana w postaci oczyszczonego ścieku. Strumień (strumienie) ścieków z tłumienia zawierają siarczan amonu i (zazwyczaj wysokowrzące) związki organiczne.</p> <p>W większości przypadków siarczan amonu jest odzyskiwany jako krystaliczny produkt uboczny lub poddawany oczyszczaniu w celu wytworzenia kwasu siarkowego. Pozostały strumień zawierający wysokowrzące składniki może być poddany oczyszczaniu w celu usunięcia związków siarki, a następnie spalony lub poddany oczyszczaniu biologicznym.</p> <p>Strumień zawierający składniki lekkie jest biologicznie przetwarzany lub poddawany recyklingowi do zakładu produkcji akrylonitrylu w celu ponownego przetworzenia. Tabela 2.1 podaje dane dotyczące ścieków przed i po oczyszczeniu.</p> <p>Tabela 2.1: Europejskie zakresy dla tłumienia ścieków przed i po oczyszczeniu</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2"></th> <th>Nietrakto- wane (surowy ściek z tłumienia)</th> <th>Po oczyszczeniu* (emisja końcowa)</th> </tr> <tr> <th>Ścieki wypływające (połączone strumienie)</th> <th>Jednostki</th> <th>Zakres</th> <th>Zakres</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Przepływ całkowity</td> <td>kg/t akrylonitrylu</td> <td>350–900</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Siarczan amonu</td> <td>%</td> <td>15–37</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>TOC</td> <td>ppm wag.</td> <td>15 000–25 000</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>TOC</td> <td>kg/t akrylonitrylu</td> <td>5,3–18</td> <td>0–1 **</td> </tr> </tbody> </table> <p>* Oczyszczanie może być biologiczne lub poprzez spalanie. ** Przy oczyszczaniu biologicznym oczekuje się, że wskaźnik eliminacji TOC będzie wynosił $\geq 90\%$.</p> <p>Części dolne urządzenia do odpędzania powietrzem</p> <p>Woda używana do wchłaniania związków organicznych w absorberach ma usunięty akrylonitryl i cyjanowodor w kolumnie odzysku.</p> <p>Pozostała woda jest uzdatniana w kolumnie odpylacza, w której usuwane są lekkie składniki i odzyskiwana jako surowy acetonitryl. Części dolne urządzenia do odpędzania powietrzem jest skoncentrowane przez odparowanie. Kondensaty są kierowane do oczyszczania biologicznego. Koncentrat, który składa się głównie z ciężkich związków organicznych, jest spalany lub poddawany recyklingowi. Stężenia w ściekach przed i po oczyszczeniu podano w Tabeli 2.2</p> <p>Tabela 2.2: Europejskie zakresy dla odpływów dolnych z urządzeń do odpędzania powietrzem przed i po oczyszczeniu</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2"></th> <th>Nietraktowane (surowe części dolne urządzenia do odpędzania powietrzem)</th> <th>Po oczyszczeniu * (emisja końcowa)</th> </tr> <tr> <th>Ścieki wypływające (połączone strumienie)</th> <th>Jednostki</th> <th>Zakres</th> <th>Zakres</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Przepływ całkowity</td> <td>kg/t akrylonitrylu</td> <td>500–2 000</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>TOC</td> <td>ppm wag.</td> <td>4 000–20 000</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>TOC</td> <td>kg/t akrylonitrylu</td> <td>8–15</td> <td>0,1–0,4 **</td> </tr> </tbody> </table> <p>* Oczyszczanie może być biologiczne lub poprzez spalanie. ** W przypadku oczyszczania biologicznego, stopień eliminacji TOC powinien wynosić $\geq 90\%$. <i>Źródło: [18], CEFIC 2000]</i></p>					Nietrakto- wane (surowy ściek z tłumienia)	Po oczyszczeniu* (emisja końcowa)	Ścieki wypływające (połączone strumienie)	Jednostki	Zakres	Zakres	Przepływ całkowity	kg/t akrylonitrylu	350–900	-	Siarczan amonu	%	15–37	-	TOC	ppm wag.	15 000–25 000	-	TOC	kg/t akrylonitrylu	5,3–18	0–1 **			Nietraktowane (surowe części dolne urządzenia do odpędzania powietrzem)	Po oczyszczeniu * (emisja końcowa)	Ścieki wypływające (połączone strumienie)	Jednostki	Zakres	Zakres	Przepływ całkowity	kg/t akrylonitrylu	500–2 000	-	TOC	ppm wag.	4 000–20 000	-	TOC	kg/t akrylonitrylu	8–15	0,1–0,4 **
			Nietrakto- wane (surowy ściek z tłumienia)	Po oczyszczeniu* (emisja końcowa)																																											
	Ścieki wypływające (połączone strumienie)	Jednostki	Zakres	Zakres																																											
	Przepływ całkowity	kg/t akrylonitrylu	350–900	-																																											
	Siarczan amonu	%	15–37	-																																											
	TOC	ppm wag.	15 000–25 000	-																																											
	TOC	kg/t akrylonitrylu	5,3–18	0–1 **																																											
			Nietraktowane (surowe części dolne urządzenia do odpędzania powietrzem)	Po oczyszczeniu * (emisja końcowa)																																											
	Ścieki wypływające (połączone strumienie)	Jednostki	Zakres	Zakres																																											
	Przepływ całkowity	kg/t akrylonitrylu	500–2 000	-																																											
TOC	ppm wag.	4 000–20 000	-																																												
TOC	kg/t akrylonitrylu	8–15	0,1–0,4 **																																												
Reszty	<p>Odzyskiwanie produktu ubocznego</p> <p>Z procesu odzyskiwany jest czysty cyjanowodor, najlepiej do ponownego wykorzystania i/lub sprzedaży. W każdym razie potrzebne są instalacje umożliwiające ciągłe spalanie wszystkich odzyskanych cyjanowodorów.</p> <p>Acetonitryl może być oczyszczony do postaci produktu handlowego. W przeciwnym razie, nieoczyszczony acetonitryl jest spalany jako paliwo.</p> <p>Nadmiar nieprzetworzonego amoniaku jest poddawany reakcji z kwasem siarkowym i oczyszczany, tworząc roztwór siarczanu amonu, który może być sprzedawany jako nawóz. Krystalizacja jest jedynym sposobem na uzyskanie stałego siarczanu amonu wielokrotnego użytku. Alternatywnie, siarczan amonu może być przekształcony w kwas siarkowy w specjalnej jednostce.</p>																																														

	<p>Pozostałości płynne Ciężkie pozostałości są odzyskiwane z systemu tłumienia (drobne cząstki katalizatorów i ciężkie związki organiczne) oraz z dna kolumn odpylaczy (ciężkie związki/polimery organiczne). Ciężkie strumienie pozostałości mogą być najpierw zagęszczone, a następnie spalone (na miejscu lub poza nim), najlepiej z odzyskiem ciepła.</p> <p>Odpady stałe Zużyty katalizator jest oddzielany od wodnych ścieków z tłumienia przez sedymentację i/lub filtrację i usuwany lub kierowany do oczyszczalni w celu odzyskania metalu.</p>
Przechowywanie	<p>Ze względu na niebezpieczne właściwości akrylonitrylu i cyjanowodoru, względy bezpieczeństwa są bardzo ważne podczas ich przechowywania i obchodzenia się z nimi. Akrylonitryl ma zdolność do samospolimeryzacji w przypadku obecności inicjatorów i jest łatwopalny. W związku z tym do produktu można dodać czynniki stabilizujące oraz podjąć środki zapobiegające przypadkowemu przedostaniu się zanieczyszczeń, które mogłyby silnie reagować lub katalizować reakcję utępienia.</p> <p>Akrylonitryl jest zazwyczaj przechowywany w zbiornikach pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze azotu. Minimalna ilość tlenu musi być obecna w roztworze, aby zapewnić stabilność akrylonitrylu. Otwory w zbiornikach są zazwyczaj kierowane do płuczek wodnych. Czysty cyjanowodor nie jest przechowywany w dużych ilościach, ale zazwyczaj używa się zbiornika buforowego o małej pojemności, aby wspomóc jego ciągłe ponowne wykorzystanie</p>

2.1.4.5.2 Adiponitryl

Adiponitryl jest pośrednikiem w syntezie nylonu. Może być wytwarzany w drodze hydrocyjanowania butadienu lub elektrohydrodymeryzacji akrylonitrylu. Elektrodymeryzowanie akrylonitrylu odbywa się w reaktorach, które zawierają elektrody ze stali węglowej powlekaną ołowiem. Surowy strumień adiponitrylu jest poddawany destylacji próżniowej w celu wytworzenia strumienia produktów i frakcji wysoko-/nisko wrzących przeznaczonych do spalania. Krystalizator jest używany do odzyskiwania większości związków fosforanów i boranów z elektrolitu. Faza wodna z krystalizatora jest wysyłana do usunięcia ołowiu, w którym dodawany jest wodorosiarczek sodu w celu utworzenia szlamu ołowiu do oddzielenia przez wirówkę.

2.1.4.5.3 Heksametylenodiamina

Adiponitryl może być katalitycznie uwodorniony do produkcji heksametylenodiaminy (HMD) w procesie wysokociśnieniowym lub niskociśnieniowym. W procesie wysokociśnieniowym ciekły amoniak jest używany do tłumienia powstawania produktów ubocznych, a przy typowych temperaturach uwodornienia 80-150°C powoduje to ciśnienie robocze w zakresie 200-340 barg, które utrzymuje amoniak w fazie ciekłej. W procesie niskociśnieniowym alkohole i/lub zasady wodne są wykorzystywane do tłumienia powstawania produktów ubocznych. Katalizatorem uwodornienia może być zawiesina katalizatora lub stałe złożo zredukowanego kobaltu, żelaza, rutenu lub niklu Raneya.

2.1.4.6 Cyjaniany / izocyjaniany

Cyjaniany i izocyjaniany zawierają rodnik -NCO. Monoizocyjaniany są stosowane w handlu, ale termin ten zwykle dotyczy diizocyjaniarów. Diizocyjaniary toluenu (TDI) i diizocyjaniary metylenodifenyłu (MDI) są opisane w rozdziale 10 niniejszego dokumentu.

2.1.4.7 Inne

2.1.4.7.1 Kaprolaktam

Kaprolaktam jest jednym z głównych surowców do produkcji poliamidu 6 (nylonu). Kaprolaktam wytwarzany jest za pomocą pośredniego cykloheksanonu (ketoheksametylenu), z którego część jest używana jako rozpuszczalnik w produkcji farb. Jednostka produkcyjna kaprolaktamu składa się zazwyczaj z czterech etapów:

- 1) Zakład produkcji cykloheksanonu (ANON): cykloheksanon jest wytwarzany katalitycznie z fenolu i wodoru. Produktami ubocznymi są cykloheksanol i pozostałości (smoła). Cykloheksanol jest przekształcany w cykloheksanon podczas wytwarzania wodoru. Smoła jest spalana w celu produkcji ciepła. Gaz odlotowy z reaktorów zawiera wodór i metan. Metan jest zanieczyszczeniem gazu wodorowego. Gaz odlotowy jest wykorzystywany w instalacji gazowej na miejscu lub spalany w pochodni.
- 2) Zakład produkcji oksymu fosforanu hydroksyloaminy (HPO): oksym, podstawowy półprodukt do produkcji kaprolaktamu, produkowany jest drogą fosforanową. Wykorzystuje on dwa koliste przeciwprądowe strumienie cieczy nieorganicznej (azotan amonu, kwas fosforowy i woda) oraz strumień organiczny (składający się głównie z toluenu).
- 3) Oksym siarczanu hydroksyloaminy (HSO) i zakład oczyszczania kaprolaktamu: oksym ze szlaku HSO oraz oksym ze szlaku fosforanowego są przekształcane w kaprolaktam ze szlaku siarczanowego.
- 4) Zakład uszlachetniania kaprolaktamu: kaprolaktam jest ekstrahowany benzenem. Następnie woda płuczająca usuwa siarczan amonu i zanieczyszczenia organiczne. Pozostały benzen jest odparowywany w urządzeniu do odpędzania. Dalsze oczyszczanie odbywa się w drodze wymiany jonowej, katalitycznego oczyszczania wodorem, odparowania i destylacji.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Instalacja do produkcji cykloheksanonu emituje cykloheksanon, cykloheksanol, benzen i cykloheksan z otworów wentylacyjnych zbiorników i układów próżniowych. Instalacja HPO charakteryzuje się emisją cykloheksanonu z odpowietrzników zbiorników i systemów próżniowych; emisją toluenu ze zbiorników; oraz NO_x i NO₂ z katalitycznego urządzenia do oczyszczania NO_x. Instalacja HSO emituje cykloheksanon i benzen z odpowietrzników zbiorników i systemów próżniowych; emisję SO₂; oraz NO_x i NO₂ z katalitycznej instalacji oczyszczania NO_x. Gazy odlotowe z zakładów HPO i HSO są wykorzystywane jako paliwo lub spalane w pochodni. Gazy odlotowe z tlenkiem azotu i amoniakiem są przekształcane w azot i wodę za pomocą katalizatora. Zbiorniki Benzenu są podłączone do jednostki niszczenia oparów. Otwory w zbiornikach magazynowych na oleum, fenol i amoniak są wyposażone w płuczki wodne. Linie balansujące są wykorzystywane do redukcji strat przy załadunku i rozładunku.

Woda: Po oczyszczeniu ścieków parą wodną, głównymi pozostałościami zanieczyszczeń są kaprolaktam, cykloheksanon i oksym, a ścieki mogą być oczyszczane biologicznie. Główne obciążenia TOC pochodzą z produkcji cykloheksanonu. W przypadku produkcji kaprolaktamu z cykloheksanonu, objętość właściwa wody mieści się w zakresie 0,1-1 m³/t, a ładunek ChZT wynosi 1-10 kg/t. Chociaż amoniak może być oddzielany jako produkt handlowy, ścieki mogą nadal zawierać znaczne ilości amoniaku, które mogą być zmniejszone przez biologiczną nityfikację/denitryfikację.

Odpady: Smoła z produkcji cykloheksanonu jest spalana. Katalizatory są odzyskiwane.

Energia: Odzyskiwanie ciepła odpadowego jest szeroko stosowane.

2.1.4.7.2 Pirydyna

Pirydyna (C_5H_5N) jest produkowana na całym świecie w procesie katalitycznej amonolizy aldehydu octowego i formaldehydu. **Metylopirydyna** jest produktem ubocznym procesu wytwarzania 2,2-bipirydyny, który obejmuje stosowanie pirydyny. **Dimetylopirydyna** może być produkowana jako produkt uboczny z zakładu odzysku mokrej pirydyny.

2.1.5 Węglowodory zawierające fosfor

Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (IED) (sekcja 4.1 lit. e) załącznika I) nie podaje żadnych przykładów „węglowodorów zawierających fosfor”.

Są to wyspecjalizowane grupy produktów, które mają największe znaczenie w środkach owadobójczych stosowanych w rolnictwie. Jednakże produkcja tego typu wyrobów nie jest objęta zakresem niniejszego dokumentu. Związki zawierające fosfor, które są stosowane w środkach ochrony zakładów i produktach biobójczych, są wymienione w sekcji 4.4 załącznika I do IED i są objęte dokumentem BREF OFC [[205. COM 2006](#)].

2.1.6 Węglowodory halogenowe

Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (IED) (sekcja 4.1 lit. f) załącznika I) nie podaje żadnych przykładów „węglowodorów halogenowych”.

Produkty chlorowane mają największe znaczenie handlowe, a niewiele jest produktów bromowanych w dużych ilościach. Najważniejszą pod względem handlowym reakcją halogenacji jest produkcja **dichlorku etylenu/monomeru chlorku winylu (Chlorek etylenu/chlorek winylu)** i jest ona szczegółowo omówiona w **Rozdziale 11** jako proces ilustrujący. Inne reakcje halogenacji o znaczeniu handlowym lub środowiskowym to:

- dalsze chlorowanie EDC do trichloroetyleny i nadchloroetyleny;
- chlorowanie metanolu do chlorku metylu (i dalsze chlorowanie do chlorku metylenu);
- hydrofluoryzacja chlorowęgłowodów (np. chloroformu) do hydrochlorofluorowęgłowodów (HFC).

Poniższe produkty chemiczne nie są opisane w rozdziale ilustrującym w tym dokumencie i dlatego są opisane tutaj jedynie w zarysie.

2.1.6.1 Chlorek allilu

Chlorek allilu jest produkowany przez chlorowanie propylenu. Znaczne ilości chlorowanych produktów ubocznych (HCl, dichloropropan, 1,3-dichloropropylen) są oddzielane w drodze destylacji i spalane. HCl jest odzyskiwany ze spalarni, na sprzedaż. Gazy odlotowe są płukane ługiem zasadowym, który wytwarza podchloryn wapnia i sodu. Niektóre zakłady mogą spalać gazy odlotowe, co pozwala na uniknięcie tworzenia się ścieków.

2.1.6.2 Chlorofluorowęgłowodory (CFC)

CFC są stosowane jako ciecze chłodzące i surowiec do produkcji monomeru TFE (tetrafluoroetyleny). CFC są produkowane z chloroformu i fluorowodoru za pomocą katalizatora. Chlorowódor powstaje jako produkt uboczny i jest oczyszczany do sprzedaży jako 30 % roztwór HCl w wodzie.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Gazy odlotowe są spalane termicznie. 30 % roztwór HCl w wodzie jest odzyskiwany do sprzedaży. Opary chloru są wysyłane do zniszczenia chloru. Zanieczyszczenia to lotne związki organiczne (VOC), aromatyczne węglowodory chlorowcowane, freony i trójchlorometan - w większości pochodzące ze źródeł lotnych.

Woda: Urządzenia do usuwania powietrza usuwają ze ścieków związki organiczne (np. chloroform) i przekazują parę do spalarni. Główne zanieczyszczenia to nieorganiczne związki chloru i fluoru.

Odpady: Zastosowany katalizator jest regenerowany zewnętrznie.

Energia: Proces endotermiczny.

2.1.6.3 Epichlorohydryna

Epichlorohydryna jest wytwarzana w dwuetapowej reakcji fazy wodnej. W pierwszym etapie produkcji epichlorohydryny (tlenek chloropropylenu) reaguje się z chlorkiem allilu i podchlorynem w celu wytworzenia dichlorohydryny i HCl. W połączonej instalacji hydrolizy/rektyfikacji dichlorohydryna jest dalej reagowana z dichloroizopropanolem w celu utworzenia epichlorohydryny, która jest natychmiast oddzielana od roztworu wodnego. Produkty uboczne obejmują trójchloropropan, czterochloropropyletyny i chloroeter. Ładunek organiczny ścieków może być zredukowany poprzez wydłużenie kolumny rektyfikacyjnej produktu. Wapno i inne nieorganiczne substancje stałe są oddzielane przez filtrację. Ładunek organiczny (TOC) składa się głównie z gliceryny, która łatwo ulega biodegradacji. Jako alternatywę dla oczyszczania biologicznego stosuje się oczyszczanie podchlorynem w celu usunięcia ChZT i AOX (90 % redukcji i pozostałości AOX w wysokości 3 mg/l). Emisja po oczyszczaniu wynosi około 3,5 kg COD/t produktu, 150 g AOX/t produktu i 3 g EOX/t produktu. Zastosowanie wodorotlenku sodu zamiast wodorotlenku wapnia na etapach procesu wodnego może zmniejszyć uwalnianie metali ciężkich i związaną z tym toksyczność ścieków.

2.1.6.4 Kwas chlorooctowy

W wyniku chlorowania kwasu octowego powstaje kwas (mono)chlorooctowy. Produkt uboczny HCl jest chłodzony, kondensowany i poddawany recyklingowi w reaktorze, a wszelkie pozostałości kwasowości są usuwane w skruberze. Kwas dichlorooctowy i produkty uboczne wodoru są przetwarzane na kwas monochlorooctowy, gaz HCl i niektóre niepożądane aldehydy (usuwane w płuczce alkalicznej). Nadmiar wodoru jest odprowadzany do atmosfery. Ścieki zawierają duże ilości związków chloroorganicznych, ale są podatne na biologiczne oczyszczanie.

2.1.6.5 Pentachlorotiofen etylu (EPCT)

EPCT jest wytwarzany w wyniku reakcji pentasiarczku fosforu i etanolu w celu utworzenia kwasu dietylotiofosforowego (DETA). DETA jest chlorowany z wytworzeniem EPCT i osadu siarkowego. Zob. również sekcje 3.2.5 i 3.2.6.

Kwestie środowiskowe

Powietrze: Uwolnienia oddechowe ze zbiornika magazynującego etanol są uwalniane bezpośrednio do atmosfery. Gazy wylotowe z reaktora są spalane zanieczyszczonym powietrzem do spalania pobieranym z żrących płuczek budynku oraz otworów wentylacyjnych zbiornika magazynującego.

Woda: Zużyty roztwór z płuczki jest często wypuszczany. Kwas chlorowodorowy (32 %) jest wytwarzany w adsorberze (płuczce wodnej) z oparów chlorowodoru i albo sprzedawany w handlu, albo wykorzystywany do neutralizacji alkalicznych ciekłych strumieni odpadów.

Odpady: Wkłady z filtra DETA są zbierane i wysyłane do przetwarzania poza zakładem. Pozostałości powstałe w procesie chlorowania są odprowadzane do stalowych beczek i pozostawione do schłodzenia przed uszczelnieniem i usunięciem na wysypisko.

2.1.7 Związki metaloorganiczne

Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (IED) (sekcja 4.1 lit. c) załącznika I) nie podaje żadnych przykładów „związków metaloorganicznych”.

W dokumencie BREF LVOC z 2003 r. opisano produkcję organicznego ołowiu, organicznego litu, organicznego magnezu i organicznych związków cyny. W tym czasie alkalia ołowiowe były nadal produkowane w znacznych ilościach do wykorzystania jako dodatki do paliw, choć produkcja zmniejszała się. Od tego czasu produkcja alkilów ołowiowych uległa dalszemu ograniczeniu i nie ma informacji sugerujących, że wszelkie związki metaloorganiczne są obecnie produkowane w ilościach wystarczających do uznania ich za LVOC.

2.2 Procesy jednostkowe w produkcji LVOC

Istnieje wiele różnych rodzajów reakcji chemicznych, które są wykorzystywane do produkcji LVOC. Niektóre reakcje (np. oksyhalogenowanie) są specyficzne dla jednego lub dwóch produktów, podczas gdy inne (np. utlenianie, halogenowanie i uwodornienie) są stosowane w wielu procesach. Z tego powodu większość emisji z produkcji LVOC pochodzi z kilku, często stosowanych procesów jednostkowych.

Tabela 2.3 zawiera przegląd niektórych kluczowych cech najważniejszych dla środowiska procesów jednostkowych. Po tym następuje krótki opis głównych procesów jednostkowych i ogólne rozważenie ich potencjalnego wpływu na środowisko.

Tabela 2.3: Procesy jednostkowe stosowane w produkcji chemii organicznej

Proces	Material wsadowy		Stany		Produkty
	Reagenty	Substraty	Kataliza	Faza	
Utlenianie	Tlen (powietrze)	Parafiny, Olefiny, związki aromatyczne BTX	Heterogeniczne	Gaz	Kwasy, Bezwodniki, Epoksydy
			Homogeniczne	Gaz-ciecz	Alkohole, Aldehydy, ketony, kwasy
			Brak	Gaz-ciecz	Wodorotlenki
Amoksydacja	Tlen, NH ₃	Olefiny, Związki alkiloaromatyczne	Heterogeniczne	Gaz	Nitryle
Chlorowanie	Chlor	Olefiny, związki aromatyczne,	Homogeniczne	Gaz-ciecz	Związki chloroorganiczne
		Olefiny, Parafiny	Brak	Gaz-ciecz	Związki chloroorganiczne
Hydrogenacja	Wodór	CO, Aldehydy, nitryle, związki azotowe	Heterogeniczne	Gaz	Alkohole, aminy
Hydroformacja (Oksynteza)	H ₂ , CO	Olefiny	Homogeniczne	Gaz-ciecz	Aldehydy, Alkohole
Odwodornienie		Parafiny, Olefiny, Związki alkiloaromatyczne, Alkohole	Heterogeniczne	Gaz	Olefiny, Diolefiny, Związki aromatyczne, Aldehydy Ketony
Alkilacja	Olefiny, alkohole, związki chloroorganiczne	Związki aromatyczne	Heterogeniczne	Gaz	Związki alkiloaromatyczne
			Homogeniczne	Gaz-ciecz	Związki alkiloaromatyczne

Źródło: Griesbaum w [179, CITEPA 1997]

2.2.1 Utlenianie

Czysty tlen i tlen atmosferyczny są zdecydowanie najważniejszymi czynnikami utleniającymi stosowanymi w produkcji LVOC. Chociaż powietrze atmosferyczne jest dostępne po znacznie niższych kosztach niż czysty tlen, składnik azotu obojętnego obecny w powietrzu rozcieńczy produkty reakcji i wygeneruje znacznie większe strumienie gazów odlotowych. Nadtlenek wodoru jest szeroko stosowany jako czynnik utleniający, a jego produkcja jest opisana w Rozdziale 12.

Niejednorodne katalizatory oparte na metalach szlachetnych odgrywają dominującą rolę w utlenianiu na skalę przemysłową, a ważnym przykładem jest reakcja fazy gazowej srebra pomiędzy etylenem i tlenem w celu utworzenia tlenku etylenu (patrz Rozdział 7).

Etylen jest nadal jedyną olefiną, która może być bezpośrednio utleniona do swojego epoksydu o wysokiej selektywności. Inne ważne przemysłowe procesy utleniania to produkcja kwasu octowego (patrz sekcja 2.1.2.3), formaldehydu (patrz rozdział 6) fenolu (patrz rozdział 8), kwasu akrylowego (patrz sekcja 2.1.2.3), acetonu i kwasu adypinowego (patrz sekcja 2.1.2.3).

Reakcje utleniania są egzotermiczne, a ciepło może być ponownie wykorzystane w tym procesie. Ryzyko pożaru i wybuchu istnieje w przypadku niejednorodnie katalizowanych procesów bezpośredniego utleniania i reakcji z udziałem stężonego nadtlenu wodoru lub nadtlenu organicznych.

Kwestie środowiskowe procesów utleniania

W wyniku utleniania związków organicznych powstaje szereg produktów ubocznych (w tym woda) oraz odpadów z częściowego i całkowitego utleniania. W przemyśle chemii organicznej związki takie jak aldehydy, ketony, kwasy i alkohole są często końcowymi produktami częściowego utleniania węglowodorów. Jednakże zazwyczaj wymagana jest staranna kontrola reakcji częściowego utleniania, aby zapobiec utlenianiu się materiału w większym stopniu niż jest to pożądane, ponieważ w wyniku tego powstaje dwutlenek węgla i wiele niepożądanych gazowych, płynnych lub półstałych toksycznych produktów ubocznych [92, Sikdar i wsp. 1998].

Powietrze: Emisje lotnych związków organicznych mogą powstać w wyniku strat nieprzereagowanych wsadów, produktów ubocznych i produktów takich jak aldehydy i kwasy. Pewna ilość dwutlenku węgla jest zwykle produkowana w procesie utleniania związków organicznych, ponieważ nie jest możliwe zapobieżenie pełnemu utlenianiu się części węgla. Aldehydy, zwłaszcza formaldehyd, wymagają rygorystycznego postępowania w celu zminimalizowania narażenia zawodowego, co ogranicza emisje do atmosfery. Gazy kwaśne zazwyczaj wymagają usunięcia ze strumieni odpadów.

Woda: Aby umożliwić biologiczną degradację w oczyszczalni ścieków, należy zneutralizować wszelkie składniki kwasowe oraz usunąć/zniszczyć wszelkie gatunki chlorowane, które mogą hamować aktywność biologiczną.

Odpady: W wyniku reakcji utleniania mogą powstawać smoły i popioły. Odpady powstaną również w wyniku wymiany lub regeneracji zużytych katalizatorów.

Energia: Ogólnie rzecz biorąc, reakcje utleniania są egzotermiczne i stwarzają dobre możliwości odzyskiwania i ponownego wykorzystania ciepła.

2.2.2 Halogenowanie

Halogenowanie to wprowadzanie atomów halogenu do cząsteczki organicznej poprzez reakcje dodawania lub zastępowania. W syntezie organicznej może się to wiązać z dodaniem chlorowców molekularnych (np. Cl_2 , Br_2 , I_2 lub F_2) lub hydrohalogenacji (z HCl , HBr lub HF) do podwójnych wiązań węgiel - węgiel. Reakcje zastępcze polegają na zastąpieniu atomów wodoru w olefinach, parafinach lub substancjach aromatycznych atomami halogenów. Chlorowanie jest najważniejszą przemysłową reakcją halogenacji. Chlorowane produkty organiczne obejmują chlorowane związki aromatyczne, fosgeny, metany chlorowane, etany chlorowane; kwestie toksyczności związane z tymi związkami mogą wymagać dodatkowych środków kontroli. Produkcja 1,2-dichloroetanu (EDC) poprzez bezpośrednie chlorowanie jest opisana w rozdziale 11.

Procesy halogenacji są zazwyczaj prowadzone w dużych zakładach, gdzie organiczny surowiec jest poddawany reakcji z halogenem lub halogenkiem w ciśnieniowym reaktorze ciągłym w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatora. Tworzy się szereg chlorowcowanych produktów organicznych, które są oddzielane przez kondensację i destylację w ciągu kolumn w zależności od złożoności mieszaniny. Niechciane produkty uboczne są w miarę możliwości poddawane procesowi recyklingu. Nieprzetworzone chlorowce i halogenki są odzyskiwane i w miarę możliwości zwracane do procesu lub innego produktywnego zastosowania. W przypadku konieczności odpowietrzenia strumienia gazu, uwalnianie lotnych związków organicznych jest ograniczane za pomocą odpowiedniej techniki (np. spalanie, adsorpcja). Wentylatory awaryjne są kierowane do systemu zbiórki z odpowiednimi urządzeniami redukcyjnymi.

Pozostałości, takie jak ciężkie produkty końcowe z destylacji, są spalane.

Chociaż halogenowanie charakteryzuje się bardzo szeroką gamą możliwości reakcji, z praktycznie wszystkimi opcjami wiąże się szereg kwestii środowiskowych, a mianowicie:

- potencjał uwalniania chloroorganicznych substancji do powietrza, wody i ziemi;
- możliwość tworzenia się dioksyn;
- mogą być wymagane zaawansowane techniki przechowywania i przenoszenia;
- powstają halogenki i gazy halogenowe, które wymagają redukcji za pomocą wody i/lub scrubbingu żrącego.

Wybór czynnika chlorowcowego jest oczywiście zależny od chemii reakcji, ale uwzględnienie mocnych i słabych stron czynników alternatywnych daje wgląd w niektóre czynniki ogólne w ich stosowaniu (patrz tabela 2.4).

Tabela 2,4: Porównanie czynników halogenujących stosowanych w produkcji LVOC

Czynnik halogenujący	Zalety (zalety)	Wada (wady)
Chlor	W wielu reakcjach powstają tylko gazowe strumienie produktów ubocznych, które łatwo usunąć z gazu wylotowego. Po zakończeniu reakcji zwykle pozostają tylko niewielkie ilości chloru.	Zazwyczaj potrzebne są wyrafinowane urządzenia do magazynowania i przeładunku.
Chlorek glinu	Łatwo dostępne. Nie wymaga skomplikowanego zaplecza magazynowego. Może być stosowany do przeprowadzania reakcji chemicznych w celu wytworzenia substancji, które byłyby trudne do przeprowadzenia przy zastosowaniu innych podejść.	Opary łatwo wchodzące w kontakt z wilgotnym powietrzem, wytwarzające chlorowodór i wodorotlenek glinu. Generuje znaczną ilość ścieków wodnych zawierających sole glinu. Ten ściek jest zazwyczaj bardzo kwaśny. Ładowanie substancji stałych do zbiornika reakcyjnego może wymagać specjalnego sprzętu do przenoszenia substancji stałych.
Stężenie halogenków wodoru	Łatwo dostępny w formie bezwodnej lub Nie może generować żadnych gazowych	Często potrzebne są wyrafinowane obiekty magazynowe i przeładunkowe.

Procesy halogenacji prawie zawsze będą obejmowały zbiornik reakcyjny (w celu połączenia wsadu organicznego z wybranym czynnikiem halogenującym) oraz technikę separacji (w celu oddzielenia odpadów od produktu). Głównymi uwolnieniami z reaktorów będą lotne związki organiczne (potencjalnie chloroorganiczne), halogenki/chlorki oraz wodny roztwór medium reakcji (HCl lub sole nieorganiczne). W procesie separacji mogą powstawać wody płuczające (z filtracji) i lotne związki organiczne (z parowania).

Kwestie środowiskowe procesów halogenowania

Powietrze: Przetwarzanie gazów odlotowych wymaga przede wszystkim rozróżnienia między strumieniami kwaśnymi, gazami reakcyjnymi i neutralnymi strumieniami odpadów. Strumienie powietrza ze zbiorników, kolumn destylacyjnych i otworów technologicznych mogą być zbierane i poddawane oczyszczaniu z wykorzystaniem technik takich jak kondensacja w niskiej temperaturze lub spalanie. Oczyszczanie strumieni kwasu jest bardziej problematyczne, ponieważ każdy sprzęt mający kontakt z gazami kwaśnymi i wodą musi być wykonany z materiałów odpornych na działanie kwasów lub pokryty wewnątrznie. Zawartość halogenów w gazach odlotowych stanowi cenny surowiec, a techniki kontroli zanieczyszczeń dają możliwość ich odzyskiwania i ponownego wykorzystania (jako halogenków wodoru lub roztworów wodnych). Techniki te mogą obejmować:

- odzyskiwanie produktów (poprzez odparowanie strumieni cieczy, a następnie ich recykling do procesu);
- scrubbing kwaśnego gazu za pomocą łatwo halogenowanego związku (najlepiej surowca używanego w procesie);
- pochłanianie kwaśnego gazu w wodzie w celu uzyskania kwasu wodnego (często po którym następuje scrubbing żrący dla ochrony środowiska);
- wymywanie składników organicznych rozpuszczalnikami organicznymi;
- kondensacja organicznych produktów ubocznych do wykorzystania jako surowce w innym procesie (np. przekształcenie 1,1,2-trichloroetanu w 1,1-dichloroetylen).

Woda: Istnieją również istotne problemy ze strumieniami ścieków, ponieważ wraz ze wzrostem zawartości halogenów zmniejsza się biologiczna degradowalność halogenowanych węglowodorów (zwłaszcza aromatycznych). Tylko chlorowane węglowodory o niskim stopniu chlorowania ulegają degradacji w biologicznych oczyszczalniach ścieków, a następnie tylko wtedy, gdy ich stężenie nie przekracza określonych poziomów. Ścieki zawierające związki chlorowane zazwyczaj wymagają kosztownego wstępnego oczyszczenia przed biologicznym oczyszczaniem, poprzez usuwanie, ekstrakcję i adsorpcję (na węglu aktywnym lub żywicach polimerowych). Zanieczyszczenie ścieków można znacznie zmniejszyć poprzez unikanie tłumienia w wodzie gazów reakcyjnych w celu oddzielenia chlorowodoru (np. w produkcji chlorowanych etanów i etylenów).

Odpady: Odpady stałe mogą pochodzić z takich źródeł jak pozostałości po reaktorach lub zużyte katalizatory. Spalanie jest powszechną metodą niszczenia składników organicznych, chociaż należy zwrócić uwagę na warunki spalania, aby uniknąć tworzenia się PCDD/F.

2.2.3 Uwodornianie

Uwodornienie katalityczne dotyczy dodawania wodoru do cząsteczki organicznej w obecności katalizatora. Może ona obejmować bezpośrednie dodanie wodoru do podwójnego wiązania cząsteczki nienasyconej; tworzenie amin poprzez zastąpienie tlenu w związkach zawierających azot; oraz produkcję alkoholu poprzez dodanie aldehydów i ketonów. Reakcje te są wykorzystywane do łatwej redukcji wielu grup funkcyjnych, często w łagodnych warunkach i z dużą selektywnością. Uwodornienie jest reakcją egzotermiczną i równowaga zazwyczaj leży daleko od uwodornionego produktu w większości temperatur roboczych. Jest on stosowany do produkcji szerokiej gamy chemikaliów, takich jak cykloheksan (zob. rozdział 4), nadtlenuk wodoru (zob. rozdział 12), fenol (zob. rozdział 8) i toluenodiamina (TDA) (zob. rozdział 10). Katalizatory uwodornienia mogą być niejednorodne lub jednorodne. Niejednorodne katalizatory są ciałami stałymi i tworzą odrębną fazę w gazach lub cieczach. Ogólne środki bezpieczeństwa, które mają zastosowanie do wysoce palnych gazów i par, dotyczą w szczególności wodoru. Wodór jest łatwopalny w powietrzu i tlenie w szerszym zakresie stężeń niż większość innych gazów. Mieszanki palne w ograniczonej przestrzeni wybuchną w przypadku zapalenia się płomieniem lub iskrą, dlatego też konieczne są specjalne środki ostrożności, aby zapobiec wyciekom wodoru ze zbiorników i wyposażenia.

Kwestie środowiskowe procesów uwodornienia

Powietrze: Emisja VOC z reakcji uwodornienia jest stosunkowo niewielka, chociaż strumienie upustowe bogate w wodór są zazwyczaj zmniejszane w jednostkach spalania. Ewentualne problemy z wodorem mogą wynikać z zanieczyszczeń siarki w surowcach wsadowych lub z pyłu i popiołu produktów ubocznych samej produkcji wodoru. Małe ilości związków siarki (np. SO₂, H₂S) mogą być na przykład absorbowane w rozcieńczonych roztworach żrących lub adsorbowane na węglu aktywowanym. Większe ilości mogą wymagać przeliczenia na siarkę płynną lub stałą.

Woda: Uwodornienie związków dotlenionych (np. w produkcji aniliny lub TDA) może generować wodę, która kończy się jako ścieki. Specyficzne ilości ścieków z reakcji uwodornienia są na ogół niskie. Uwodornione okso-produkty często wykazują dobrą podatność na biodegradację i niską toksyczność, podczas gdy związki anilinowe mogą wymagać dodatkowych środków oprócz oczyszczania biologicznego.

Odpady: Zużyte katalizatory są czasami traktowane jako odpady lub odzyskiwane dla metali szlachetnych. W wyniku reakcji uwodornienia powstają nieliczne lub żadne niepożądane produkty uboczne. Tworzenie tzw. zielonego oleju (produkt polimeryzacji acetylenów i dienów) jest możliwym efektem ubocznym w reaktorach uwodornienia.

2.2.4 Esteryfikacja

Estryfikacja zazwyczaj polega na tworzeniu estrów z kwasu organicznego i alkoholu. Najczęstszą metodą estryfikacji jest reakcja stężonego alkoholu i stężonego kwasu karboksylowego z eliminacją wody. Estryfikacja jest reakcją równowagi. Tylko silne kwasy karboksylowe reagują wystarczająco szybko bez katalizatora, dlatego do reakcji należy zwykle dodać silny kwas mineralny (np. kwas siarkowy lub chlorowodór). Bezwodniki kwasowe są stosowane np. w produkcji ftalanu dialkylu, a trójglicerydy są transestryfikowane do produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) do stosowania jako biodiesel. Głównymi produktami z reakcji estryfikacji są: tereftalan dimetylu, akrylan etylu, akrylan metylu i octan etylu, octan butylu oraz FAME.

Kwestie środowiskowe procesów estryfikacji

Powietrze: Opary rozpuszczalników mogą być zbierane i przetwarzane (np. poprzez spalanie, adsorpcję).

Woda: Wytwarzanie ścieków jest na ogół niskie, ponieważ woda jest jedynym produktem ubocznym reakcji estryfikacji. Wybór stałych żywic jonowymiennych na bazie polimerów pozwala uniknąć konieczności neutralizacji katalizatora i związanego z tym oczyszczania ścieków. Większość estrów ma niską toksyczność, ponieważ łatwo ulegają hydrolizie w kontakcie z wodą lub wilgotnym powietrzem, dlatego też ważniejsze są właściwości składników kwasowych i alkoholowych.

Odpady: Strumienie odpadów można zredukować poprzez odzyskiwanie (i ponowne wykorzystanie) wszelkich rozpuszczalników organicznych, wody i składników alkoholowych. Wszelkie odpady z oczyszczania ścieków mogą być spalane (jeśli mają wysoką temperaturę wrzenia) lub odzyskiwane w drodze destylacji w celu ponownego wykorzystania (dla składników o niskiej temperaturze wrzenia).

2.2.5 Alkilacja

Alkilacja to wprowadzenie grupy alkilowej do związku organicznego poprzez substytucję lub addycję. Istnieje sześć rodzajów reakcji alkilacji:

- substytucja wodoru związanego z węglem (np. etylobenzen z etylenu i benzenu);
- substytucja wodoru przyłączonego do azotu;
- substytucja wodoru w grupie hydroksylowej alkoholu lub fenolu;
- addycja do metalu w celu utworzenia wiązania węglowo-metalowego;
- dodanie do aminy trzeciorzędowej w celu utworzenia czwartorzędowego związku amonowego;
- różne addycje do siarki lub krzemu.

Główne zastosowanie alkilacji znajduje się w rafineriach do produkcji alkilatów, które są wykorzystywane w benzynie, która jest objęta zakresem dokumentu BREF REF. Inne główne produkty alkilacji obejmują etylobenzen (patrz dział 5), izopropylobenzen (kumen), łańcuchowy alkilobenzen, tetrametyloolów i tetrametyloolów. Alkilacja jest zwykle przeprowadzana w fazie ciekłej w temperaturze wyższej niż 200°C i przy ciśnieniu powyżej atmosferycznego. Katalizatory to kwas fluorowodorowy, siarkowy lub fosforowy. Wyższe temperatury powodują oczekiwane obniżenie specyfiki produktu i zwiększone powstawanie produktów ubocznych.

W niektórych nowszych procesach alkilacji (np. w przypadku etylobenzenu i kumenu) stosuje się katalizatory zeolitowe, ponieważ mogą one być bardziej wydajne i mogą mieć mniejszą emisję. Kwasy Lewisa, takie jak trójchlorek glinu lub trójfluorek boru, mogą być również stosowane jako katalizatory.

Kwestie środowiskowe związane z procesami alkilacji

Powietrze: Emisje lotnych związków organicznych do powietrza mogą powstawać w wyniku reakcji alkilacji; patrz rozdział 5 dotyczący etylobenzenu i opis miniatur izopropylbenzenu (sekcja 2.2.1).

Odpady: Starsze procesy, które nie są oparte na katalizatorach zeolitycznych, zwykle generują więcej odpadów. Halogenki alkilowe i siarczany powodują problemy z przetwarzaniem odpadów [92, Sikdar i wsp. 1998].

2.2.6 Sulfonowanie

Sulfonowanie jest procesem, w którym grupa kwasu sulfonowego (lub odpowiadająca jej sól albo halogenek sulfonowy) zostaje przyłączona do atomu węgla. Jest to również oczyszczanie każdego związku organicznego kwasem siarkowym, niezależnie od powstałych produktów. Jest on używany do produkcji wielu detergentów (poprzez sulfonowanie mieszaniny łańcuchowych alkilobenzenów z gazowym tritlenkiem siarki lub oleum) oraz alkoholu izopropylowego (poprzez sulfonowanie propylenu). Najczęściej stosowanym środkiem sulfonującym łańcuchowe alkilobenzeny jest tritlenek siarki.

Reakcje te obejmują wiele różnych surowców i produktów, ale większość z nich charakteryzuje się potrzebą dużego nadmiaru kwasu (który napędza reakcję) i wydzielania się kwaśnego gazu. Sulfonowanie często powoduje powstanie strumienia gazu bogatego w tritlenek siarki (SO₃), który może być obrabiany w płuczce ceramicznej zawierającej 98 % kwasu siarkowego, a następnie w filtrze świecowym w celu wyeliminowania mgły.

W procesie **sulfonowania związków aromatycznych**, reaktor jest ładowany materiałem organicznym plus czynnikiem sulfonującym (często „kwasem mieszanym” kwasu siarkowego i azotowego). Można stosować szeroki zakres warunków pracy, ale zazwyczaj stosowane jest ciśnienie atmosferyczne i temperatura 100 °C.

Po zakończeniu reakcji mieszanina jest tłumiona w wodzie lub w lodzie (ewentualnie w oddzielnym zbiorniku). Uwolnienia z reaktora mogą obejmować:

- kwaśne opary (głównie kwas siarkowy) z reakcji i tłumienia;
- nieprzereagowany środek sulfonizujący powstający w wyniku użycia nadmiaru do napędzania reakcji;
- emisje VOC;
- kwaśne ścieki.

Na etapie rozdzielania, mieszanka tłumiona jest oddzielana za pomocą filtracji ciśnieniowej. Zwolnienia z tej działalności mogą obejmować następujące elementy:

- Filtrat zanieczyszczony nieprzereagowanym surowcem i kwasem. Niektóre z nich mogą być poddawane recyklingowi, ale większość jest neutralizowana wapnem do postaci gipsu.
- Rozcieńczyć kwaśne wody płuczające (z płukania produktu na filtrze), które będą wymagały neutralizacji.

Gazowy tritlenek siarki jest zwykle używany do **sulfonowania/sulfonowania związków alifatycznych**. W wyniku reakcji powstają kwaśne opary, lotne związki organiczne i kwaśne ścieki. Najważniejszymi produktami są łańcuchowe alkilosulfoniiny (LAS) stosowane w detergentach. Strumienie gazów odlotowych mogą również powstać w wyniku neutralizacji kwaśnego produktu reakcji i ewentualnej produkcji trójtlenku siarki na miejscu.

Kwestie środowiskowe procesów sulfonowania

Powietrze: Kwaśne opary (głównie kwas siarkowy) z reakcji i tłumienia. Nieprzereagowany środek sulfonizujący powstający w wyniku użycia nadmiaru do napędzania reakcji. (SO₂ i SO₃ w powietrzu z reaktorów SO₃/powietrza - instalacji często zintegrowanych z palnikami siarkowymi oraz konwersji SO₂ na SO₃).

Emisja VOC zależy od gatunku, który jest sulfonowany, większość z nich to duże molekuly.

Woda: Kwaśne ścieki z reaktora i rozcieńczone kwaśne wody płuczące (z płukania produktu na filtrze), które będą wymagały neutralizacji. Filtrat z etapu separacji zanieczyszczony niereagowanym surowcem i kwasem.

Odpady: Oleum jest niezwykle silnym środkiem utleniającym, więc gdy jest stosowane jako środek sulfonujący, może wytwarzać produkty uboczne smoły, które wymagają usunięcia. Zużyte oleum będzie również musiało zostać zregenerowane lub usunięte.

2.2.7 Odwodornienie

Odwodornienie to proces, w którym wodór jest usuwany ze związku organicznego w celu utworzenia nowej substancji chemicznej (np. w celu przekształcenia nasyconych w związki nienasycone). Podczas odwodornienia nie dochodzi do rozszczepienia wiązania C-C. Używany jest do produkcji aldehydów i ketonów poprzez odwodornienie alkoholi. Ważnymi produktami są aceton, cykloheksanon, keton metyloetylowy (MEK) i styren. W jednym z ilustrujących rozdziałów tego dokumentu, dotyczącym odwodornienia etylobenzenu, omówiono ten proces jednostkowy w sposób bardziej szczegółowy (patrz rozdział 5). Jest on również wykorzystywany w UE do produkcji propylenu z propanu.

Środowiskowe zagadnienia procesów odwodornienia

Powietrze: Produkowane są duże, bogate w wodór strumienie wentylacyjne, które mogą być wykorzystywane jako źródło wodoru dla innych procesów lub jako paliwo. Węglowodory lotne będą zawarte w gazach zrzutowych i upustowych i będą wymagały zbierania i przetwarzania (w miarę możliwości w połączeniu z produkcją korzystnej energii). Emisja dwutlenku siarki może pochodzić ze spalarni kwaśnych gazów.

Woda: Woda chłodząca, para rozcieńczająca i zrzuty wody chłodzącej są głównymi strumieniami procesu, które wymagają oczyszczenia. Strumienie ścieków o dużym ładunku zanieczyszczeń mogą wymagać wstępnego oczyszczenia przed przyjęciem do zakładu degradacji biologicznej. Inne odpady płynne, takie jak „zielony olej” (z przetwarzania acetyleny w produkcji etylenu), mogą być spalane w celu ich odzyskania pary lub energii.

Odpady: Odpady procesowe obejmują żrące lub aminy stosowane w scrubbingu siarczków, kwasy czyszczące, katalizatory, smoły, polimery, oleje odpadowe, koks i środki ekstrahujące (np. N-metylopirolidon), które nie mogą być poddane recyklingowi.

2.2.8 Kraking

Kraking jest procesem rozszczepiania dużych cząsteczek węglowodorów w celu uzyskania mieszaniny węglowodorów o mniejszym łańcuchu, które mogą być oddzielone i poddane dalszemu oczyszczaniu. Proces ten stosuje się do odpowiednich surowców węglowodorowych (np. benzyny, etanu, LPG) w celu wytworzenia bardzo dużych ilości etylenu, propylenu, butenów i butadienów, które są niezbędne jako wsad dla przemysłu chemicznego. Piroliza termiczna lub krakowanie EDC na chlorku winylu i HCl zachodzi jako jednorodna, pierwszorzędna, wolnorodnikowa reakcja łańcuchowa (patrz proces ilustrujący w rozdziale 3 dla olefin niższych i rozdziale 11 dla krakingu EDC). Kraking może być osiągnięty poprzez katalityczne lub termiczne drogi procesu.

Olefiny są zazwyczaj produkowane w wyniku krakingu parowego frakcji ropy naftowej. Strumień węglowodorów jest podgrzewany, mieszany z parą wodną i, w zależności od wsadu, dalej podgrzewany do temperatury krakingu początkowego wynoszącej 500-680°C, w zależności od przetwarzanego materiału. Typowe temperatury na wyjściu to 775-875°C. Przeróbka węglowodorów nasyconych na związki nienasycone jest wysoce endotermiczna, dlatego też konieczne są duże nakłady energetyczne. Kraking wysokotemperaturowy stosowany jest również do produkcji benzyny pirolitycznej z gazów parafinowych, benzyny ciężkiej, olejów gazowych lub innych węglowodorów.

Kwestie środowiskowe związane z procesami krakingu

Powietrze: Tlenki azotu pochodzą z operacji pieca w krakerach.

Odpady: Zasadniczo wszystkie współprodukty i produkty uboczne pochodzące z procesu krakingu mogą być przetwarzane w celu wykorzystania ich jako surowce do późniejszego przetworzenia chemicznego lub do wykorzystania jako paliwo.

Energia: Kraking stanowi znaczące źródło zapotrzebowania na energię.

2.2.9 Hydroliza

Hydroliza polega na reakcji związku organicznego z wodą w celu utworzenia dwóch lub więcej nowych substancji. Uwadnianie jest wariantem procesu, w którym woda reaguje ze związkiem, nie powodując jego rozkładu. Drogi te są stosowane w produkcji alkoholi (np. etanolu), glikoli (np. glikolu etylenowego, glikolu propylenowego) i tlenku propylenu. Produkcja glikolu etylenowego została uwzględniona jako proces ilustracyjny w rozdziale 7).

Kwestie środowiskowe procesów hydrolizy

Powietrze: VOC powstające z reaktorów są na ogół niskie.

Woda: W większości przypadków produkty hydrolizy i nawilżania ulegają biodegradacji.

2.2.10 Karbonylowanie

Karbonylowanie (karboksylacja) to połączenie związku organicznego z tlenkiem węgla. Stosuje się go do produkcji aldehydów i alkoholi zawierających jeden dodatkowy atom węgla. Jednym z głównych produktów jest kwas octowy. Hydroformylacja (proces „okso”) jest odmianą, w której olefiny są poddawane reakcji z tlenkiem węgla i wodorem („gaz syntezowy”) w obecności katalizatora kobaltowego lub rodowego (np. w produkcji n-butyraldehydu, alkoholu izooktylowego i izodekanolu). Opis produkcji etyloheksanolu znajduje się w sekcji 3.3.2.1

Kwestie środowiskowe procesów karbonylacji

Powietrze: Proces ten zazwyczaj generuje duże objętościowe, gorące strumienie wentylacyjne zawierające oprócz CO₂, CO, H₂ i innych substancji innych niż VOC, także niektóre VOC. Resztki gazu są odzyskiwane i wykorzystywane jako paliwo lub spalane w pochodni.

Woda: Metale ciężkie (z katalizatora) do usunięcia ze ścieków przed ich biologicznym oczyszczeniem.

Odpady: Zużyte katalizatory.

2.2.11 Oksyacetylacja

Oksyacetylacja polega na dodaniu tlenu i grupy acetylowej do olefiny w celu wytworzenia nienasyconego estru octanowego. Jest on stosowany do produkcji octanu winylu z etylenu, kwasu octowego i tlenu.

2.2.12 Azotowanie

Azotowanie polega na zastąpieniu atomu wodoru (w związku organicznym) jedną lub kilkoma grupami nitrowymi (NO₂). Produkty uboczne są nieuniknione ze względu na wysokie temperatury reakcji i wysoko utleniające środowisko, chociaż ze względów bezpieczeństwa wiele reakcji nitrowania jest przeprowadzanych w niskich temperaturach. Nitrowanie może być alifatyczne (np. nitro-parafiny), ale nitrowanie związków aromatycznych ma większe znaczenie handlowe (np. materiałów wybuchowych i propelentów, takich jak nitrobenzen i nitrotolueny). Jednakże produkcja wybuchowych związków nitro nie jest objęta zakresem niniejszego dokumentu. Związki azotu, które są wykorzystywane w produkcji materiałów wybuchowych, są wymienione w sekcji 4.6 załącznika I do dyrektywy IED i są objęte dokumentem BREF OFC [[205. COM 2006](#)]. Azotowanie jest stosowane do produkcji dinitrotolenu jako półproduktu w produkcji diizocyanianu toluenu (TDI) (zob. procesy ilustrujące w rozdziale 10).

Kwestie środowiskowe związane z procesami nitrowania

Powietrze: Kwaśne pary (głównie kwas azotowy lub siarkowy) z reakcji i tłumienia. Nieprzereagowany środek azotujący powstaje w wyniku użycia nadmiaru do napędzania reakcji. Emisja VOC. Strumienie gazu bogate w tlenki azotu.

Woda i odpady: Azotowanie aromatyczne może powodować powstawanie dużych ilości odpadów kwasu mieszanego, które wymagają neutralizacji i unieszkodliwiania lub odzysku (np. w drodze destylacji) i ponownego wykorzystania. Produkty i produkty uboczne są często słabo biodegradowalne i toksyczne, dlatego wymagane są takie środki jak ekstrakcja lub spalanie odpadów wodnych [[92, Sikdar i wsp. 1998](#)].

Zob. również informacje dotyczące produkcji związków nitro w sekcji 2.1.4.4.

2.2.13 Odwodnienie

Odwodnienie chemiczne jest reakcją rozkładu, w której nowy związek powstaje w wyniku wyrzucenia wody. Główny produkt tego procesu, mocznik, wytwarzany jest w procesie odwadniania karbaminianu amonu.

2.2.14 Amonoliza

Amonoliza jest procesem formowania amin przy użyciu, jako czynników aminujących, amoniaku lub amin pierwszo- i drugorzędowych. Reakcje amonolityczne obejmują również hydroamonolizę, w której aminy powstają bezpośrednio ze związków karbonylowych przy użyciu mieszaniny amoniak-wodór i katalizatora uwodornienia.

Głównymi produktami amonolizy są kwas karbaminowy, etanoloaminy (patrz dział 9) i alkiloaminy.

Kwestie środowiskowe procesów amonolizy

Powietrze: W oparciu o produkcję etanoloaminy, VOC powstające z reaktorów są niewielkie, chociaż istnieją gazy odlotowe związane z destylacją. Gaz odlotowy zawierający amoniak lub aminy przemywa się lub spala w celu uniknięcia problemów z zapachem i odzyskania amoniaku. Cyjanowodór i acetonitryl są produkowane w produkcji akrylonitrylu i cyjanowodór może być odzyskiwany.

Woda: Nieprzetworzony amoniak może być odzyskiwany ze ścieków alkalicznych poprzez ich usunięcie i jest ponownie przetwarzany w procesie. Pozostały w ściekach amoniak może być zobojętniony kwasem siarkowym (tworząc osad siarczanu amonu do wykorzystania jako nawóz) lub biologicznie oczyszczony. Ścieki zawierające zanieczyszczenia takie jak metanol i aminy mogą być usuwane poprzez spalanie lub oczyszczanie biologiczne.

Odpady: Odpady stałe z dna urządzenia do odpędzania powietrzem są spalane. Zużyte katalizatory.

2.2.15 Kondensacja

Kondensacja jest reakcją chemiczną, w której dwie lub więcej cząsteczek łączy się i wydala wodę, alkohol lub inny związek o niskiej masie cząsteczkowej. Każdy z reaktorów stanowi część wydzielonego związku. Od początkowego etapu kondensacji następuje pewne nakładanie się na siebie reakcji dodawania. Kondensacja jest stosowana w produkcji bezwodnika octowego, bisfenolu A i heksanonu etylowego.

Kwestie środowiskowe procesów kondensacji

Powietrze: Emisje z reaktorów są na ogół niskie i zazwyczaj są ograniczane w jednostce spalania. Źródłem emisji mogą być procesy destylacji.

Woda: Specyficzne ilości ścieków są na ogół niskie; ścieki składają się głównie ze ścieków pochodzących z reakcji, jeśli ich recykling po oddzieleniu faz nie jest możliwy. Ścieki składają się ze składników o wysokiej temperaturze wrzenia (produkty kondensacji/produkty uboczne), które często wykazują umiarkowaną lub słabą podatność na biodegradację, oraz składników o niskiej temperaturze wrzenia (educts) o lepszej podatności na biodegradację.

2.2.16 Fermentacja

Procesy fermentacji, które są wykorzystywane głównie do produkcji żywności lub napojów, są objęte dokumentem BREF FDM. W przypadku gdy produkt podstawowy jest wykorzystywany jako substancja chemiczna lub paliwo, uznaje się, że wchodzi on w zakres dokumentów BREF dla przemysłu chemicznego. Fermentacja jest procesem zmian chemicznych wywołanych przez mikroorganizmy, wytwarzające dwutlenek węgla, ciepło i organiczne substancje chemiczne, takie jak etanol, butanol/acetone, kwas cytrynowy i guma ksantanowa (patrz opis miniatury bioetanolu w sekcji 2.1.2.1.3). Szeroka gama materiałów z biomasy lignocelulozowej może być wykorzystywana jako surowiec, w tym słoma z buraków cukrowych i pszenicy. W wyniku fermentacji powstaje rozcieńczony strumień produktów zawierający 10 % lub mniej pożądanego produktu, który następnie musi zostać zagęszczony lub oddzielony, np. etanol jest zazwyczaj oddzielany od cieczy fermentacyjnej przez destylację, która jest procesem energochłonnym. Warianty procesu obejmują:

- rodzaj organizmu: prokariotyczny (bakterie, sinice) lub eukariotyczny (drożdże, glony, itp.);
- rodzaj składnika odżywczego: źródło węgla (cukier kukurydziany, skrobia, celuloza), źródło azotu (soja, pasza kukurydziana), źródło fosforu itp.;
- reaktory mogą pracować w trybie wsadowym lub ciągłym i mogą to być fermentory lub bioreaktory;
- rodzaj produktów: biomasa (drożdże), produkty metaboliczne (enzymy), związki modyfikujące, wytwarzanie produktów rekombinowanych.

Kwestie środowiskowe procesów fermentacyjnych

Powietrze: W czasie inaktywacji ciepła z wywaru i podczas samej uprawy mogą wystąpić silne zapachy. Parametry procesu i lokalizacja stosów mogą zmniejszyć ilość nieprzyjemnych zapachów. Gaz odlotowy można oczyszczać za pomocą scrubbingu lub w inny sposób. Utleniacze termiczne mogą zmniejszać emisję zapachów i lotnych związków organicznych. Pył może pochodzić z fermentacji oraz z innych części zakłady, np. z obszarów obróbki ziarna.

Woda: Sfermentowane buliony mogą mieć znaczną toksyczność wodną, zarówno dla organizmów w miejskich oczyszczalniach ścieków, jak i dla związków słodkowodnych/słonowodnych w lokalnych drogach wodnych. Często obserwuje się pewną toksyczność dla środowiska wodnego, jeżeli aktywny składnik produktu jest substancją przeciw pasożytniczą lub przeciwważką, tj. związki zbadane w celu zabicia innych form życia. Uwolnienie dużych ilości bulionu do środowiska może zwiększyć biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT) w wodzie przyjmującej.

Odpady: Problemy związane z przetwarzaniem odpadów bulionowych zostały najskuteczniej rozwiązane poprzez zastosowanie odpadów z fermentowni jako dodatku do pasz zwierzęcych lub nawozu roślinnego, w stosownych przypadkach.

2.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Charakter i skala emisji z procesów LVOC są bardzo zmienne. Emisje zależą od takich czynników jak: skład surowcowy, asortyment produktów, charakter półproduktów, zastosowanie materiałów pomocniczych, warunki procesu, zakres zapobiegania emisji w trakcie procesu oraz rodzaj oczyszczania końcowego.

Emisje procesowe mogą mieć bardzo konkretne przyczyny:

- Surowce mogą zawierać zanieczyszczenia, które przechodzą przez proces w niezmienionej postaci i wychodzą wraz ze ściekami lub gazami odlotowymi (np. w procesie MDI występują emisje wynikające z obecności fenolu (w podłożu anilinowym) i metanolu (w podłożu formaldehydu)).
- W procesie tym jako utleniacz może być stosowane powietrze, które tworzy gaz odlotowy (składający się głównie z azotu), wymagający odpowietrzenia do atmosfery (np. utlenianie w procesie EDC, utlenianie metanolu w procesie formaldehydowym i utlenianie kumenu w procesie fenolowym).
- W wyniku reakcji procesowych może powstać woda, która miesza się z produktem (np. przy produkcji formaldehydu) i wymaga oddzielenia (np. jak przy produkcji MDA, TDA lub EDC).
- Produkty uboczne mogą powstawać w wyniku reakcji procesowych lub niepożądanych reakcji ubocznych.
Te produkty uboczne muszą być oddzielone od pożądaných produktów i często mogą być wykorzystywane jako surowiec (np. w krakerach z dolną warstwą olefin) lub jako paliwo.
- Straty wynikające z odzysku materiałów do ponownego użycia, np. nieprzereagowanych surowców i rozpuszczalników.

Poziomy zużycia i emisji są specyficzne dla każdego procesu. Gromadzenie danych w ramach przeglądu dokumentu BREF koncentrowało się na procesach produkcji chemikaliów z wykorzystaniem standardowego kwestionariusza:

- niższe olefiny;
- związki aromatyczne;
- etylobenzen;
- styren z odwodornienia etylobenzenu;
- koprodukcja styrenu i tlenu propylenu;
- formaldehyd;
- tlenek etylenu i glikol etylenowy;
- fenol;
- etanoloaminy;
- TDI i MDI;
- EDC i VCM.
- nadtlenuk wodoru;

Emisje i strumienie odpadów z każdego procesu będą się również różnić w czasie, w zależności od scenariusza operacyjnego. Możliwe źródła emisji i strumienie odpadów wymagają zatem rozważenia w trakcie ich trwania:

- normalne warunki eksploatacji lub eksploatacja rutynowa (tzn. spodziewane emisje w warunkach stabilnej eksploatacji);

- inne niż normalne warunki eksploatacji lub eksploatacja nierutynowa (np. rozruch, wyłączenie, konserwacja, wycofanie z eksploatacji); oraz
- sytuacje awaryjne (np. pożary, wybuch).

W procesach LVOC wykorzystuje się jednak również wiele wspólnych działań, więc możliwe jest rozważenie w sposób ogólny, gdzie mogą powstawać emisje i strumienie odpadów i co te strumienie mogą zawierać. Emisje i strumienie odpadów opisane w tym rozdziale nie są wyczerpujące, podobnie jak nie wszystkie strumienie będą występować w każdym procesie, jednak niniejszy rozdział zawiera listę kontrolną możliwych źródeł emisji i komponentów, na podstawie której regulator może ocenić proces w celu wyjaśnienia konkretnych szczegółów.

Zakłady LVOC są zazwyczaj opisywane jako składające się z urządzeń i jednostek technologicznych, które są „ISBL” (wewnątrz limitów baterii) i „OSBL” (poza limitami baterii). Definicje te nie są rygorystyczne i mogą zależeć od charakteru całego obiektu, w którym znajduje się zakład. Niektóre zakłady obejmują działalność produkcyjną, która jest bezpośrednio związana z głównym procesem, ale w innych zakładach te same działania mogą być podejmowane w oddzielnych zakładach (tj. fizycznie oddalonych i/lub obsługiwanych przez inne przedsiębiorstwo).

Procesy LVOC zazwyczaj wymagają głównych mediów (para wodna, energia elektryczna i woda chłodząca) oraz zapewnienia oczyszczania ścieków/gazów odlotowych. Tylko w ograniczonej liczbie przypadków zakłady LVOC są całkowicie niezależnymi, niezależnymi jednostkami z dedykowanymi usługami. Bardziej typowo, instalacje LVOC są częścią zintegrowanego kompleksu (petro-)chemicznego i/lub rafineryjnego, w którym wspólne media są zapewniane przez obiekty centralne (np. dedykowana elektrownia/elektrownia parowa, oczyszczalnia ścieków i instalacje spalania).

Integracja z innymi jednostkami może umożliwić przetwarzanie niektórych strumieni o niskiej wartości na nadające się do sprzedaży współprodukty lub produkty uboczne lub wykorzystywanie ich jako surowce lub paliwa, eliminując w ten sposób konieczność ich usuwania.

Z tych powodów informacje dotyczące emisji często nie są przedstawiane w spójny sposób, dlatego też należy zachować ostrożność przy bezpośrednim porównywaniu instalacji. Jednak tam, gdzie było to możliwe, informacje ze zbioru danych zostały zebrane w ramach różnych procesów ilustracyjnych w celu dokonania porównań.

2.3.1 Emisje do powietrza

2.3.1.1 Źródła emisji

Składniki ogólnego procesu produkcji LVOC stanowią użyteczną strukturę służącą do identyfikacji potencjalnych źródeł emisji do powietrza. Strumienie gazów odlotowych można z grubsza podzielić na emisje kanałowe (kanałowe) i nieprzewodzące (rozproszone) (zob. dokument referencyjny BAT CWW). W praktyce, tylko emisje z przewodów mogą być oczyszczane. Jeśli chodzi o emisje rozproszone, celem zarządzania gazami odlotowymi jest ich zapobieganie i/lub minimalizacja. Wychwytywanie emisji rozproszonych z późniejszym oczyszczaniem może być często przeprowadzane w celu zmniejszenia emisji.

- Zaopatrzenie w surowce i obróbka:
 - ukierunkowane emisje z lokalizacji takich jak:
 - otwory wentylacyjne w kolumnach destylacyjnych i kolumnach do usuwania zanieczyszczeń z surowców;
 - otwory wentylacyjne w zbiornikach do wstępnego mieszania;
 - otwory odpowietrzające lub odpowietrzniki urządzeń do wstępnego ogrzewania, które są stosowane wyłącznie w operacjach rozruchu lub wyłączania.
- Synteza:

- ukierunkowane emisje z lokalizacji takich jak:
 - osobne otwory wentylacyjne służące do urządzeń reakcyjnych (np. przedmuchy, obojętne otwory wentylacyjne ze skraplaczy, zbiorników spustowych, skruberów procesowych);
 - odpowietrzniki związane z przygotowaniem i regeneracją katalizatorów;
 - urządzenia do regeneracji rozpuszczalników;
 - systemy nadmiarowe bezpieczeństwa (np. zawory nadmiarowe ciśnieniowe, tarcze bezpieczeństwa);
- emisje rozproszone, w tym:
 - emisje podczas normalnych warunków pracy z kołnierzy, zaworów, uszczelnień pomp itp.;
 - emisje podczas innych niż normalne warunki eksploatacji, takich jak rozruch i wyłączanie oraz sprzęt poddawany konserwacji.
- Oddzielenie i rafinacja produktu:
 - ukierunkowane emisje z lokalizacji takich jak:
 - urządzenia do oddzielania (np. kolumny destylacyjne, kolumny do usuwania izolacji, krystalizatory, kondensatory);
 - urządzenia do suszenia i obróbki ciał stałych;
 - złoża do regeneracji i oczyszczania rozpuszczalników;
 - emisje rozproszone pochodzące ze źródeł punktowych, łańcuchowych, powierzchniowych lub objętościowych, w tym emisje niezorganizowane, takie jak wycieki z pomp i uszczelnień sprężarek, zaworów, kołnierzy, złączy i przewodów rurowych, spustów lub korków odpowietrzających lub uszczelek.
- **Składowanie i obróbka materiałów: szczegółowe informacje na temat źródeł emisji** można znaleźć w dokumencie BREF EFS [\[191, COM 2006 \]](#) ale, ogólnie rzecz biorąc, emisje mogą wynikać z:
 - ukierunkowanych emisji z lokalizacji takich jak:
 - odpowietrzniki zbiorników magazynowych;
 - rozproszone emisje pochodzące ze źródeł punktowych, łańcuchowych, powierzchniowych lub objętościowych, np.:
 - nieukierunkowane emisje z urządzeń do magazynowania i podczas operacji manipulacyjnych (np. napełnianie beczek, ciężarówek i kontenerów);
 - straty cząstek stałych z przenośników;
 - straty wynikające z wycieków.
- Ograniczenie emisji:
 - ukierunkowanych emisji z lokalizacji takich jak:
 - jednostki spalania gazów odlotowych (np. pochodnie, spalarnie), które mogą wytwarzać zanieczyszczenia wtórne, które nie występowały w pierwotnym strumieniu odpadów (np. PCDD/F, cząstki stałe), jak również gazy spalinowe;
 - urządzenia do usuwania ścieków (wykorzystujące powietrze lub parę do przenoszenia rozpuszczonych substancji organicznych do fazy gazowej);
 - (filtry, spalarnie/utleniacze lub adsorbery, które mogą zawierać nieobniżone substancje zanieczyszczające lub substancje zanieczyszczające wytwarzane w układzie redukcji emisji);
 - rozproszone emisje pochodzące ze źródeł punktowych, łańcuchowych, powierzchniowych lub objętościowych, np.:
 - systemy zbierania ścieków (VOC z kanalizacji, zbiorniki wyrównawcze);
 - zakłady oczyszczania ścieków;
 - składowanie i przetwarzanie odpadów stałych.
- Energia, media i infrastruktura:
 - ukierunkowane emisje z lokalizacji takich jak:

- zbiorniki magazynowe (straty z wyporności podczas napełniania i oddychania podczas zmian temperatury otoczenia - głównie VOC o szybkości strat zależnej od ciśnienia pary);
 - kontenery i statki podczas załadunku i rozładunku (cysterny samochodowe, kolejowe i morskie);
 - zbiorniki magazynowe (gazy kocowe);
 - jednostki dostarczające energię, takie jak piece technologiczne, kotły parowe, elektrociepłownie, turbiny gazowe i silniki gazowe;
 - spalanie na miejscu gazów odlotowych lub spalanie odpadów płynnych lub stałych;
 - ogólne systemy wentylacyjne;
- rozproszone emisje pochodzące ze źródeł punktowych, łańcuchowych, powierzchniowych lub objętościowych, np.:
- emisje wtórne powstające w wyniku postępowania ze ściekami i ich usuwania (np. substancje lotne ze syfonów, kanalizacji, kanałów i urządzeń do oczyszczania ścieków);
 - straty ulotne (zwłaszcza lotne) z urządzeń (np. sprężarek, pomp) i armatury (np. kołnierzy, zaworów);
 - woda chłodząca zanieczyszczona strumieniami procesowymi (np. z wycieku sprzętu) przechodzącymi przez wieże chłodnicze;
 - miejsce pracy i sprzątanie w celu przygotowania dostępu (np. konserwacja).
- **Systemy zarządzania:** Nieodpowiednie systemy zarządzania lub brak kontroli operacyjnej mogą być źródłem zakłóceń lub incydentów związanych z procesem, a także ewentualnych późniejszych emisji. Szczegółowe informacje na temat systemów zarządzania środowiskowego znajdują się w dokumencie BREF CWW.

Główną kategorią zanieczyszczeń powietrza powstających przy produkcji LVOC są lotne związki organiczne (VOC), ale mogą również występować znaczne emisje pyłów, gazów kwaśnych i gazów spalinowych, jak opisano poniżej.

2.3.1.2 Typ zanieczyszczenia: Związki organiczne (VOC)

Emisje związków organicznych stanowią poważne zagrożenie dla środowiska, ponieważ niektóre z nich mają potencjał tworzenia ozonu na drodze fotochemicznej (POCP), potencjał niszczenia ozonu (ODP), potencjał globalnego ocieplenia (GWP), toksyczność, rakotwórczość i lokalne uciążliwości zapachowe. Zapobieganie emisji VOC jest zatem jednym z najważniejszych problemów, z jakimi boryka się funkcjonowanie procesów LVOC.

VOC są zdefiniowane w art. 3 ust. 45 dyrektywy IED jako związki organiczne charakteryzujące się prężnością pary rzędu 0,01 kPa lub wyższą w temperaturze 293,15 K, lub wykazujące podobną lotność w określonych warunkach użytkowania. W przypadku pomiaru zanieczyszczeń organicznych w strumieniach gazów odlotowych, np. jako Całkowite LZO (całkowite lotne związki organiczne), nie ocenia się ani nie uwzględnia zmienności tych zanieczyszczeń. **Dlatego w niniejszym dokumencie termin VOC oznacza każdy niestaly związek organiczny występujący w gazach odlotowych, niezależnie od jego lotności.**

Termin VOC obejmuje zróżnicowaną grupę substancji i obejmuje wszystkie związki organiczne uwalniane do powietrza w fazie gazowej, zarówno węglowodory, jak i węglowodory zastępcze. Ich właściwości, a tym samym potrzeba kontroli, są bardzo zróżnicowane, dlatego też opracowano systemy kategoryzujące VOC w zależności od ich szkodliwości.

Niektóre lotne związki organiczne mogą być również bardzo pachnące, na przykład aldehydy, merkaptany, aminy i inne związki zawierające siarkę. Może to wymagać dodatkowej surowości środków zapobiegawczych (np. sprzętu o wysokim stopniu zintegrowania w celu ograniczenia emisji lotnych) oraz ograniczenia strat. VOC powstają zazwyczaj w wyniku: wentylacji procesowych; składowania i przenoszenia cieczy i gazów; źródeł lotnych; oraz wentylacji przerywanej. Straty są największe, gdy wsad lub strumień technologiczny jest gazem; w tych przypadkach straty VOC mogą przekroczyć 2 % całkowitej produkcji.

Punktowe źródła VOC były w ostatnich latach dobrze kontrolowane, a ulotne straty (z pomp, zaworów, zbiorników itp.) stały się głównym źródłem emisji VOC z wielu zakładów.

Niektóre procesy jednostkowe (np. hydroformacja, odwodornienie, kondensacja) posiadają reaktory o dużych współczynnikach emisji VOC, ale ich wysokie wartości opałowe sprawiają, że nadają się one zazwyczaj do redukcji w urządzeniach spalinowych. Inne procesy jednostkowe (np. aminowanie, amonoliza, rozszczepianie, estryfikacja, fluoryzacja, nawilżanie, neutralizacja, oligomeryzacja, fosgenacja, krakowanie, siarkowanie) nie mają otworów wentylacyjnych w reaktorach (a zatem nie powodują emisji VOC), ale mogą powodować znaczne emisje VOC z kolejnych jednostek destylacji.

Dane dotyczące emisji VOC zostały zgłoszone w odniesieniu do procesów wykorzystywanych do produkcji:

- TDI/MDI (zob. sekcja 10.3.1);
- tlenek etylenu (zob. sekcja 7.3.1);
- formaldehyd (zob. sekcja 6.3.1);
- fenol (zob. sekcja 8.3.1);
- nadtlenek wodoru (zob. sekcja 12.3.1);
- Chlorek etylenu/chlorek winylu (zob. sekcja 11.3.1).

2.3.1.3 Typ zanieczyszczenia: Pył

Ogólnie rzecz biorąc, emisja pyłów do powietrza nie jest zazwyczaj poważnym problemem w produkcji LVOC, ale może wynikać z takich działań jak:

- kondycjonowanie surowców stałych;
- suszenie produktów stałych;
- regeneracja katalizatora;
- obsługa odpadów.

2.3.1.4 Typ zanieczyszczenia: Gazy spalinowe

Niniejszy dokument BREF dotyczy operacji spalania, których głównym celem jest wytwarzanie energii. Niniejszy dokument odnosi się wyłącznie do tych operacji spalania, w których głównym czynnikiem jest konwersja chemiczna lub reakcja (np. krakowanie niższych olefin lub krakowanie EDC). (Zob. Rozdziały 3 i 11).

Gazy spalinowe mogą pochodzić ze źródeł pierwotnych, takich jak paleniska procesowe, kotły parowe, turbiny i silniki, ale również z redukcji zanieczyszczeń (np. utleniacze, spalarnie i pochodnie). Podczas gdy piece procesowe są zazwyczaj dedykowane do jednego procesu, jednostki wytwarzające parę wodną i energię elektryczną często obsługują kompletny kompleks chemiczny, a ich emisje nie mogą być łatwo przypisane do jednego procesu.

Jednostki spalania będą generować emisje do powietrza, które są związane z warunkami spalania (np. CO₂, H₂O, NO_x, C_xH_y, CO, pył) i składem paliwa (np. SO₂, NO_x, metale, pył) [93, InfoMil 2000].

Powszechnymi paliwami gazowymi w sektorze LVOC są gaz ziemny i nisko wrzące frakcje gazowe powstające w wyniku tych procesów (np. wodór, węglowodory C1-C4). Ogólnie rzecz biorąc, paliwa gazowe spalają się czysto i powodują najniższe emisje. Paliwa gazowe mają zwykle niską zawartość siarki i niską zawartość związanego azotu, dlatego też emisje SO_x i NO_x pochodzące ze spalania gazu są stosunkowo niskie. Emisje mogą być zwiększone przez wstępne podgrzewanie powietrza (wyższe emisje termiczne NO_x) oraz związki siarki lub azotu w paliwie (mogą powodować emisje NO_x i SO₂ z paliwa).

Temperatury w wysokotemperaturowych piecach procesowych mogą również zwiększać termiczną emisję NO_x.

Paliwa płynne mogą być okazjonalnie stosowane w przemyśle LVOC. Zwykle paliwa ciekłe są pozostałościami wyższych wrzenia frakcji z procesu oraz przemysłowego oleju gazowego lub opałowego. Emisje zależą głównie od stężenia zanieczyszczeń w paliwie. W szczególności „ciężkie” paliwa ciekłe mogą powodować emisje pyłu i metali ciężkich (ze względu na zawartość popiołu), emisje NO_x i SO₂ (ze względu na zawartość azotu i siarki) oraz mają zwiększony potencjał tworzenia sadzy.

Dalsze informacje na temat emisji z procesów spalania można znaleźć w dokumencie BREF LCP.

Dane dotyczące emisji NO_x i CO zostały zgłoszone dla pieców technologicznych wykorzystywanych do produkcji:

- niższych olefin (zob. sekcja 3.3.1);
- VCM (zob. sekcja 11.3.1).

Dane dotyczące emisji NO_x, CO i PCDD/F z przetwarzania gazów odlotowych (utleniacze, spalarnie) zostały zgłoszone w odniesieniu do procesów wykorzystywanych do produkcji:

- TDI/MDI (zob. sekcja 10.3.1);
- formaldehyd (zob. sekcja 6.3.1);
- Chlorek etylenu/chlorek winylu (zob. sekcja 11.3.1).

2.3.1.5 Typ zanieczyszczenia: Gazy kwaśne

Gazy kwaśne powstające w procesach produkcyjnych to głównie chlorowódór i fluorowódór powstające jako produkty uboczne podczas halogenacji i innych reakcji. Istnieje również możliwość uwalniania czynników halogenotwórczych (np. chlorowodoru, chloru, bromu), jak również uwalniania SO₂ z niektórych procesów.

Dane dotyczące emisji chloru i chlorowodoru zostały zgłoszone w odniesieniu do procesów wykorzystywanych do produkcji:

- TDI/MDI (zob. sekcja 10.3.1);
- Chlorek etylenu/chlorek winylu (zob. sekcja 11.3.1).

2.3.1.6 Typ zanieczyszczenia: Dioksyny

Polichlorowane dibenzodioksyny (dioksyny), polichlorowane dibenzofurany (furany) i polichlorowane bifenylole (PCB) mogą być generowane jako zanieczyszczenia w procesach produkcyjnych wykorzystujących chlor. Dioksyny mogą zostać zniszczone przez spalenie w wysokiej temperaturze. Ważne jest, aby zapobiegać de novo syntezie dioksyn podczas chłodzenia gazów spalinowych ze spalarni oraz z utleniaczy termicznych przetwarzających gazy odlotowe zawierające chlor.

Dane dotyczące emisji PCDD/F po oczyszczaniu gazów odlotowych (utleniacze, spalarnie) zostały zgłoszone w odniesieniu do procesów wykorzystywanych do produkcji:

- TDI/MDI (zob. sekcja 10.3.1);
- Chlorek etylenu/chlorek winylu (zob. sekcja 11.3.1).

2.3.2 Emisje do wody

2.3.2.1 Źródła emisji

Chociaż ścieki mogą powstawać bezpośrednio w wyniku reakcji chemicznych, np. jako kondensat lub woda reakcyjna, większość ścieków w przemyśle chemicznym pochodzi z późniejszej obróbki fizykochemicznej mieszaniny syntezy.

Części składowe ogólnego procesu produkcji LVOC stanowią użyteczną strukturę służącą do identyfikacji potencjalnych źródeł emisji do wody. W przypadku wszystkich źródeł należy zwrócić uwagę nie tylko na strumienie ścieków, które dostają się do wód powierzchniowych (rzek, jezior, mórz), ale także na zapobieganie zrzutom do gleby i wód gruntowych - bezpośrednio lub pośrednio (poprzez skażenie gleby). Informacje na temat emisji do wody można znaleźć w dokumencie BREF dotyczącym CWW, ale ogólnie rzecz biorąc, źródła obejmują następujące elementy:

- Zaopatrzenie w surowce i obróbka:
 - przelewa się zbiornik magazynowy;
 - zbiornika do mieszania (np. przelewy, zmywanie).
- Synteza:
 - dodawana jest woda (jako rozpuszczalnik lub nośnik reaktywny);
 - w procesie tym powstaje woda reakcyjna (np. z reakcji kondensacji);
 - woda jest obecna w surowcu;
 - proces oczyszczania i upuszczania (zwłaszcza z „łogów macierzystych”);
 - tłumienie strumieni oparów organicznych.
- Oddzielenie i rafinacja produktu:
 - woda jest używana do mycia produktów i zbiera śladowe ilości produktów/odpadów;
 - zużyte środki neutralizujące (kwasowe lub zasadowe);
 - regeneracja żywic jonowymiennych;
 - odzyskiwanie rozpuszczalników;
 - wytwarzanie próżni.
- **Przechowywanie i obróbka materiałów:** bardziej szczegółowe informacje na temat źródeł emisji można znaleźć w dokumencie BREF EFS, ale ogólnie rzecz biorąc, emisje mogą z nich wynikać:
 - wycieki podczas załadunku/rozładunku;
 - wycieki ze zbiorników i systemów rur;
 - rozlanie z beczek i innych pojemników.
- **Ograniczenie emisji:** szczegółowe informacje można znaleźć w dokumencie BREF CWW, ale ogólnie rzecz biorąc, emisje mogą z niego wynikać:
 - kwasy lub zasady stosowane do neutralizacji wód procesowych;
 - systemy redukcji emisji zanieczyszczeń powietrza jako efekt mediów krzyżowych (np. zużyty płyn do scrubbingu);
 - odwadnianie osadów;
 - woda ulatnia się ze zbiorników uszczelnianych i separatorów gaz-ciecz.
- **Energetyka/media:** szczegółowe informacje można znaleźć w dokumencie BREF dotyczącym LCP, ale ogólnie rzecz biorąc, emisje mogą wynikać z tego faktu:

- zanieczyszczenie węglowodorami systemów wody chłodzącej (np. w wyniku nieszczelności urządzeń);
 - odpowietrzanie wody zasilającej kocioł (zawierającej inhibitory korozji, biocydy i kamień kotłowy);
 - upuszczanie z zakładu demineralizacji wody;
 - przedmuchiwanie systemu chłodzenia;
 - kondensat pary zanieczyszczonej surowcem, produktem lub odpadem (np. z wycieku sprzętu).
- **Infrastruktura:**
 - operacje czyszczenia (mycie zbiorników, rur i innych urządzeń ułatwiających dostęp, np. w celu konserwacji);
 - woda gaśnicza;
 - wody deszczowe spływające z dachów i stojące;
 - źródła rozproszone (np. nieszczelności, wycieki z urządzeń technologicznych);
 - olej z urządzeń mechanicznych (np. sprężarek);
 - zanieczyszczenie kondensatu z parowników używanych do wytworzenia próżni;
 - uszczelnienia dławików wodnych w pompach próżniowych;
 - kondensaty pary w przewodach rurowych;
 - ogólne ścieki z biur, stołówek, laboratoriów i warsztatów;
 - kurtyny wodne do zatrzymywania węglowodorów i/lub absorpcji kwaśnych gazów.
 - **Systemy zarządzania:** Emisje mogą wynikać z zakłóceń procesów lub incydentów, które wynikają z niedoskonałości systemów zarządzania lub nieprzestrzegania procedur przez operatorów. Szczegółowe informacje na temat systemów zarządzania środowiskowego znajdują się w dokumencie BREF CWW.

2.3.2.2 Ładunki ściekowe

Ilość ścieków: Istnieje tylko kilka procesów (np. proces chlorohydrynowy dla tlenku propylenu i epichlorohydryny), które wykazują specyficzne objętości ścieków $> 10 \text{ m}^3/\text{t}$ produktu. Procesy te obejmują etapy reakcji hydrolizy, w których po oddzieleniu produktu, roztwór wodny jest odprowadzany bez recyklingu.

TOC/COD: Niewiele jest procesów, które przed obróbką biologiczną wykazują ładunki ChZT $> 10 \text{ kg/t}$ na wyjściu z zakładu. Większość z tych procesów wykazuje następujące cechy:

- reakcja w roztworze wodnym (procesy chlorohydrynowe, produkcja aldehydu octowego) lub wodne usuwanie rozpuszczalnych produktów ubocznych z reakcji fazy gazowej (np. akrylonitryl) lub organicznej (np. nitrowanie związków aromatycznych, estryfikacja);
- brak wstępnego oczyszczenia w celu zmniejszenia TOC/COD.

Obciążenia ściekowe typowe dla procesów LVOC są podane w poniższej tabeli

.

Tabela 2,5: Emisje i techniki ograniczania emisji w instalacjach produkcyjnych LVOC w 2011 r

Produkt	Objętość ścieków (m ³ /t)				Emisje przed przetworzeniem biologicznym											
					ChZT (kg/t)				AOX (Adsorbowalne organicznie związane chlorowce)(g/t)					AOX (mg/l)		
	< 0,1	0,1–1	1–10	> 10	< 0,1	0,1–1	1–10	> 10	< 0,1	0,1–1	1–10	10–100	> 100	< 1	1–10	> 10
1. Olefiny																
C1=;C2=;C3=		x				x										
1,3-butadien		x			x											
Acetylen			x				x									
2. BTX																
Benzen / Toluen	x				x											
Etylobenzen / Kumen		x			x				x							
Styren			x		x											
3. EDC/VC, związki																
EDC (przez bezpośrednie chlorowanie)	x				x				x					x	x	
EDC (przez oksychlorowanie)		x				x				x					x	
Chlorek metylu			x			x	x			x				x		
Epichlorohydryna				x			x						x		x	
Chlorobenzen		x			x							x				x
Chlorek etylu			x		x							x			x	
4. Utlenione																
Formaldehyd	x	x			x	x										
Metanol / Butanol / Buten		x			x											
Tlenek etylenu		x					x									
Fenol			x				x									
Tlenek propylenu (w procesie)				x				x					x			x
Kwas octowy		x						x								
EG/PG		x				x	x									
Bezwodnik ftalowy			x				x									
Kwas adypinowy			x				x									
Kwas akrylowy / ester		x					x									
Aldehyd octowy			x					x					x			x (> 100 mg/l)

Produkt	Objętość ścieków (m ³ /t)				Emisje przed przetwarzaniem biologicznym											
					ChZT (kg/t)				AOX (Adsorbowalne organicznie związane chlorowce)(g/t)					AOX (mg/l)		
	< 0,1	0,1–1	1–10	> 10	< 0,1	0,1–1	1–10	> 10	< 0,1	0,1–1	1–10	10–100	> 100	< 1	1–10	> 10
2-Etyloheksanol		x				x										
Izopropanol			x				x									
Etanol			x			x										
Bisfenol A		x				x										
Eter glikolowy		x			x				x							
Metakrylan metylu		x					x									
Bezwodnik octowy / kwas		x					x									
Octan etylu		x				x										
FAME		x					x			x						
Keton metyloetylowy	x				x											
Kwas chlorooctowy			x				x						x			x (> 100 mg/l)
1,4-butanodiol/formaldehyd			x					x								
Bezwodnik maleinowy				x			x									
Cykloheksanol / Cykloheksanon		x					x									
5. Azot organiczny																
Nitrobenzen		x					x			x						
Akrylonitryl			x					x								
Kaprolaktam		x					x				x					
Anilina			x			x	x			x						
TDA			x					x								
TDI (+ fosgen)			x				x					x			x	
Etanoloamina		x				x										
MDA			x			x										
MDI (+ fosgen)		x			x					x						

Źródło: UBA, Niemcy 2000, zmienione przez TWG 2015

2.3.2.3 Rodzaje zanieczyszczeń

Charakter zanieczyszczeń w ściekach jest bardzo specyficzny dla tego procesu, ale w procesach LVOC napotyka się kilka ogólnych cech ścieków:

- Mieszanki olejów i substancji organicznych w wodzie: oleje są tak szeroko stosowane w procesach, że stwarzają wysokie ryzyko zanieczyszczenia ścieków. Inne zanieczyszczenia organiczne mogą pochodzić z surowców, produktów ubocznych i stosowania rozpuszczalników. Mogą one występować jako emulsja lub jako odrębna faza.
- Biodegradowalne substancje organiczne (zazwyczaj mierzone jako BZT).
- Rekalkitacyjne substancje organiczne, tzn. nie są podatne na konwencjonalną degradację biologiczną.
Mogą być one mierzone za pomocą badań bioeliminacyjnych dotyczących takich parametrów jak chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), całkowity węgiel organiczny (TOC), adsorbowalne chlorowce organicznie związane (AOX) lub ekstrahowalne chlorowce organicznie związane (EOX).
- Lotne związki organiczne.
- Metale ciężkie - zazwyczaj wynikające z zastosowania katalizatorów.
- Związki azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$) i fosforan - jeśli są stosowane w procesie.
- Ścieki kwaśne/alkaliczne.
- Zawieszone ciała stałe.
- Ciepło.

2.3.3 Zużycie surowców

Operatorzy zakładów chemicznych będą oczywiście dążyć do bardzo efektywnego wykorzystania surowców w celu osiągnięcia większej rentowności działalności. Załącznik III do dyrektywy IED wymienia konsumpcję i charakter surowców jako kryterium przy wyborze najlepszej dostępnej techniki.

Na ogólną wydajność procesu chemicznego wpływa wiele cech konstrukcyjnych i operacyjnych, takich jak selektywność reakcji chemicznych lub wydajność frakcjonowania. W wielu procesach chemicznych środki podjęte w celu ograniczenia wytwarzania produktów ubocznych, produktów ubocznych lub pozostałości zmniejszą również zużycie surowców.

Na czystość lub źródło surowców może mieć wpływ:

- cena i dostępność surowca;
- potrzebę wstępnego przetworzenia surowca;
- niezawodność sprzętu (z powodu korozji);
- długość życia katalizatora (trucizny);
- charakter niektórych emisji (np. składniki światła do odpowietrzania);
- niezawodność procesu;
- potrzebę oczyszczania wtórnego;
- charakter i rodzaj emisji.

2.3.4 Zużycie energii

Operatorzy zakładów chemicznych będą oczywiście dążyć do zmniejszenia zużycia energii w celu prowadzenia bardziej dochodowej działalności. Załącznik III do dyrektywy IED wymienia wykorzystanie energii jako kryterium przy wyborze najlepszej dostępnej techniki.

Zużycie i odzyskiwanie energii jest ważnym zagadnieniem dla sektorów LVOC. Ogólne techniki są opisane w dokumencie BREF ENE.

Dokument ten zawiera, dla każdego rozdziału ilustracyjnego, listę działań mających na celu zmniejszenie zużycia energii. Obejmuje ona również możliwości odzyskiwania energii z ciepła procesowego.

Istnieje wyraźna i bezpośrednia zależność między ilością energii zużywanej w procesie a emisjami do powietrza generowanymi przez produkcję tej energii (w procesie spalania). Te emisje do powietrza mają postać NO_x, CO_x, SO_x, itp. Techniki i środki mające na celu zmniejszenie emisji po stronie podaży energii (eksploatacja pieca lub kotła) znajdują się w dokumentach LCP lub REF BREF. W niniejszym dokumencie przedstawiono techniki i środki mające na celu zmniejszenie zapotrzebowania na energię.

2.3.5 Zużycie wody

Dokument referencyjny CWW BREF zajmuje się poziomymi lub ogólnymi środkami, które każdy zakład chemiczny może zastosować podczas projektowania lub eksploatacji w celu zmniejszenia zużycia wody. Obejmują one optymalizację uzdatniania wody chłodzącej (cykle) oraz dobór systemów próżniowych nie opartych na wykorzystaniu pary wodnej (kondensatu).

Dokument ten zawiera inne środki dotyczące cech specyficznych dla danego procesu, które operator może określić w celu osiągnięcia niższego zużycia wody. Oczyszczanie u źródła ścieków powstających w procesie może umożliwić recykling wody w operacjach, które mają intensywne zużycie wody, takich jak mycie.

2.3.6 Wytwarzanie odpadów

Źródła płynnych i stałych pozostałości są bardzo specyficzne dla danego procesu. W niektórych przypadkach użyteczne materiały mogą być odzyskane z pozostałości, a pozostały materiał jest odpadem. Kluczowe zanieczyszczenia w odpadach mogą pochodzić z: stosowanych surowców i procesów; materiałów budowlanych; mechanizmów korozyjnych/erozyjnych; oraz materiałów związanych z konserwacją. W kategoriach ogólnych odpady mogą obejmować następujące elementy:

- Zaopatrzenie w surowce i obróbka:
 - surowce poza specyfikacją.
- Synteza:
 - Zużyty katalizator i podłoże katalizatora. Katalizatory mogą zostać zużyte z powodu dezaktywacji chemicznej, fizycznej degradacji lub zabrudzenia. Skład katalizatorów jest bardzo zróżnicowany i często objęty jest wysokim stopniem poufności. Wiele z nich opiera się na metalach szlachetnych, więc ekonomicznie opłacalne jest ich odzyskiwanie, zarówno na miejscu, jak i poza nim, zamiast wysyłania ich do przetwarzania.
 - Odpady powstałe w wyniku zamknięcia (np. pozostałości organiczne).
 - Zanieczyszczenia powstałe w wyniku korozji i produktów erozji wewnątrz urządzeń (np. tlenki żelaza i innych metali).
 - Oddzielenie i rafinacja produktu.
 - Zużyte środki oczyszczające. Do usuwania zanieczyszczeń takich jak woda lub niepożądanych produktów ubocznych (np. węgiel aktywny, sita molekularne, media filtracyjne, środki osuszające, żywice jonowymienne) stosuje się różne media.
 - Niechciane związki produkowane przez reakcje uboczne.
 - Pozostałości z procesów technologicznych (np. ciężkie organiczne pozostałości z kolumn destylacyjnych (np. smoły i woski), osady w zbiornikach). Mogą one mieć wartość jako produkt uboczny, jako surowiec do innego procesu lub jako paliwo.

- Zużyte odczynniki (np. rozpuszczalniki organiczne - mogą być przydatne do odzyskiwania/ponownego wykorzystania, lub do wykorzystania paliwa do wychwytywania wartości opałowej).
- Produkty poza specyfikacją.
- **Przechowywanie i przenoszenie materiałów:** szczegółowe informacje na temat źródeł emisji można znaleźć w dokumencie BREF EFS, ale ogólnie rzecz biorąc, emisje mogą z niego wynikać:
 - odpady opakowaniowe (np. zużyte beczki, worki);
 - polimeryzacja produktu w zbiornikach.
- Ograniczenie emisji:
 - adsorbenty używane do usuwania wycieków;
 - ciał stałych wytwarzanych w procesie redukcji zanieczyszczeń powietrza (np. pył z elektrofiltrów, filtrów workowych);
 - osady z oczyszczania ścieków;
 - substancje stałe produkowane w wyniku redukcji zanieczyszczeń wody (np. substancje stałe katalizatora osadzające się w ściekach, placki filtracyjne).
- Energia/media:
 - popiół/sadza z pieców, grzejników i innych urządzeń do spalania.
- Infrastruktura:
 - zlikwidowane wyposażenie zakładu;
 - materiały budowlane (np. metal, beton, izolacja);
 - ogólne odpady z biur, stołówek i laboratoriów;
 - zużyte środki czyszczące (np. kwas fosforowy);
 - zużyte oleje (smarowe, hydrauliczne, itp.);
 - zużyte płyny do przenoszenia ciepła;
- **Systemy zarządzania:** Emisje mogą wynikać z zakłóceń procesów lub incydentów, które wynikają z niedoskonałości systemów zarządzania lub nieprzestrzegania procedur przez operatorów.

2.4 Techniki do rozważenia przy ustalaniu BAT

W niniejszej sekcji opisano techniki (lub ich kombinacje) oraz związane z nimi monitoring, uznane za mogące potencjalnie osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w działalności objętej zakresem niniejszego dokumentu. Opisane techniki będą obejmowały zarówno stosowane technologie, jak i sposób projektowania, budowy, konserwacji, eksploatacji i likwidacji instalacji.

Obejmuje ona systemy zarządzania środowiskiem, techniki zintegrowane z procesem oraz środki stosowane końcowej. Rozważa się również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie nimi, w tym minimalizację odpadów i procedury recyklingu, jak również techniki ograniczające zużycie surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisane techniki obejmują również środki stosowane w celu zapobiegania wypadkom i incydentom lub ograniczania ich skutków dla środowiska, jak również środki zaradcze na miejscu zdarzenia. Obejmują one również środki podejmowane w celu zapobiegania emisjom lub ograniczania ich w innych niż normalne warunki eksploatacji (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji).

Techniki tu opisane lub wymienione są uważane za mające szerokie zastosowanie do wszystkich procesów LVOC. Zostały one tutaj opisane w celu uniknięcia powtórzeń w rozdziałach ilustracyjnych i mogą być uznane za BAT w jednym lub kilku procesach opisanych w rozdziałach ilustracyjnych. Jednakże ze względu na dużą zmienność surowców, procesów i warunków działania w sektorze LVOC może zaistnieć potrzeba dokonania przeglądu możliwości zastosowania niektórych technik w poszczególnych przypadkach. Techniki, które są specyficzne dla danego procesu lub grupy procesów, są opisane w odpowiednim rozdziale ilustrującym.

W załączniku III do dyrektywy wymieniono szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje zawarte w niniejszym rozdziale będą dotyczyły tych kwestii. W miarę możliwości standardowa struktura w tabeli 2.6 jest wykorzystywana do przedstawienia w zarysie informacji dotyczących każdej techniki, aby umożliwić porównanie technik i ocenę w odniesieniu do definicji BAT w dyrektywie.

Jeśli jednak technika została już w pełni opisana w innym dokumencie BREF, opis ten nie jest tutaj powtarzany, technika jest po prostu wymieniana i odwołuje się do odpowiedniego dokumentu BREF (w większości przypadków jest to dokument BREF dotyczący CWW). W przypadku niektórych technik mogą zostać dostarczone dodatkowe informacje, np. dotyczące możliwości zastosowania w sektorze LVOC. Tylko te techniki, które są specyficzne dla procesów LVOC, są w pełni opisane.

Niniejszy rozdział nie musi zawierać wyczerpującej listy technik, które mogłyby być stosowane w tym sektorze. Mogą istnieć lub mogą zostać opracowane inne techniki, które można uwzględnić przy ustalaniu BAT dla danej instalacji.

Tabela 2,6: Informacje dotyczące każdej techniki

Nagłówek w ramach sekcji	Rodzaj zawartych informacji
Opis	Krótki opis techniki z myślą o jej wykorzystaniu w konkluzjach dotyczących BAT.
Opis techniczny	Bardziej szczegółowy, a zarazem zwięzły opis techniczny z wykorzystaniem, odpowiednio, równań chemicznych lub innych, rysunków, wykresów i diagramów przepływowych.
Osiągnięte korzyści dla środowiska	<p>Główne potencjalne korzyści dla środowiska naturalnego, jakie można uzyskać poprzez wdrożenie tej techniki (w tym mniejsze zużycie energii; zmniejszenie emisji do wody, powietrza i gleby; oszczędność surowców; jak również zwiększenie wydajności produkcji, zmniejszenie ilości odpadów itp.)</p> <p>Rzeczywiste i specyficzne dla danego zakładu dane dotyczące wydajności (w tym poziomy emisji), poziomy zużycia - surowców, wody, energii i ilości wytwarzanych odpadów) z dobrze funkcjonujących instalacji/zakładów (w odniesieniu do środowiska jako całości) stosujących daną technikę wraz z odpowiednimi informacjami kontekstowymi.</p> <p>Wszelkie inne przydatne informacje na temat następujących pozycji:</p> <ul style="list-style-type: none"> • jak projektować, obsługiwać, utrzymywać, kontrolować i likwidować tę technikę; • kwestie związane z monitorowaniem emisji związane z wykorzystaniem tej techniki; • wrażliwość i trwałość tej techniki; • kwestie dotyczące zapobiegania wypadkom.
Efektywność środowiskowa i dane operacyjne	<p>Podkreśla się powiązania między nakładami (np. charakterem i ilością surowców i paliwa, energii, wody) oraz rezultatami (produktami, emisjami, pozostałościami/odpadami), w szczególności tam, gdzie jest to istotne dla lepszego zrozumienia różnych wpływów na środowisko i ich wzajemnych oddziaływań, na przykład tam, gdzie dokonano kompromisów między różnymi rezultatami, tak że pewne poziomy efektywności środowiskowej nie mogą być osiągnięte w tym samym czasie.</p> <p>Dane dotyczące emisji i zużycia kwalifikowane są w miarę możliwości wraz ze szczegółowymi informacjami na temat odpowiednich warunków eksploatacji (np. odsetek pełnej pojemności, skład paliwa, omińcie techniki (ograniczania emisji), włączenie lub wyłączenie innych niż normalne warunki eksploatacji, warunki odniesienia), metod pobierania próbek i metod analitycznych oraz prezentacji statystycznej (np. średnie krótko- i długoterminowe, wartości maksymalne, zakresy i rozkłady).</p> <p>Informacje na temat warunków/okoliczności utrudniających korzystanie z techniki (redukcji) przy pełnej zdolności produkcyjnej i/lub wymagających całkowitego lub częściowego omińcia techniki (redukcji) oraz środków podjętych w celu przywrócenia pełnej zdolności produkcyjnej (redukcji).</p>
Efekty między ośrodkami	<p>Istotne negatywne skutki dla środowiska wynikające z zastosowania tej techniki, umożliwienie porównania technik w celu oceny oddziaływania na środowisko jako całość. Może to obejmować takie kwestie, jak:</p> <ul style="list-style-type: none"> • zużycie i charakter surowców i wody; • zużycie energii i przyczynianie się do zmian klimatycznych; • potencjał niszczenia ozonu w stratosferze; • potencjał fotochemiczny tworzenia ozonu; • zakwaszenie wynikające z emisji do powietrza; • obecność pyłu w otaczającym powietrzu (w tym mikrocząstek i metali); • eutrofizacja gruntów i wód wynikająca z emisji do powietrza lub wody; • potencjał wyczerpywania się tlenu w wodzie; • składniki trwałe/toksyczne/biokumulatywne (w tym metale); • wytwarzanie pozostałości/odpadów; • ograniczenie zdolności do ponownego wykorzystania lub recyklingu pozostałości/odpadów; • generowanie hałasu i/lub zapachu • zwiększone ryzyko wypadków.

Względy techniczne związane z zastosowaniem	<p>Należy wziąć pod uwagę dokument referencyjny w sprawie ekonomii i wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi rodzajami mediów (ECM).</p> <p>Wskazuje się, czy technika ta może być stosowana w całym sektorze. W przeciwnym razie wskazuje się główne ogólne ograniczenia techniczne dotyczące stosowania tej techniki w ramach sektora. Mogą to stanowić:</p> <ul style="list-style-type: none"> • wskazanie rodzaju zakładów lub procesów w sektorze, w którym nie można zastosować danej techniki; • ograniczenia w realizacji w niektórych ogólnych przypadkach, biorąc pod uwagę np.: <ul style="list-style-type: none"> • bez względu na to, czy chodzi o nowy czy istniejący zakład, z uwzględnieniem czynników związanych z modernizacją (np. dostępność przestrzeni) oraz interakcji z już zainstalowanymi technikami, • wielkość zakładu, wydajność lub współczynnik obciążenia, • ilość, rodzaj lub jakość wytwarzanego produktu, • rodzaj stosowanego paliwa lub surowca, • warunki klimatyczne. <p>Ograniczenia te są wskazane wraz z ich uzasadnieniem.</p> <p>Ograniczenia te nie mają być wykazem możliwych warunków lokalnych, które mogłyby mieć wpływ na zastosowanie techniki w odniesieniu do pojedynczego zakładu.</p>
Aspekty ekonomiczne	<p>Informacje na temat kosztów (kapitału/inwestycji, eksploatacji i utrzymania, w tym szczegółowe informacje na temat sposobu obliczenia/ oszacowania tych kosztów) oraz wszelkich możliwych oszczędności (np. mniejsze zużycie surowców lub energii, opłaty za odpady, krótszy czas zwrotu w porównaniu z innymi technikami) lub przychodów lub innych korzyści, w tym szczegółowe informacje na temat sposobu ich obliczenia/ oszacowania.</p> <p>Dane dotyczące kosztów podawane są najlepiej w euro (EUR). Jeżeli przeliczenie jest dokonywane z innej waluty, wskazuje się dane w walucie pierwotnej oraz rok, w którym dane zostały zebrane. Do ceny/koszty sprzętu lub usługi dołączony jest rok, w którym został on zakupiony.</p> <p>Informacje na temat rynku dla tego sektora w celu umieszczenia kosztów technik w kontekście.</p> <p>Informacje istotne zarówno dla nowo budowanych, modernizowanych, jak i istniejących zakładów. Powinno to umożliwić ocenę, w miarę możliwości, ekonomicznej żywotności techniki dla danego sektora.</p> <p>Można zgłaszać informacje na temat opłacalności tej techniki (np. w EUR na masę zredukowanej substancji zanieczyszczającej) oraz związane z tym założenia do ich obliczenia.</p> <p>Dokument referencyjny dotyczący ekonomii i wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska (ECM) oraz dokument referencyjny dotyczący ogólnych zasad monitorowania (MON) są uwzględniane odpowiednio w odniesieniu do aspektów ekonomicznych i kosztów monitorowania.</p>
Siły napędowe do wdrożenia	<p>W stosownych przypadkach, szczególne warunki lokalne, wymogi (np. prawodawstwo, środki bezpieczeństwa) lub czynniki inne niż środowiskowe (np. zwiększona wydajność, lepsza jakość produktów, zachęty ekonomiczne - np. dotacje, ulgi podatkowe), które do tej pory napędzały lub stymulowały wdrożenie techniki.</p> <p>Niniejszy podrozdział powinien być bardzo krótki za pomocą list punktów.</p>
Przykładowe zakłady	<p>Odniesienie do zakładu(-ów), w którym(-ych) wdrożono tę technikę i z którego(-ych) zebrano i wykorzystano informacje w formie pisemnej sekcja. Wskazanie stopnia, w jakim technika ta jest stosowana w UE lub na świecie.</p>
Literatura źródłowa	<p>Literatura lub inne materiały źródłowe (np. książki, sprawozdania, opracowania), które zostały wykorzystane przy pisaniu rozdziału i które zawierają bardziej szczegółowe informacje na temat techniki. Jeżeli materiał referencyjny składa się z dużej liczby stron, należy odnieść się do odpowiedniej strony (stron) lub sekcji (sekcji).</p>

2.4.1 Techniki zarządzania

Techniki wymienione poniżej są w pełni opisane w dokumencie BREF CWW i uznaje się, że są one ogólnie stosowane w całym sektorze LVOC.

- Systemy zarządzania środowiskowego (EMS).
- Narzędzia zarządzania strategicznego:
 - ocena ryzyka;
 - analiza porównawcza;
 - ocena cyklu życia (LCA).
- Przejrzyste informacje na temat:
 - miejsca i jego warunków środowiskowych;
 - procesów produkcyjnych;
 - charakterystyki zanieczyszczeń w poszczególnych procesach produkcyjnych;
 - charakterystyki emitowanych strumieni;
 - czynników lokalnych.
- Narzędzia do zarządzania zapasami:
 - zapasy placówki;
 - zapasu lub rejestr strumienia:
 - ograniczenie zużycia wody i odprowadzania ścieków;
 - kwantyfikacja emisji gazów odlotowych;
 - bilans masy.
- Narzędzia zarządzania operacyjnego:
 - Zarządzanie zmianami obejmującymi modyfikacje procesu i/lub zakładu.
 - Wybór odpowiednich wskaźników skuteczności działania, w tym określenie i regularny przegląd poziomów odniesienia i celów. (Zdolność do przeprowadzania analizy porównawczej może być ograniczona, jeżeli w sektorze istnieje tylko niewielka liczba porównywalnych zakładów ze względu na zmienność surowców, procesów, warunków operacyjnych i kwestii poufności handlowej, jeżeli zakłady te są własnością różnych podmiotów).
 - Monitorowanie, zarówno monitorowanie emisji, jak i monitorowanie wskaźników wydajności (dalsze szczegóły dotyczące monitorowania emisji znajdują się w kolejnych sekcjach niniejszego rozdziału).
 - Wdrożenie wybranych opcji kontroli emisji .
 - Metody kontroli jakości (uwaga: metody kontroli jakości w dokumencie BREF dotyczącym CWW ograniczają się do oczyszczania ścieków).
- Narzędzia zapewniające niezawodność:
 - najlepsze praktyki unikania korozji;
 - program niezawodności w celu maksymalizacji czasu pracy;
 - systemy oczyszczania w trybie czuwania/ rezerwowym (w oparciu o ocenę ryzyka).
- Narzędzia bezpieczeństwa i awaryjne:
 - zarządzanie wodą pożarniczą i dużymi wyciekami;
 - planowanie reagowania na incydenty związane z zanieczyszczeniami.

2.4.2 Techniki minimalizacji emisji do powietrza z grzejników/pieców technologicznych

W instalacjach LVOG istnieją dwa główne rodzaje operacji spalania:

- spalanie w celu wytworzenia energii jako narzędzia;
- spalanie w celu dostarczenia ciepła do określonego procesu chemicznego (np. piroliza EDC lub krakowanie niższych olefin).

Emisje z obiektów spalania energetycznego, których głównym celem jest wytwarzanie energii jako paliwa użytkowego, np. w postaci pary, ciepła, energii elektrycznej lub skojarzonej produkcji ciepła i energii elektrycznej, nie są objęte zakresem niniejszego dokumentu. Pełny opis wszystkich technik kontroli emisji, które mogą być stosowane w takich zakładach, można znaleźć w dokumencie BREF dotyczącym LCP.

Niniejszy dokument obejmuje drugi rodzaj operacji. Techniki, które są stosowane w wytwarzaniu/dostarczaniu ciepła do określonego procesu chemicznego, można znaleźć w tej sekcji. Techniki lub środki mające na celu zminimalizowanie zapotrzebowania na energię można znaleźć w rozdziałach ilustrujących.

Oczyszczone gazy technologiczne, pozostałości płynne lub stałe o wysokiej wartości opałowej mogą być spalane jako paliwa w jednostce spalania, a ciepło odzyskane jako para wodna lub do produkcji energii elektrycznej, lub spalane jako paliwa w piecu procesowym w celu dostarczenia ciepła do procesu.

2.4.2.1 Techniki ograniczania emisji NO_x

Techniki te są zasadniczo takie same jak techniki stosowane w dużych obiektach spalania energetycznego; mogą jednak występować różnice w ich stosowaniu ze względu na szczególne wymagania procesu chemicznego. O ile nie stwierdzono inaczej, wszystkie opisy technik (format 10 nagłówek) można znaleźć w dokumencie BREF LCP i dlatego nie są tutaj powtarzane.

Podstawowe techniki dla NO_x

- **Wybór paliwa:** Zwiększenie wykorzystania gazu (tj. gazu ziemnego i/lub gazu opałowego) zamiast paliw płynnych ograniczy powstawanie NO_x. Możliwość zastosowania może być jednak ograniczona przez kilka czynników: jeżeli gaz opałowy ma wysoką zawartość wodoru, może to prowadzić do wyższych temperatur spalania, a tym samym zwiększonego tworzenia się NO_x; projekt palników w przypadku istniejących obiektów; lub ogólny bilans węglowodorów w danym miejscu (ciekłe lub stałe pozostałości, produkowane na miejscu, które mają wysoką wartość opałową, będą spalane na miejscu w celu dostarczenia energii, jeżeli odzyskanie substancji z pozostałości nie jest opłacalne).
- **Palniki o niskiej emisji NO_x i ultraniskiej emisji NO_x:** Palniki o niskiej emisji NO_x mogą potencjalnie zmniejszać tworzenie NO_x ze względu na ich zdolność do obniżania zarówno szczytowej temperatury płomienia, jak i szczytowego stężenia tlenu poprzez zastosowanie stopniowego dodawania powietrza lub paliwa. Efekt ten może być wzmocniony poprzez recykling lub porywanie gazów spalinowych, jak w przypadku palników o ultraniskiej emisji NO_x. W przypadku istniejących pieców/grzejników procesowych możliwość zastosowania może być ograniczona przez ich konstrukcję.
- **Recyrkulacja gazów spalinowych:** Recyrkulacja części gazów spalinowych w komorze spalania w celu zastąpienia części świeżego powietrza do spalania, co skutkuje zmniejszeniem zawartości tlenu i tym samym obniżeniem temperatury płomienia. Zmniejszy to potencjał tworzenia się NO_x. Recyrkulacja gazów spalinowych może być nieodłączną cechą palników o bardzo niskiej wartości NO_x (jak omówiono powyżej), czasami nazywaną wewnętrznym obiegiem gazów spalinowych, lub może być realizowana jako odrębna strategia, która nie jest bezpośrednio związana z palnikami o bardzo niskiej wartości NO_x (zewnętrzny obieg gazów spalinowych). W przypadku istniejących pieców/ogrzewaczy procesowych zastosowanie może być ograniczone przez ich konstrukcję (np. nie dotyczy istniejących pieców do krakowania EDC).

- **Stopniowe spalanie:** Stopniowe spalanie pozwala na osiągnięcie niższych emisji NO_x poprzez stopniowe wprowadzanie powietrza lub paliwa w pobliżu palnika. Podział paliwa lub powietrza zmniejsza stężenie tlenu w pierwotnej strefie spalania palnika, obniżając tym samym szczytową temperaturę płomienia i ograniczając powstawanie termicznego NO_x. Możliwość zastosowania może być ograniczona ze względu na ograniczenia przestrzenne przy modernizacji małych pieców technologicznych, ograniczając modernizację fazy paliwowej/powietrznej bez zmniejszania wydajności. W przypadku istniejących urządzeń do krakingu elektroerozyjnych możliwość zastosowania może być ograniczona przez konstrukcję pieca procesowego.
- **Użycie obojętnych rozcieńczalników:** Rozcieńczalniki „obojętne”, np. para wodna, woda, azot, są stosowane (albo poprzez wstępne wymieszanie z paliwem przed jego spalaniem, albo bezpośrednio wstrzyknięcie do komory spalania) w celu obniżenia temperatury płomienia. Zatlaczanie pary wodnej może spowodować zwiększenie emisji CO. Technika ta jest ogólnie stosowana.

Techniki wtórne dla NO_x

- **Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR).** SNCR jest niekatalitycznym procesem usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych w wyniku reakcji fazy gazowej z amoniakiem lub mocznikiem w wysokich temperaturach (850-1 100°C). Można osiągnąć redukcję od 25 % do 75 %, ograniczając emisję NO_x do mniej niż 200 mg/m³. Mokre skrubery mogą być stosowane za systemem SNCR do usuwania ślady amoniaku, co umożliwia celowe przedawkowanie amoniaku do systemu SNCR. Amoniak odzyskany w płuczce może zostać poddany recyklingowi do jednostki SNCR. Zastosowanie do istniejących grzejników/piec technologicznych może być ograniczone przez okno temperatury (900-1 050°C) i czas przebywania w miejscu reakcji.
- **Selektywna redukcja katalityczna (SCR),** znana również jako katalityczny DeNO_x. Opary amoniaku/mocznika są mieszane z gazami spalinowymi przez siatkę wtryskową przed przejściem przez katalizator w celu zakończenia reakcji. Dostępne są różne formuły katalizatorów dla różnych zakresów temperatur: zeolity dla 300-500 °C, tradycyjne metale nieszlachetne stosowane w 200-400 °C oraz metale i węgiel aktywny dla zastosowań w najniższych temperaturach w 150-

300°C. Minimalna temperatura pracy katalizatora zależy od stężenia SO₃ (zob. CWW BREF). Przy zastosowaniu SCR, efektywność usuwania od 80 % do 95 % można zasadniczo osiągnąć dla stężeń wejściowych powyżej 200 mg/Nm³. Poziom pozostałości NO_x w kominie 10-20 mg/Nm³ można osiągnąć poprzez zastosowanie SCR w kotłach i paleniskach gazowych, a emisja NO_x może być osiągnięta przy spalaniu ciężkich pozostałości. Zastosowanie do istniejących pieców technologicznych/grzejników może być ograniczone dostępnością miejsca.

Ważne jest uwzględnienie emisji amoniaku do powietrza w wyniku stosowania zarówno SCR, jak i SNCR. Dozowanie amoniaku lub mocznika powinno być zoptymalizowane w celu osiągnięcia skutecznej redukcji NO_x bez nadmiernego poślizgu amoniaku; typowe emisje amoniaku z tych jednostek mieszczą się w zakresie od 5 mg/Nm³ do 15 mg/Nm³.

Dane dotyczące emisji NO_x w związku z technikami redukcji emisji zostały przedstawione w odniesieniu do pieców technologicznych wykorzystywanych do produkcji:

- niższych olefin (zob. sekcja 3.4.1);
- VCM (zob. sekcja 11.4.1).

2.4.2.2 Techniki ograniczania emisji CO

Podstawowe techniki dla CO: Zoptymalizowane spalanie

Opis techniczny

Optymalne spalanie (w celu zmniejszenia emisji CO i niespalonych substancji do powietrza) jest osiągane poprzez dobrą konstrukcję i eksploatację urządzeń, która obejmuje optymalizację temperatury i czasu przebywania w strefie spalania, efektywne mieszanie paliwa i powietrza do spalania oraz kontrolę spalania.

Kontrola spalania opiera się na ciągłym monitorowaniu i automatycznej kontroli odpowiednich parametrów spalania (np. O₂, CO, stosunek paliwa do powietrza i substancji niespalonych). Zob. LCP BREF.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji CO i VOC do powietrza.

Efekty między ośrodkami

Zwiększony poziom tlenu może mieć wpływ na zwiększenie emisji NO_x.

Techniki wtórne w odniesieniu do emisji CO

Nie istnieją żadne techniki wtórne stosowane w celu zmniejszenia emisji CO z grzejników i pieców technologicznych.

Dane dotyczące emisji CO w związku z technikami redukcji emisji zostały zgłoszone dla pieców technologicznych wykorzystywanych do produkcji:

- niższych olefin (zob. sekcja 3.4.1);
- VCM (zob. sekcja 11.4.1).

2.4.2.3 Techniki ograniczania emisji SO_x

Podstawowe techniki dla SO_x: Wybór paliwa

Technika ta polega na wykorzystaniu paliwa (w tym paliwa pomocniczego) o niskiej zawartości potencjalnych związków powodujących zanieczyszczenie (tj. niższej zawartości siarki w paliwie). Paliwa gazowe mają zazwyczaj niższą zawartość siarki niż paliwa ciekłe. W przypadku istniejących instalacji, możliwość zastosowania może być ograniczona przez konstrukcję palników.

Możliwość zastosowania może być ograniczona przez konieczność uwzględnienia ogólnego bilansu węglowodorowego zakładu: W niektórych procesach LVOC powstają płynne pozostałości lub produkty uboczne, które są wykorzystywane jako wewnętrznie wytwarzane paliwa niekomercyjne, ponieważ nie byłoby opłacalne odzyskiwanie jakichkolwiek związków, które zawierają, np. dolnych i górnych frakcji końcowych monomeru styrenu/tlenku propylenu i pozostałości z krakingu etylenu. Strumienie te zwykle mają zawartość siarki <1 000 ppm, więc spalanie ich, gdy paliwa powodują emisje SO_x. Gdyby jednak strumienie te nie były spalane jako paliwa, musiałyby być spalane na miejscu lub poza nim, co spowodowałoby emisje, a zakład musiałby spalać więcej paliw konwencjonalnych, co zwiększyłoby koszty, emisje i zużycie surowców oraz obniżyło efektywność energetyczną.

Techniki wtórne dla SO_x: Scrubbing na mokro z użyciem środka żrącego

SO_x jest usuwany za pomocą mokrego scrubbingu gazowego przy użyciu alkalicznego absorbentu, takiego jak wodorotlenek sodu (soda kaustyczna). SO_x będzie zasadniczo usuwany jako siarczyn/siarczan, a absorbent nie jest regenerowany. W przypadku istniejących zakładów możliwość zastosowania może być ograniczona dostępnością powierzchni.

2.4.2.4 Techniki ograniczania emisji pyłów

Podstawowe techniki dla pyłu

- Wybór paliwa: Przejście z paliw płynnych na paliwa gazowe. Zazwyczaj emisja pyłów powstających przy spalaniu paliw gazowych jest bardzo niska i nie wymaga dodatkowego przetwarzania. W przypadku istniejących instalacji, możliwość zastosowania może być ograniczona przez konstrukcję palników. Możliwość zastosowania może być ograniczona przez konieczność uwzględnienia ogólnego bilansu węglowodorowego zakładu, jak opisano powyżej w sekcji 2.4.2.3.
- Atomizacja paliw płynnych: Zastosowanie wysokiego ciśnienia w celu zmniejszenia wielkości kropli paliwa ciekłego. Aktualnie optymalna konstrukcja palnika obejmuje generalnie rozpylanie pary.

Techniki wtórne dla pyłu

- Filtry tkaninowe, ceramiczne lub metalowe. Filtry tkaninowe: Porowata tkanina tkana lub filcowana, przez którą przepływają gazy w celu usunięcia cząsteczek za pomocą sita lub innych mechanizmów. Filtry tkaninowe mogą mieć postać arkuszy, wkładów lub worków z kilkoma pojedynczymi filtrami tkaninowymi umieszczonymi razem w jednej grupie. Filtry ceramiczne: Zastosowanie materiału ceramicznego. W okolicznościach, w których mają być usunięte związki kwasowe, takie jak HCl, NO_x i SO_x oraz dioksyne, materiał filtracyjny jest wyposażony w katalizatory i konieczne może być wstrzyknięcie odczynników. Filtry metalowe: W filtrach metalowych filtracja powierzchniowa przeprowadzana jest przez spiekane elementy filtracyjne z metali porowatych.
- Scrubbing pyłu na mokro. Scrubbing na mokro polega na oddzielaniu pyłu przez intensywne mieszanie gazu wlotowego z wodą, głównie w połączeniu z usuwaniem cząstek gruboziarnistych za pomocą siły odśrodkowej. Aby to osiągnąć, gaz jest uwalniany wewnątrz stycnie. Usunięty pył stały jest zbierany na dnie skrubera. Scrubbing na mokro usuwa również zanieczyszczenia gazowe poprzez absorpcję. Na przykład, scrubbing na mokro przy użyciu substancji żrących usuwa zarówno pył jak i gazy kwaśne, takie jak HCl.

Więcej informacji na temat wszystkich powyższych technik można znaleźć w dokumencie BREF dotyczącym LCP.

2.4.2.5 Monitorowanie emisji do powietrza związanych ze spalaniem

Zgodnie z wnioskami dotyczącymi LCP BAT, BAT to stałe monitorowanie emisji do powietrza z obiektów spalania energetycznego, gdy moc cieplna wynosi co najmniej 50 MW. Powyższy wniosek dotyczy ogólnie rzecz biorąc dużych obiektów spalania energetycznego w miejscach występowania LVOC.

Jeśli głównym celem obiektu spalania energetycznego jest przeprowadzenie przemiany chemicznej, np. w piecu do niższych olefin do krakingu termicznego lub krakingu/pirolizy EDC, wówczas eksploatacja tych obiektów wchodzi w zakres dokumentu BREF dotyczącego ograniczenia emisji LVOC i jest opisana w Rozdziałach 3 i 11. Monitorowanie emisji do powietrza z tych obiektów nie powinno być mniej rygorystyczne niż w przypadku obiektów spalania energetycznego objętych dokumentem BREF LCP.

W przypadku stosowania ciągłego monitorowania zanieczyszczeń konieczne będzie również ciągłe monitorowanie tych parametrów niezbędnych do standaryzacji pomiarów emisji do warunków odniesienia, np. temperatury i zawartości O₂.

2.4.3 Techniki ograniczania emisji do powietrza innych niż z grzejników/piec technologicznych

Emisje do powietrza z zakładów produkcyjnych LVOC mogą obejmować niektóre lub wszystkie z poniższych substancji:

- wodór;
- lotne związki organiczne (VOC);
- związki nieorganiczne, np. halogenki wodoru, siarkowodór, dwutlenek siarki, tlenki azotu, amoniak i tlenek węgla;
- pył;
- zapach (zob. sekcja 2.4.9).

W niniejszej sekcji omówiono bardziej szczegółowo niektóre z technik, które są szeroko stosowane w sektorze LVOC w celu zapobiegania, minimalizowania, odzyskiwania lub ograniczania tych emisji. Techniki te są czasami stosowane do pojedynczych strumieni, czasami do strumieni łączonych. W przypadku gdy strumienie gazów odlotowych zawierają kilka rodzajów zanieczyszczeń, konieczne może być zastosowanie szeregu technik sekwencyjnie. W związku z tym przetwarzanie gazów odlotowych w zakładach LVOC prawdopodobnie będzie wieloskładnikowe i może wymagać zastosowania zintegrowanej strategii zarządzania i przetwarzania gazów odlotowych.

Pełne informacje na temat większości z tych technik są dostępne w dokumencie BREF CWW.

2.4.3.1 Techniki ograniczania porywania

Z dokumentu BREF CWW już teraz można korzystać z technik redukcji porywania substancji stałych i/lub płynów, takich jak komory osadowe i filtry przeciwmgielne.

2.4.3.2 Systemy zbierania gazów odlotowych

Zgodnie z konkluzjami CWW BAT utworzenie i prowadzenie inwentaryzacji strumieni gazów odlotowych w ramach systemu zarządzania środowiskowego zakładu jest zadaniem BAT. Na podstawie zastosowania wniosków dotyczących CWW BAT można podjąć decyzje w sprawie wyboru systemów zbierania i przetwarzania gazów odlotowych. Niniejsza sekcja ma na celu dalsze rozwinięcie, w stosownych przypadkach, ich zastosowania w sektorze LVOC, a konkretne przykłady można znaleźć również w rozdziałach niniejszego dokumentu zawierających ilustracje.

2.4.3.2.1 Kierowane strumienie gazów odlotowych

Opis

Kierowanie strumieni gazów odlotowych.

Opis techniczny

Emisje z wielu różnych punktów emisji procesowej są gromadzone we wspólnym systemie rurociągów. Po zebraniu, emisje mogą być przetwarzane przy użyciu technik odzysku lub redukcji. System zbierania gazów odlotowych może być systemem obejmującym cały teren zakładu lub ograniczonym do punktów emisji z określonego procesu lub ich kombinacji. Bardziej szczegółowy opis systemów zbierania gazów odlotowych znajduje się w dokumencie BREF dotyczącym CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Oczyszczanie niewielkich źródeł gazów odlotowych, które w przeciwnym razie mogłyby być emitowane w sposób nieobniżony.
- Zastosowanie skuteczniejszej techniki odzyskiwania lub ograniczania emisji, która byłaby niedostępna, gdyby została zastosowana do każdego pojedynczego strumienia.

- Możliwy odzysk materiałów lub energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dokładne informacje na temat skuteczności tej techniki są trudne do uzyskania, ponieważ zależy ona od czynników specyficznych dla danego miejsca, takich jak układ zakładu lub rozproszony charakter źródeł tych emisji. Osiągnięty poziom redukcji zależy od techniki końca procesu, która jest następnie stosowana.

Efekty między ośrodkami

Brak.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta wymaga infrastruktury placu budowy, w tym systemów rurociągów, wentylatorów i wspólnego systemu ograniczania emisji. Systemy te są najłatwiejsze do wdrożenia na etapie projektowania, dlatego też są powszechnie stosowane w nowych zakładach. Możliwość zastosowania może być ograniczona ze względów eksploatacyjnych (dostęp do urządzeń) lub zdrowotnych (w przypadku gdy dostęp operatora jest wymagany wewnątrz obudowy zawierającej podwyższony poziom szkodliwych substancji), lub ze względów bezpieczeństwa, na przykład jeżeli gromadzenie emisji z różnych źródeł mogłoby spowodować stężenie przekraczające dolną granicę wybuchowości w systemie wentylacyjnym lub jeżeli wspólny system wentylacyjny zapewnia drogę rozprzestrzeniania się ognia i/lub wybuchów z jednej jednostki produkcyjnej do drugiej. W przypadku istniejących obiektów możliwość zastosowania może być ograniczona przez różne ograniczenia, ale należy podjąć wysiłki w celu włączenia tych technik z czasem jako części procesu ciągłego doskonalenia. Technika ta jest ogólnie stosowana w procesach z udziałem związków kwasowych i toksycznych, takich jak Chlorek etylenu/chlorek winylu, TDI, MDI, itp.

Aspekty ekonomiczne

Koszt technik będzie specyficzny dla danego miejsca. Koszty będą niższe w przypadku nowych zakładów.

Sily napędowe do wdrożenia

Zgodność z przepisami dotyczącymi ochrony środowiska.

Przykładowe zakłady

Kierowanie jest wykorzystywane do zbierania strumieni gazów odlotowych w całym sektorze LVOC, np.: w celu ograniczenia emisji termicznej (zob. sekcja 2.4.3.5.5 i 2.4.3.5.6); w przypadku innych technik ograniczania emisji, takich jak adsorpcja (zob. sekcja 2.4.3.5.3) lub oczyszczanie/absorpcja (zob. sekcja 2.4.3.6.1).

Literatura źródłowa

Więcej informacji na temat tej techniki można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

2.4.3.2.2 Dedykowany system gromadzenia gazów dla emisji rozproszonych

Opis

Dedykowany system zbierania gazów dla emisji rozproszonych.

Opis techniczny

Emisje rozproszone są redukowane poprzez wychwytywanie i kierowanie ich do przetwarzania blisko ich źródła, np. poprzez projektowanie i obsługę systemów zbierania emisji gazów odlotowych z niektórych operacji technologicznych, takich jak załadunek/rozładunek cystern samochodowych i pobieranie próbek, do systemu zamkniętego obiegu lub do oddzielnego kolektora. Technika ta może być stosowana w połączeniu z wykorzystaniem skierowanych strumieni emisji (patrz sekcja 2.3.1.1).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji rozproszonych.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Te lokalne systemy dedykowane mogą również umożliwiać odzyskiwanie surowców (lub energii) w pobliżu źródła.

Efekty między ośrodkami

Zmniejszenie emisji rozproszonych może również przyczynić się do poprawy bezpieczeństwa procesu i zmniejszenia narażenia operatora na szkodliwe substancje.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Techniki te są ogólnie stosowane. Ma to szczególne zastosowanie w przypadkach, gdy niebezpieczne, toksyczne lub mutagenne związki są obecne w rozproszonych strumieniach emisji lub gdy systemy obiegu zamkniętego są łatwiejsze i tańsze niż końcowe oczyszczanie emisji.

Aspekty ekonomiczne

Koszt technik będzie specyficzny dla danego miejsca. Koszty będą niższe w przypadku nowych zakładów.

Sily napędowe do wdrożenia

- Przestrzeganie przepisów dotyczących ochrony środowiska/ochrony w sposób efektywny kosztowo.
- Poprawa zdrowia i bezpieczeństwa operatora.

Literatura źródłowa

Więcej informacji na temat tej techniki można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

2.4.3.3 Monitorowanie emisji do powietrza**2.4.3.3.1 Monitorowanie emisji do powietrza w związku z ograniczaniem emisji**

Wszystkie emisje do powietrza z ukierunkowanych źródeł powinny być monitorowane w celu pomiaru stężenia zanieczyszczeń powstających w procesie. Ponadto konieczny jest monitoring w celu sprawdzenia prawidłowego działania urządzeń służących do redukcji emisji zanieczyszczeń. Może to być zarówno bezpośredni pomiar stężenia zanieczyszczeń, jak i monitorowanie parametrów procesu, co może dostarczyć użytecznych alternatywnych informacji na temat działania zakładu oczyszczania.

Oprócz monitorowania emisji z urządzenia do redukcji emisji końcowej, w niektórych okolicznościach właściwe może być monitorowanie emisji z kluczowych operacji technologicznych, bez poddawania ich obniżeniu lub tylko po oczyszczeniu wstępnym. Ten rodzaj monitorowania może generować ważne informacje na temat strat surowców i/lub produktów lub na temat wydajności procesu. Ma to miejsce szczególnie w przypadku, gdy wiele otworów technologicznych jest łączonych przed oczyszczeniem/redukcją.

Rodzaj monitoringu, który powinien być stosowany, tj. ciągły lub okresowy (oraz częstotliwość monitoringu okresowego), będzie zależał od wielu czynników, np. skali i znaczenia środowiskowego emisji oraz jej zmienności. W niektórych krajach stosuje się podejście progowe w oparciu o tempo masowych emisji, przy czym wymagane jest stałe monitorowanie powyżej progę masowych emisji.

Szereg zakładów chemicznych posiada własne spalarnie odpadów przeznaczone do termicznego przekształcania odpadów płynnych i stałych. Spalarnie te mogą również funkcjonować jako urządzenia redukujące emisję gazów. Szczegółowe wymogi dotyczące monitorowania spalarni odpadów określono w załączniku VI do dyrektywy IED oraz w konkluzjach dotyczących BAT zawartych w dokumencie BREF dotyczącym WI.

Wymagania dotyczące monitorowania są w stosownych przypadkach uwzględnione w opisie technik i procesów redukcji emisji opisanych w rozdziałach ilustrujących.

2.4.3.3.2 Monitorowanie emisji rozproszonych do powietrza

Rozproszone emisje są emisjami niekanałowymi, które nie są uwalniane przez określone punkty emisji, takie jak kominy. Emisje rozproszone w sektorze LVOC są najczęściej spotykane w sektorze VOC i mogą wynikać z:

- źródeł „obszarowych”, takie jak obszary napełniania zbiorników lub zakłady oczyszczania ścieków; lub
- źródeł „punktowych”, takich jak kołnierze rur, zawory, pompy i inne elementy znajdujące się pod ciśnieniem.

Niezorganizowane emisje VOC można zmniejszyć poprzez wykrywanie i późniejsze naprawy lub wymianę nieszczelnych elementów. Osiąga się to poprzez przyjęcie ustrukturyzowanego podejścia, powszechnie znanego jako program wykrywania i naprawy nieszczelności (LDAR). Obecnie dostępne są dwie metody monitorowania służące do identyfikacji wycieków:

- węszenie przy użyciu ręcznych analizatorów; lub
- optyczne obrazowanie gazów, przy użyciu ręcznej czujki podczerwieni.

W celu oceny ogólnej skuteczności technik stosowanych w celu zapobiegania i ograniczania rozproszonych emisji VOC, dostępne są dwie dalsze metody monitorowania:

- metoda różnicowej absorpcji LIDARU (DIAL);
- metoda przenikania promieniowania słonecznego (SOF).

Techniki zapobiegania i ograniczania rozproszonych emisji VOC w sektorze chemicznym/petrochemicznym zostały opisane w dokumencie BREF dotyczącym CWW i są szczególnie istotne dla instalacji LVOC.

2.4.3.4 Techniki dotyczące związków nieorganicznych

2.4.3.4.1 Odzysk i wykorzystanie wodoru

Odzyskiwanie i oczyszczanie wodoru do wykorzystania jako produkt, surowiec lub paliwo jest opisane w dokumencie BREF REF i dlatego nie jest tutaj powtarzane. Technika ta ma pewne zastosowanie w kilku procesach LVOC.

- Nadmiar wodoru z reakcji uwodornienia może zostać poddany recyklingowi w celu zmaksymalizowania efektywności jego wykorzystania, np. do produkcji związków aromatycznych, TDI/MDI, fenolu i H_2O_2 .
- Inne opcje odzyskiwania i oczyszczania wodoru ze strumieni technologicznych i strumieni gazów odlotowych to zastosowanie techniki adsorpcji, tj. adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) lub kriogenicznego rozdzielania metanu i wodoru. Mogą one być stosowane do strumieni bogatych w wodór, niekoniecznie będących wynikiem reakcji uwodornienia, takich jak niższe olefiny.

Opis

Zbudować i eksploatować instalację (rurociągi, sprężarki itp.) umożliwiającą ponowne wykorzystanie strumieni bogatych w wodór w zasilaniu reakcjami uwodornienia.

Opis techniczny

Wodór jest odzyskiwany ze strumieni bogatych w wodór w celu ponownego wykorzystania w zasilaniu reakcji uwodornienia. Może być potrzebna sprężarka do recyklingu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone zużycie surowców.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Wartości emisji VOC pochodzących z uwodornienia w zakładach H₂O₂ podano w sekcji 12.3.1.2.

Efekty między ośrodkami

Technika ta może prowadzić do zwiększonego zużycia energii wynikającego z zastosowania sprężarek i chłodziw.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ogólnie rzecz biorąc, ma ona zastosowanie do gazów odlotowych z reaktora uwodornienia. Zastosowanie może być ograniczone, gdy zapotrzebowanie na energię do odzysku jest nadmierne ze względu na niską zawartość wodoru lub gdy nie ma zapotrzebowania na wodór.

Aspekty ekonomiczne

Technika ta charakteryzuje się niższymi kosztami surowców ze względu na mniejsze zużycie wodoru, ale wyższymi kosztami inwestycji kapitałowych i wyższymi kosztami energii.

Siły napędowe do wdrożenia

Niższy koszt surowca.

Przykładowe zakłady

Reakcje uwodornienia zwykle przebiegają w nadmiarze stosunku molowego wodoru, w wyniku czego z wylotu reakcji powstaje gaz spalinowy bogaty w H₂.

Stąd większość procesów wykorzystujących uwodornienie prowadzi również do odzyskiwania wodoru, w tym cykloheksan (zob. rozdział 4), fenol (zob. rozdział 8), toluenodiamina (TDA) (zob. rozdział 10) i nadtlenek wodoru (zob. rozdział 12).

Literatura źródłowa

Więcej informacji na temat tej techniki można znaleźć w dokumencie BREF REF.

2.4.3.4.2 Odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie zużytego powietrza**Opis**

Odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie zużytego powietrza z reakcji utleniania.

Opis techniczny

W reakcjach utleniania za pomocą powietrza zużywany jest tlen, a po usunięciu VOC dzięki zastosowaniu odpowiedniej techniki redukcji emisji powstaje bogaty w azot strumień, który może być dalej oczyszczany i wykorzystywany.

Kluczową kwestią jest bezpieczeństwo procesów. Tlen resztkowy nie może przedostać się do układu zbiorczego azotu w danym miejscu. Wymagany jest ciągły monitoring i wyjazdy procesowe. Problemem może być również jakość, np. azot o niższej czystości nie może być stosowany w zbiornikach produktów gotowych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zużycie energii zostanie zmniejszone, ponieważ zakład produkujący azot będzie musiał produkować mniej azotu.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Brak.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie w przypadku, gdy dostępne są zastosowania azotu o niskiej czystości, które nie zagrażają bezpieczeństwu procesu.

Niektóre zakłady będą musiały zainwestować w systemy bezpieczeństwa, aby zapewnić wystarczająco niską zawartość tlenu w powtórnie wykorzystywanym gazie.

Aspekty ekonomiczne

Technika ta może nie być ekonomicznie opłacalna; w celu bezpiecznej eksploatacji takiego systemu koszty inwestycji mogą być wyższe niż w przypadku dalszego normalnego stosowania azotu.

Sily napędowe do wdrożenia

Marginalna redukcja kosztów operacyjnych.

Przykładowe zakłady

Niektóre zakłady formaldehydowe.

Literatura źródłowa

[88, Wallace 2005].

2.4.3.4.3 Odzyskiwanie HCl

Patrz sekcja 2.4.3.6 (Techniki dotyczące gazów kwaśnych).

2.4.3.4.4 Odzyskanie H₂S do produkcji siarki

Odzyskiwanie siarkowodoru opiera się zazwyczaj na płukaniu na mokro za pomocą absorbentu, który następnie jest regenerowany w oddzielnej kolumnie w celu wytworzenia strumienia bogatego w siarkowodór. Następnie jest on wysyłany do jednostki odzysku siarki (SRU), która produkuje siarkę elementarną. Technika ta jest opisana w dokumencie REF BREF i dlatego nie jest tutaj powtarzana.

Technika ta ma czasem zastosowanie w niektórych procesach LVOC, w tym w produkcji mniejszych ilości olefin. Technika ta może nie mieć zastosowania:

- do procesów, które nie są zlokalizowane w pobliżu rafinerii, która posiada SRU;
- do procesów z emisją związków siarki poniżej 1 t/dzień.

2.4.3.5 Techniki ukierunkowanych emisji związków organicznych (VOC)

Techniki, które należy wziąć pod uwagę obejmują:

- zapobieganie, wykrywanie i kontrolę emisji rozproszonych;
- odpowiednie systemy zbierania gazów odlotowych (zob. sekcja 2.4.3.1);
- kompresję;
- kondensację i kondensację kriogeniczną;
- absorpcję (patrz sekcja 2.4.3.5);
- adsorpcję;
- stosowanie jako paliwo w jednostce spalania;
- utlenianie katalityczne;
- utlenianie termiczne.

Techniki te mają szerokie zastosowanie w sektorze LVOC, a przykłady ich zastosowania można znaleźć w wielu przykładowych rozdziałach. W przypadku oczyszczania gazów kwaśnych bardziej prawdopodobne jest zastosowanie absorpcji (lub scrubbingu na mokro), co opisano w sekcji 2.4.3.5.3. Bardziej wyczerpująca lista technik znajduje się w dokumencie BREF CWW. Jeżeli techniki są stosowane tylko w jednym lub dwóch procesach LVOC, ich zastosowanie jest opisane w odpowiednim rozdziale ilustrującym. Techniki te są również stosowane w urządzeniach do odzyskiwania oparów zainstalowanych na obiektach magazynowych.

2.4.3.5.1 Zapobieganie, wykrywanie i kontrola emisji rozproszonych

Rozproszone emisje są emisjami niekanałowymi, które nie są uwalniane przez określone punkty emisji, takie jak kominy. W zakładach produkcyjnych LVOC mogą powstawać rozproszone emisje VOC:

- źródła „powierzchniowe”, takie jak obszary napełniania zbiorników i oczyszczalnie ścieków;
- źródła „punktowe”, takie jak kołnierze rur, zawory, pompy i inne elementy pod ciśnieniem w zakładzie technologicznym; (rozproszone emisje ze źródeł „punktowych” określane są jako emisje ulotne)

Podczas gdy rozproszone emisje z poszczególnych źródeł mogą być bardzo małe, te niewielkie straty zagregowane w zakładzie produkcyjnym VOC mogą być znaczne.

Dokument BREF CWW przedstawia przegląd rozproszonych emisji z przemysłu chemicznego jako całości i opisuje szereg technik zapobiegania i/lub ograniczania rozproszonych emisji VOC, w szczególności:

- techniki związane z procesem i projektowaniem instalacji;
- instalacja i uruchomienie;
- eksploatacja zakładu, w szczególności przyjęcie programu LDAR (wykrywania i naprawy nieszczelności);
- ocena skuteczności środków zapobiegawczych i ograniczających;
- pośrednie chłodzenie.

Wszystkie one mają ogólne zastosowanie do sektora LVOC i są szczegółowo opisane w dokumencie BREF CWW, a zatem nie są tutaj powtarzane.

Techniki, które generalnie uznaje się za mogące zapewnić wysoki poziom ochrony środowiska w sektorze LVOC w odniesieniu do składowania, przekazywania i obchodzenia się z cieciami i ciałami stałymi, są opisane w dokumencie BREF EFS. Ponownie nie są one tutaj powtarzane.

2.4.3.5.2 Kondensacja

Kondensacja jest techniką, która eliminuje opary organiczne ze strumienia gazów odlotowych poprzez obniżenie ich temperatury poniżej punktu rosy. W sektorze VOC jest to technika odzysku stosowana na ogół w pobliżu źródła emisji jako wstępny etap oczyszczania. Dalsze oczyszczanie strumienia gazów odlotowych jest zwykle stosowane w dalszej kolejności.

Opis

Kondensacja odbywa się poprzez bezpośrednie chłodzenie (tj. kontakt gazu z cieczą chłodzącą) lub pośrednie chłodzenie (tj. chłodzenie poprzez wymiennik ciepła). Wybór chłodziwa będzie zależał od temperatury, która ma być osiągnięta.

Opis techniczny

W dokumencie BREF CWW podano pełny opis różnych typów systemów kondensacyjnych, począwszy od najprostszyc systemów chłodzonych wodą, aż po stosowanie czynników chłodniczych i systemów kondensacyjnych z zamkniętym obiegiem gazów obojętnych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Kondensacja umożliwia odzyskiwanie surowców i produktów. To z kolei spowoduje zmniejszenie wymaganej wielkości/wydajności kolejnych urządzeń do przetwarzania gazów odlotowych.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dodatkowe informacje dotyczące wydajności można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

Efekty między ośrodkami

Preferowane jest chłodzenie pośrednie, ponieważ chłodzenie bezpośrednie skutkuje dodatkowym etapem separacji i ściekami. Systemy wody chłodniczej mogą zużywać znaczne ilości wody, jeśli woda nie jest poddawana recyklingowi. Systemy chłodnicze będą zużywać materiał i energię. Istnieje również możliwość dyfuzyjnej emisji gazów chłodniczych

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Kondensacja to kompaktowa i solidna technologia o wysokiej wydajności usuwania i zdolności do odzyskiwania lotnych związków organicznych w celu ponownego użycia. Proste systemy wody chłodzącej są łatwo doposażane. Bardziej złożone systemy oparte na czynniku chłodniczym mogą być montowane na płozach w przypadku modernizacji lub nowej instalacji. Kriogeniczna kondensacja nie jest odpowiednia dla mokrych strumieni gazu z powodu tworzenia się lodu. Możliwość zastosowania może być ograniczona przez dostępność chłodziwa. Możliwość zastosowania może również zależeć od poziomu integracji i optymalizacji chłodzenia w miejscu instalacji (np. za pomocą analizy szczypiec).

Aspekty ekonomiczne

W najprostszym przypadku, kondensacja jest zazwyczaj tanią techniką. Istnieje potencjalna korzyść z odzyskiwania produktów. Dalsze informacje znajdują się w dokumencie BREF CWW.

Sily napędowe do wdrożenia

Głównym czynnikiem wpływającym na wykorzystanie kondensacji lub kriogenicznej kondensacji jest ekonomiczność, odzyskiwanie materiałów do ponownego użycia i redukcja ładunku zanieczyszczeń na końcu.

Przykładowe zakłady

Kondensacja jest stosowana w wielu procesach LVOC, w tym w następujących:

- W produkcji fenolu kumen jest utleniany powietrzem w celu wytworzenia wodorotlenku kumenu. Kondensacja jest używana do odzyskiwania nieprzereagowanego kumenu.
- W produkcji diizocyjanianu toluenu (TDI) toluen jest azotowany w celu wytworzenia dinitrotoluenu (DNT). Kondensacja jest wykorzystywana do odzyskiwania substancji wydzielonej i produktów.

Literatura źródłowa

Więcej informacji na temat tej techniki można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

2.4.3.5.3 Adsorpcja

W sektorze LVOC adsorpcja jest techniką „końca procesu” służącą do zmniejszania niskich stężeń i ładunków VOC, zapachów lub innych potencjalnie szkodliwych emisji, np. PCDD/F. Technika ta może być również stosowana do wstępnej obróbki powietrza procesowego (np. do suszenia) lub obróbki strumieni procesu pośredniego w celu usunięcia niskich poziomów niepożądanych zanieczyszczeń. Adsorpcja jest również stosowana jako obróbka wstępna w celu odzyskania materiału organicznego i zmniejszenia ładunku do ostatecznej redukcji gazów odlotowych. Pełny opis procesu adsorpcji znajduje się w dokumencie BREF CWW. Poniżej znajduje się streszczenie tego opisu i jego zastosowanie do LVOC.

Opis

Adsorpcja jest techniką usuwania substancji chemicznych ze strumienia gazów odlotowych lub odpadów poprzez zatrzymanie ich na stałej powierzchni (zwykle węgiel aktywny).

Adsorpcja jest metodą rozdzielania, w której cząsteczki związku w cieczy są zatrzymywane na stałej powierzchni, która przedkłada określone związki nad inne i w ten sposób usuwa je z cieczy. Jest on zazwyczaj używany do usuwania związków gazowych, takich jak VOC, ze strumienia gazów odlotowych poprzez adsorpcję na węglu aktywnym.

W adsorpcji regeneracyjnej, gdy powierzchnia adsorbuje się w jak największym stopniu, adsorbowany materiał jest desorbowany w ramach cyklu regeneracyjnego adsorbentu. Po zdesorbowaniu, zanieczyszczenia są zwykle obecne w znacznie większym stężeniu; oznacza to, że mogą być albo odzyskane, albo skuteczniej usunięte.

W adsorpcji nieregeneracyjnej zużyty adsorbent jest usuwany.

Opis techniczny

Pełny opis procesu adsorpcji i dostępnych typów sprzętu adsorpcyjnego znajduje się w dokumencie BREF CWW. Parametry tych technik, które są bardziej istotne dla wydajności, są tutaj krótko wymienione:

- Projekt: Proces oczyszczania gazów odlotowych zazwyczaj przechodzi przez kondensator(y), gdzie część zanieczyszczeń jest zagęszczana i poddawana recyklingowi do procesu, przed adsorberami. Kryteria projektowe dla adsorberów obejmują końcowe pożądane stężenie emisji oraz wielkość i liczbę wymaganych złoży.
- Płyn regeneracyjny wybrany przez projekt: Zazwyczaj jest to para nisko- lub średniociśnieniowa, choć można również stosować regenerację w próżni lub w gazie obojętnym.
- Materiał adsorbcyjny: Węgiel aktywny (np. z węgla drzewnego) jest najczęstszym adsorbentem. Inne materiały, takie jak zeolity i polimery, są wydajne i mogą być wysoce selektywne do określonych związków organicznych. Materiał adsorbcyjny jest okresowo regenerowany, zwykle za pomocą pary wodnej, w celu odzyskania zanieczyszczeń. W wyniku kondensacji pary wodnej powstają ścieki wodne (po oddzieleniu związków nierozpuszczalnych).
- Zarządzanie adsorpcją: Funkcja ta obejmuje wszystkie działania podejmowane przez operatora w celu optymalizacji wydajności adsorpcji. Obejmują one monitorowanie tendencji w zakresie wydajności adsorpcji w celu optymalizacji czasu działania i regeneracji; procedury obejmujące środki (takie jak przejście lub wyłączenie instalacji) w przypadku zbliżenia się do wartości progowej emisji w celu zapobieżenia przebicciu się zanieczyszczeń; zapewnienie dostępności wystarczającej ilości świeżego adsorbentu (na miejscu) dla nieplanowanego wczesnego wyczerpania wydajności adsorpcji.
- Chłodzenie adsorbera po regeneracji: Po zakończeniu regeneracji parowej złoża adsorbera jest zarówno gorące jak i wilgotne. Gdyby został on ponownie uruchomiony bez chłodzenia, gazy odlotowe miałyby początkowo kontakt z gorącym, mokrym złożem węgla aktywnego i nastąpiłby krótki okres, w którym lotne związki organiczne nie byłyby optymalnie adsorbowane. Spowodowałoby to wysokie stężenie VOC w wydzielinie, ale tylko na kilka minut na etapie adsorpcji, który zazwyczaj trwa kilka godzin. Aby zredukować szczytową emisję na początku adsorpcji, złoża adsorpcyjne może być chłodzone przy użyciu powietrza recyrkulowanego z wyładunku, ale potrzebna jest dodatkowa energia elektryczna (jest ona wymieniona powyżej jako technika).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszenie ładunku organicznego do końcowego oczyszczania gazów odlotowych.
- Zmniejszona emisja do powietrza.
- Zmniejszone zużycie materiału organicznego, gdy materiał organiczny jest odzyskiwany w celu ponownego wykorzystania.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dane dotyczące działania znajdują się w rozdziale 8 (fenol) i rozdziale 12 (nadtlenek wodoru).

Z czasem adsorbent stanie się nasycony. Jeśli cykl regeneracyjny nie zostanie rozpoczęty przed jego rozpoczęciem, dojdzie do przełomu VOC.

Dodatkowe informacje dotyczące wydajności można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

Efekty między ośrodkami

- Jeżeli adsorbent nie jest regenerowany, materiał musi zostać usunięty jako odpad.
- Zużycie energii do regeneracji adsorbentu, zwykle w postaci pary.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

- Adsorpcja jest szeroko stosowana w sektorze LVOC. Technika ta jest generalnie stosowana do tych strumieni odpadów, w których stężenie zanieczyszczeń jest niewielkie. Wyższe stężenia spowodują częstszą regenerację adsorbentu, a inne techniki będą prawdopodobnie bardziej odpowiednie. Często może być on instalowany lokalnie do poszczególnych źródeł emisji.
- GAC (granulowany węgiel aktywny) nie jest przystosowany do wilgotnych strumieni gazów i nie jest odpowiedni dla niektórych związków, np. ketonów i metanu.

Aspekty ekonomiczne

Adsorpcja jest stosunkowo niedroga w porównaniu z niektórymi innymi technikami, np. utlenianiem termicznym.

Istnieje również potencjalna korzyść z odzyskiwania produktów.

Sily napędowe do wdrożenia

- Odzyskiwanie surowców ze strumieni gazów o niskim stężeniu.
- Ograniczenie emisji VOC.

Przykładowe zakłady

Adsorpcja jest stosowana w następujących procesach LVOC:

- W produkcji nadtlenu wodoru (H_2O_2) stosuje się adsorpcję regeneracyjną zarówno w celu odzyskania węglowodorów ze strumienia gazów odlotowych z utleniacza, jak i zmniejszenia emisji VOC do powietrza.
- W produkcji fenolu adsorpcja jest stosowana w celu odzyskania nieprzereagowanego kumenu ze strumienia gazów z utleniacza i zmniejszenia ładunku VOC do oczyszczania końcowego. Jest on również wykorzystywany jako ostateczne ograniczenie emisji gazów odlotowych z uwodornienia.

Literatura źródłowa

Więcej informacji na temat tej techniki można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

2.4.3.5.4 Zastosowanie jako paliwo w jednostce spalania

Opis

Gazy procesowe o wysokiej wartości opałowej są spalane jako paliwo w jednostce spalania (silnik gazowy, kocioł itp.), a ciepło jest odzyskiwane jako para wodna lub do produkcji energii elektrycznej. Bardziej szczegółowy opis jednostek spalania znajduje się w rozdziałach dotyczących silników spalinowych i procesów parowych w dokumencie BREF LCP. Alternatywnie, mogą być one spalane w nagrzewnicy procesowej lub piecu w celu dostarczenia ciepła do procesu.

Opis techniczny

Gazy z procesów technologicznych mogą mieć wysoką wartość opałową z powodu obecności rozpuszczalników organicznych, nieprzereagowanych surowców organicznych, produktów ubocznych lub łatwopalnych rozcieńczalników.

Proces ten jest kierowany do silnika gazowego lub kotła, gdzie jest spalany w celu wytworzenia energii elektrycznej i/lub pary. Kocioł może również wykorzystywać paliwo konwencjonalne, w którym to przypadku w celu zapewnienia wydajnego spalania może być konieczne zastosowanie oddzielnych palników. Zdolność do odpowietrzania gazów odlotowych lub spalania ich w pochodni może być wymagana dla pokrycia rozruchów, wyłączeń i innych niż normalne warunki pracy procesu i jednostki spalania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji VOC do powietrza.
- Większa efektywność energetyczna - mniejsze zużycie energii przy produkcji pary lub energii elektrycznej na miejscu.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Zob. rozdział 6 dotyczący formaldehydu i rozdział 7 dotyczący tlenku etylenu (OE).

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Przetworzone poza gazami powinny być wykorzystywane jako paliwo tylko wtedy, gdy odzysk i wykorzystanie substancji o wysokiej wartości opałowej jest nieekonomiczne lub niepraktyczne.

Technika ta ma zastosowanie do zakładów formaldehydowych z wykorzystaniem procesu srebra, ale nie do procesu tlenku metalu.

W przypadku istniejących zakładów, wprowadzenie tej techniki będzie ograniczone do większych modernizacji zakładów. I ma to zastosowanie tylko wtedy, gdy na miejscu jest zapotrzebowanie na parę lub energię elektryczną.

Technika ta jest skuteczna w niszczeniu silnie pachnących substancji, takich jak merkaptany. Ma zastosowanie do strumieni o stosunkowo niskiej wartości opałowej, jeśli strumień jest gorący lub jeśli zawiera podwyższony poziom tlenu.

Substancje wchodzące w skład procesu muszą być łatwo palne.

Technika ta nie ma zastosowania do strumieni zawierających chlorowcowane związki organiczne, które zwiększają uwalnianie kwaśnych gazów oraz PCDD/F i mogą powodować korozję silnika gazowego lub kotła.

Aspekty ekonomiczne

Znaczące korzyści z wytwarzania pary i/lub energii elektrycznej.

Siły napędowe do wdrożenia

- Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.
- Redukcja kosztów.

Przykładowe zakłady

Technika ta jest stosowana do obojętnego oczyszczania zakładów tlenku etylenu.

Stosuje się go również w zakładach produkujących formaldehydy w procesie srebrnym.

Literatura źródłowa

[93, InfoMil 2000].

2.4.3.5.5 Utlenianie katalityczne

W sektorze LVOC utlenianie katalityczne jest techniką końca procesu w celu ograniczenia emisji VOC. Będzie on zazwyczaj stosowany do połączonego strumienia gazów odlotowych pobieranych z różnych części tego samego procesu LVOC lub z wielu różnych procesów LVOC. Pełny opis procesu katalitycznego utleniania znajduje się w dokumencie BREF dotyczącym CWW. Poniżej znajduje się streszczenie tego opisu i jego zastosowanie do LVOC.

Opis

Utlenianie katalityczne to utlenianie zawartości VOC w gazach odlotowych i/lub substancjach zapachowych w strumieniu gazów odlotowych poprzez podgrzanie mieszaniny zanieczyszczeń z powietrzem. Działa on w podobny sposób jak utlenianie termiczne, z tym że po przejściu przez obszar płomienia gaz odlotowy przechodzi przez złożę katalizatora, umożliwiając konwersję w niższych temperaturach reakcji niż w utleniaczach termicznych.

Opis techniczny

Pełny opis procesu katalitycznego utleniania oraz typów dostępnych urządzeń do katalitycznego utleniania znajduje się w dokumencie BREF CWW. W zależności od konkretnego zastosowania dostępny jest szereg różnych typów katalizatorów.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Katalityczne utlenianie może osiągnąć wysoki stopień zniszczenia związków VOC obecnych w strumieniu gazów odlotowych.

Ciepło z utleniania katalitycznego może być odzyskiwane do wykorzystania na miejscu lub poza nim.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dane dotyczące emisji VOC przy zastosowaniu utleniania katalitycznego jako techniki ograniczania emisji zostały przedstawione w odniesieniu do produkcji:

- tlenku etylenu (zob. sekcja 7.4.1);
- formaldehydu (zob. sekcja 6.4.1);
- fenolu (zob. sekcja 8.3.1);
- Chlorek etylenu/chlorek winylu (sekcja 11.3.1).

Emisje NO_x z utleniania katalitycznego będą generalnie niskie (pod warunkiem, że stężenie związków zawierających azot w gazie odlotowym jest niskie) i mniejsze niż z utleniania termicznego, w zależności od temperatury i zapotrzebowania na paliwo pomocnicze.

W celu zebrania danych dotyczących zakładów produkujących fenol i Chlorek etylenu/chlorek winylu tylko kilka zakładów zgłosiło zastosowanie utleniania katalitycznego, które w tych przypadkach wykazywało wyższe emisje VOC niż utlenianie termiczne.

Działanie utleniacza katalitycznego zależy od wielu czynników, np.:

- wybór katalizatora;
- konstrukcja utleniacza, w tym liczba złoża katalizatorów.

Efekty między ośrodkami

Katalizator będzie wymagał okresowej regeneracji lub wymiany.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta nadaje się do redukcji emisji VOC do powietrza z tych procesów LVOC o umiarkowanych do wysokich obciążeniach VOC, z niewielkimi tylko wahaniami przepływu i obciążenia. Niższa temperatura pracy pozwala na zastosowanie mniejszych utleniaczy niż te termiczne, oraz powoduje niższe emisje NO_x i CO i ogólnie wymaga użycia mniej paliwa pomocniczego.

Jednakże gaz odlotowy może wymagać wstępnego oczyszczania w celu usunięcia składników, które mogą być trujące dla katalizatora lub działać jako inhibitor, np. chlorowcowanych lotnych związków organicznych, cząstek stałych, niektórych metali, fosforu i chlorowców nieorganicznych.

Aspekty ekonomiczne

Dopalamce katalityczne mają wyższe koszty inwestycyjne niż dopalamce termiczne.

Siły napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Katalityczne utleniacze są stosowane w następujących procesach LVOC:

- Produkcja tlenu etylenu z wykorzystaniem procesu tlenowego. Napowietrzny strumień z urządzenia do usuwania dwutlenku węgla zawiera dwutlenek węgla i niewielkie ilości lotnych związków organicznych (głównie etylenu, metanu i tlenu etylenu). Można go poddać oczyszczaniu za pomocą utleniacza katalitycznego, a następnie wysuszyć w celu uzyskania prawie czystego strumienia dwutlenku węgla, który można sprzedać.
- Produkcja formaldehydu z wykorzystaniem procesu tlenu metalu. Gaz odlotowy adsorbera ma niską wartość opałową. Katalityczny utleniacz stosowany jest do usuwania lotnych związków organicznych (głównie formaldehydu, metanolu i eteru dimetylowego).

Literatura źródłowa

Więcej informacji na temat tej techniki można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

2.4.3.5.6 Utlenianie termiczne

W produkcji LVOC oksydacja termiczna jest techniką końca procesu w celu ograniczenia emisji VOC. Zazwyczaj stosuje się go do połączonego strumienia gazów odlotowych pobieranych z różnych części tego samego procesu LVOC lub z wielu różnych procesów LVOC. Najlepiej byłoby, gdyby niektóre z tych strumieni wentylacyjnych zostały już w pewnym stopniu poddane oczyszczaniu w celu zmniejszenia obciążenia utleniacza termicznego i odzyskania materiałów do ponownego wykorzystania, np. separator do oddzielania gazu od cieczy (knock-out drum), skraplacz lub absorber. Pełny opis procesu termicznego utleniania (w tym regeneracyjnego utleniania termicznego) znajduje się w dokumencie BREF dotyczącym CWW. Poniżej znajduje się streszczenie tego opisu i jego zastosowanie do LVOC.

Opis

Utlenianie termiczne (często określane jako „spalanie”, chociaż termin „spalanie” powinien być ograniczony do spalania odpadów płynnych i stałych) to utlenianie zawartości VOC w gazach odlotowych lub substancjach zapachowych w strumieniu gazu odlotowego, który jest podgrzewany powyżej temperatury samozapłonu w komorze spalania przez czas wystarczający do zapewnienia całkowitego spalania do dwutlenku węgla i wody.

Opis techniczny

Techniki redukcji emisji VOC do powietrza z procesu w normalnych warunkach eksploatacji obejmują:

- kontrolę spalania: kontrola stężenia tlenu i profilu temperaturowego w utleniaczu;
- konstrukcję utleniacza: wielkość (np. czas przebywania), cechy konstrukcyjne (mieszanie);
- typ utleniacza: regeneracyjny, jednokrotny, itp.

Spalanie jest zoptymalizowane w celu maksymalizacji usuwania związków organicznych, przy jednoczesnej minimalizacji emisji CO i NO_x do powietrza.

Techniki redukcji emisji NO_x w utleniaczu termicznym obejmują:

- zastosowanie palników o niskiej emisji NO_x;
- zmniejszenie zapotrzebowania na paliwo pomocnicze, np. poprzez zastosowanie regeneracyjnego utleniacza termicznego (RTO);
- wybór paliwa pomocniczego o niskiej zawartości azotu.

Inne techniki redukcji emisji NO_x to:

- a) usunięcie prekursorów NO_x ze strumieni gazów procesowych: usunięcie (jeśli to możliwe, w celu ponownego użycia) większości prekursorów NO_x przed obróbką termiczną, np. poprzez scrubbing, kondensację lub adsorpcję (patrz np. sekcja 10.4.1.1 dla instalacji DNT);
- b) ostateczne złagodzenie przez SCR lub SNCR (zob. sekcja 2.4.2.1).

Pełny opis procesu termicznego utleniania oraz typów dostępnych urządzeń do termicznego utleniania znajduje się w dokumencie BREF CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Utlenianie termiczne może doprowadzić do niemal całkowitego zniszczenia gatunków VOC obecnych w strumieniu gazów odlotowych.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Stopień niszczenia VOC wynosi od 98 % do > 99,9 %, przy czym pozostałości VOC (wyrażone jako TOC) wynoszą 0,5-30 mg/Nm³.

Dane dotyczące emisji lotnych związków organicznych w przypadku stosowania utleniania termicznego jako techniki redukcji emisji zostały przedstawione w odniesieniu do produkcji:

- TDI/MDI (zob. sekcja 10.4.1);
- formaldehydu (zob. sekcja 6.4.1);
- fenolu (zob. sekcja 8.4.1);
- Chlorek etylenu/chlorek winylu (zob. sekcja 11.4.1).

Emisje NO_x wynikające z termicznego utleniania zależą od stężenia związków zawierających azot w gazie odlotowym, temperatury płomienia i zapotrzebowania na paliwo pomocnicze. Niską emisję NO_x można osiągnąć poprzez regeneracyjne utlenianie termiczne, szczególnie w przypadku zastąpienia spalania paliwa pomocniczego ogrzewaniem elektrycznym (patrz przykład w rozdziale 10.4.1).

Przedstawiono dane dotyczące emisji NO_x i PCDD/F przy zastosowaniu termicznego utleniania jako techniki redukcji emisji:

- TDI/MDI (zob. sekcja 10.4.1);
- Chlorek etylenu/chlorek winylu (zob. sekcja 11.4.1).

Efekty między ośrodkami

- Utlenianie termiczne będzie również generować emisje typowe dla instalacji spalania, tj. CO i NO_x. Emisja NO_x może wymagać późniejszej redukcji.
- W niekorzystnym przypadku, gdy zawartość VOC w strumieniu gazów odlotowych nie jest wystarczająca do wspomagania spalania, stosuje się paliwa wspomagające. Zastosowanie paliwa pomocniczego będzie miało negatywny wpływ na ogólną efektywność energetyczną procesu i może zwiększyć emisje do powietrza (np. NO_x, CO).
- Jakakolwiek siarka obecna w gazie odlotowym (lub paliwie pomocniczym) będzie emitowana jako SO₂, a halogeny jako halogenki wodoru. W celu ograniczenia tych emisji może być konieczna dalsze oczyszczanie gazów spalinowych.
- Jeśli VOC mają wysoką zawartość chloru, utleniacz termiczny musi być zaprojektowany i eksploatowany tak, aby zapobiegać i minimalizować powstawanie dioksyn i furanów, np. poprzez szybkie chłodzenie gazów spalinowych.
- Zmniejszenie ilości gazów spalinowych emitowanych z utleniacza termicznego może prowadzić do powstawania płynnych i/lub stałych odpadów wymagających dalszego

przetwarzania lub usuwania.

- Ciepło z utleniania termicznego może być wykorzystane do wytwarzania pary wodnej i energii elektrycznej, które mają być wykorzystane na miejscu lub poza nim, jeśli dostępne ciepło jest wystarczające do uzasadnienia dodatkowej inwestycji.

Środki mające na celu ograniczenie wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi rodzajami mediów można znaleźć w dokumentach BREF LCP, CWW i REF. Poniższa tabela nie jest wyczerpująca.

Tabela 2.7: Techniki zmniejszania emisji z utleniaczy termicznych

Rodzaj techniki	Środek optymalizacyjny	Zanieczyszczenie
Rodzaj paliwa	Niska zawartość H ₂	NO _x
	Niska zawartość siarki	SO _x
Projekt/Warunki	Niski czas pobytu	PCDD/F
	Szybkie tłumienie	PCDD/F
	> 850°C	PCDD/F
	Mieszanie	VOC
Rodzaj utleniania	Dopalenie katalityczne	PCDD/F, NO _x
	Dopalenie termiczne	VOC
Przyrządy i Kontrola	Monitorowanie nadmiaru O ₂ na wylocie	CO, VOC, PCDD/F
	Monitorowanie	VOC, PCDD/F, itp.
	Kontrola profilu temp.	VOC, NO _x
Palniki	Palniki o niskiej emisji NO _x	NO _x
Oczyszczanie wtórne	Skruber mokry gazu	Siarka, chlorowce
	Adsorber	PCDD/F
	SNCR	NO _x SO _x
Oczyszczanie na	Skruber mokry gazu	HCl, Cl ₂

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Utleniacze termiczne mogą być stosowane w celu zmniejszenia emisji z prawie wszystkich źródeł VOC, w tym z kominów reaktorów, kominów destylacyjnych, operacji związanych z rozpuszczalnikami oraz operacji przeprowadzanych w piecach, suszarniach i piecach do wypalania. Mogą one obsługiwać niewielkie wahania w przepływie i obciążeniu, ale duże wahania mogą wymagać użycia pochodni. Najlepiej sprawdzają się w procesach o umiarkowanym lub wysokim obciążeniu VOC, gdzie odzysk VOC nie jest możliwy. Niskie obciążenie VOC spowoduje wysokie zużycie paliwa pomocniczego.

Możliwość zastosowania palników o niskiej wartości NO_x i RTO może być ograniczona przez ograniczenia konstrukcyjne i/lub eksploatacyjne w istniejących urządzeniach. Zastosowanie SCR do istniejących jednostek może być ograniczone dostępnością przestrzeni. Zastosowanie SNCR do istniejących jednostek może być ograniczone przez czas przebywania potrzebny do przeprowadzenia reakcji.

Aspekty ekonomiczne

- Dopalacze termiczne stanowią istotną część infrastruktury obiektu, wraz z towarzyszącymi im kosztami kapitałowymi i operacyjnymi. Dalsze informacje znajdują się w dokumencie BREF CWW.
- Kotłownie mogą być wykorzystywane do termicznego utleniania VOC, jeśli temperatura i czas przebywania są w odpowiednim zakresie. Może to być atrakcyjna opcja, gdy na tym samym terenie znajduje się odpowiednia kotłownia.

Siły napędowe do wdrożenia

Redukcja emisji VOC do powietrza z tych procesów VOC o umiarkowanych do wysokich obciążeniach VOC, z niewielkimi tylko wahaniami przepływu i obciążenia.

Przykładowe zakłady

Dopalacze termiczne są stosowane w następujących procesach produkcyjnych LVOC: Chlorek etylenu/chlorek winylu, TDI, MDI i FA.

Literatura źródłowa

Więcej informacji na temat tej techniki można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

2.4.3.6 Techniki dotyczące gazów kwaśnych

Techniką rozważaną w tym rozdziale jest absorpcja (płukanie mokrym gazem), a przykłady można znaleźć w kilku przykładowych rozdziałach. Bardziej wyczerpująca lista technik znajduje się w dokumencie BREF CWW. Jeżeli techniki są stosowane tylko w jednym lub dwóch procesach LVOC, ich zastosowanie jest opisane w odpowiednim rozdziale ilustrującym.

2.4.3.6.1 Absorpcja (scrubbing gazu na mokro)

W produkcji LVOC, absorpcja lub płukanie mokrym gazem może być albo:

- technika odzysku składnika chemicznego ze strumienia gazu (np. odzysk HCl); lub
- technika redukcji emisji do powietrza na końcach rur.

Najczęstszym zastosowaniem płuczek mokrych w produkcji LVOC jest usuwanie halogenków wodoru, SO₂, amoniaku, siarkowodoru i niektórych lotnych związków organicznych. Mokre skrubery mogą również usuwać część pyłu (choć nie jest to ich główny cel). Pełny opis mycia na mokro znajduje się w dokumencie BREF CWW. Poniżej znajduje się streszczenie tego opisu i jego zastosowanie do LVOC.

Opis

Absorpcja to masowe przenoszenie rozpuszczalnego składnika strumienia gazów odlotowych do rozpuszczalnika,

który w przypadku scrubbingu na mokro jest wodą lub roztworem wodnym. Scrubbing fizyczny ma miejsce wtedy, gdy składnik rozpuszcza się w rozpuszczalniku, natomiast scrubbing chemiczny, gdy składnik wchodzi w reakcję z substancją chemiczną obecną w rozpuszczalniku. Scrubbing fizyczny może być stosowany zarówno do odzyskiwania materiału, jak i do redukcji, podczas gdy scrubbing chemiczny jest zwykle stosowany tylko do redukcji. W scrubbingu fizykochemicznym reakcja chemiczna jest odwracalna, dzięki czemu składnik gazowy może być odzyskany.

Opis techniczny

Pełny opis procesu scrubbingu na mokro oraz typów dostępnych urządzeń do mycia na mokro znajduje się w dokumencie CWW BREF.

Wydajność redukcyjna skrubców mokrych zależy od czasu przebywania gazu w części absorpcyjnej, rodzaju używanego skrubera, np. wewnętrznych elementów kolumny (upakowanie losowe, upakowanie strukturalne itp.), zastosowanej cieczy płuczającej i stosunku cieczy do gazu. W przypadku recyrkulacji płynu do mycia posadzek ważna może być również szybkość odświeżania płynu oraz ilość dodawanych substancji chemicznych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Odzyskiwanie chemikaliów do wykorzystania/ponownego użycia.
- Zmniejszona emisja do powietrza.

Pierwszym etapem odzyskiwania HCl jest zazwyczaj scrubbing gazem na mokro. HCl jest odzyskiwany ze skrubera i oczyszczany tak, aby mógł być stosowany jako surowiec lub produkt (np. w procesie TDI/MDI (patrz rozdział 10) oraz w procesie Chlorek etylenu/chlorek winylu (patrz rozdział 11)).

Mokre skrubery mogą być często instalowane w pobliżu poszczególnych źródeł emisji.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

- Oczyszczone gazy odlotowe z płuczek będą w pełni nasycone parą wodną.

Rozdział 2

- W przypadku, gdy powstały w wyniku tego procesu płyn ze skrubera jest poddawany obróbce w celu odzyskania zaabsorbowanego składnika lub usuwany w celu usunięcia VOC, proces odzyskiwania może generować emisje do powietrza, które mogą również wymagać ograniczenia.

Dane dotyczące emisji HCl i chloru po płukaniu na mokro zostały zgłoszone dla procesów wykorzystywanych do produkcji:

- TDI/MDI (zob. sekcja 10.4.1);
- Chlorek etylenu/chlorek winylu (zob. sekcja 11.4.1).

Dodatkowe informacje dotyczące wydajności można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

Efekty między ośrodkami

Scrubbing generuje strumień wody procesowej, który będzie wymagał dalszego oczyszczania lub przetwarzania.

Objętości ścieków mogą być minimalizowane poprzez recyrkulację, ale może to zmniejszyć skuteczność scrubbingu. Konieczna będzie recyrkulacja pompowana i wymuszone odpowietrzanie, aby zapobiec gromadzeniu się soli lub innych zanieczyszczeń w roztworze skrubera recyrkulacyjnego.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

- Scrubbing na mokro jest szeroko stosowane w sektorze LVOC.
- Technika ta ma zastosowanie do oczyszczania strumieni gazowych zawierających wysokie stężenia odpowiednich lotnych związków organicznych.
- Zastosowanie absorpcji jest uzależnione od dostępności odpowiedniego rozpuszczalnika, o wysokiej rozpuszczalności gazu, niskiej prężności par i niskiej lepkości.
- Mokre skrubery są zazwyczaj używane do usuwania rozpuszczalnych w wodzie związków organicznych, np. alkoholi, halogenków wodoru lub amoniaku, a ich głównym celem jest odzysk i ponowne użycie tych składników.
- Alkaliczne płuczki są zazwyczaj używane do usuwania kwaśnych gazów, takich jak halogenki wodoru, dwutlenek siarki i siarkowodór.

Aspekty ekonomiczne

Mokre skrubery są stosunkowo niedrogie, a potencjalną korzyścią jest odzyskanie produktu. Dalsze informacje znajdują się w dokumencie BREF CWW.

Siły napędowe do wdrożenia

- Odzyskiwanie surowców ze strumieni gazów odlotowych, np. halogenków wodoru i rozpuszczalnych w wodzie VOC.
- Zwalczanie zanieczyszczeń nieorganicznych.

Przykładowe zakłady

Mokre skrubery stosowane są w celu redukcji emisji do powietrza, np. w następujących procesach LVOC:

- Fosgenacja toluenodiaminy (TDA) do diizocyjanianu toluenu (TDI). W ten sposób powstaje HCl, który jest odzyskiwany poprzez scrubbing na mokro przy użyciu wody.
- Połączone strumienie gazów odlotowych z produkcji EDC i/lub VCM są przetwarzane za pomocą utleniacza termicznego lub spalarni gazów płynnych/odpadowych, a następnie dwustopniowego oczyszczania na mokro. Pierwszy etap wykorzystuje wodę w pochłaniaczu HCl, drugi etap wykorzystuje skrubier żrący.
- Scrubbing na mokro wodą służy do odzyskiwania amoniaku w produkcji etanoloamin.

Literatura źródłowa

Więcej informacji na temat tej techniki można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

2.4.3.7 Techniki dotyczące pyłu

Techniki wymienione poniżej zostały pokrótce opisane w pkt 13.10.1, a ich pełny opis zamieszczono w dokumencie BREF CWW. W stosownych przypadkach techniki te mogą być stosowane w całym sektorze LVOC. Emisja pyłu związana z odkoksowaniem jest opisana w rozdziałach 3 i 11. Emisje pyłu mogą również powstawać podczas okresowej wymiany katalizatorów lub środków adsorpcyjnych, ale zwykle nie są istotne dla procesów LVOC. Techniki są:

- komora osadowa/separator grawitacyjny;
- cyklon;
- precypitator elektrostatyczny;
- skrubler pyłu na mokro;
- filtr workowy (tkaninowy);
- ceramiczny i metalowy filtr;
- filtr przedmuchowy trzeciego stopnia (patrz REF BREF);
- myjka odśrodkowa (scrubbing mokrego pyłu).

2.4.4 Techniki ograniczania emisji do wody

Emisje wody z zakładów produkcyjnych LVOC mogą obejmować niektóre lub wszystkie z poniższych substancji:

- lotne związki organiczne (VOC);
- związków nieorganicznych, np. halogenków wodoru, siarkowodoru, siarczanów/siarczynów, azotanów/azotynów i amoniaku;
- zawieszone ciała stałe;

Zakłady produkcyjne LVOC posiadają zazwyczaj centralną oczyszczalnię ścieków (oczyszczalnię ścieków) odbierającą ścieki ze wszystkich procesów działających w zakładzie. Operatorzy powinni przyjąć zintegrowaną strategię zarządzania ściekami i ich oczyszczania, stosując odpowiednią kombinację technik w oparciu o wymogi specyficzne dla danego miejsca.

Tabela 2.8: Holistyczne podejście do gospodarki ściekowej w zakładach chemicznych

Technika	Opis	Uwagi
Techniki zintegrowane z procesem	Techniki zapobiegania lub ograniczania generowania zanieczyszczeń wody.	W przypadku stosowania w procesach LVOC, jest to objęte zakresem dokumentu BREF LVOC
Odzyskiwanie zanieczyszczeń u źródła	Techniki odzyskiwania zanieczyszczeń przed ich odprowadzeniem do systemu zbierania ścieków.	
Wstępne oczyszczanie ścieków	Techniki ograniczania zanieczyszczeń przed końcowym oczyszczeniem ścieków. Wstępne oczyszczanie można przeprowadzić u źródła lub w połączonych strumieniach.	W przypadku stosowania w procesach LVOC, wchodzi to w zakres dokumentów BREF LVOC lub CWW
Końcowe oczyszczanie ścieków	Końcowe oczyszczanie ścieków, na przykład przez wstępne i podstawowe oczyszczanie, oczyszczanie biologiczne, usuwanie azotu, usuwanie fosforu i/lub ostateczne techniki usuwania substancji stałych przed odprowadzeniem do odbiornika wodnego.	Techniki te zostały opisane w dokumencie BREF CWW i dlatego nie są tutaj powtarzane

Techniki wymienione poniżej są w pełni opisane w dokumencie BREF CWW i w stosownych przypadkach uznaje się, że mają one ogólne zastosowanie w całym sektorze LVOC:

- wybór systemu kontroli ścieków;
- dobór systemu gromadzenia i segregacji ścieków, w tym zbiorników wyrównawczych i zasobnika buforowego;
- podłączenie do centralnej oczyszczalni ścieków poza zakładem chemicznym;
- oczyszczanie beztlenowe;
- biologiczne usuwanie związków siarki/metali ciężkich;
- oczyszczanie aerobowe, np. aerobowy proces biologicznie aktywowanego osadu;
- usuwanie azotu poprzez nityfikację biologiczną/denitryfikację;
- usuwanie fosforu poprzez oczyszczanie biologiczne;
- usuwanie fosforu przez wytrącanie chemiczne;
- stawy retencyjne;
- filtry piaskowe;
- gromadzenie i uzdatnianie wody deszczowej i przeciwpożarowej;
- zbieranie i przetwarzanie niezamierzonych uwolnień operacyjnych (wycieków).

2.4.4.1 Minimalizacja zużycia wody

Techniki zmniejszające zużycie wody są korzystne nie tylko pod względem zmniejszenia zużycia, ale również zmniejszenia ładunku zanieczyszczeń wysyłanych do oczyszczalni oraz poprawy wydajności oczyszczania wstępnego. Chociaż stężenie zanieczyszczeń może w pierwszej kolejności wzrosnąć, może to otworzyć możliwości odzyskiwania materiałów. Ogólnie rzecz biorąc, minimalizacja zużycia wody doprowadzi do zmniejszenia ilości ścieków, a tym samym do zmniejszenia wymaganej wielkości oczyszczalni ścieków.

2.4.4.2 Zintegrowane z procesem techniki prewencyjne

Techniki wymienione poniżej zapobiegają ładunkom zanieczyszczeń u źródła lub ograniczą je i są w pełni opisane w dokumencie BREF dotyczącym CWW oraz, w stosownych przypadkach, uważane są za ogólnie obowiązujące w całym sektorze LVOC:

- stosowanie wymienników ciepła zamiast otwartych wież chłodniczych;
- przeciwprądowe mycie produktów;
- ekstrakcja przeciwprądowa;
- reaktywna ekstrakcja;
- odzyskiwanie substancji z łogów macierzystych i retencja substancji;
- użycie materiałów o wysokiej czystości.

2.4.4.3 Segregacja źródeł ścieków

Opis

Segregacja źródeł ścieków.

Opis techniczny

W przypadku niektórych strumieni ścieków skuteczniejsze będzie utrzymanie segregacji strumieni w dedykowanym i zamkniętym systemie, tak aby można było zastosować konkretne oczyszczanie wstępne.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Isolacja związków, które są toksyczne lub trudne do przetworzenia, co umożliwia zastosowanie do tych strumieni określonych technik odzysku lub oczyszczania wstępnego.

Segregacja bardziej skoncentrowanych strumieni ścieków w celu ułatwienia odzyskiwania materiałów.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Brak.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Nie podano informacji.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Ścieki z zakładów produkujących substancje aromatyczne są segregowane z innych źródeł ścieków w celu ułatwienia usuwania i odzyskiwania surowców lub produktów.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

2.4.4.4 Separacja faz ciekłych

Opis

Zoptymalizowana separacja faz ciekłych.

Opis techniczny

Oddzielenie faz organicznej i wodnej przy odpowiednim projekcie i działaniu (np. wystarczający czas przebywania, wykrywanie i kontrola granic faz), aby zapobiec porwaniu nierozpuszczonego materiału organicznego.

Faza organiczna jest odzyskiwana w celu ponownego wykorzystania lub przetwarzania.

Faza wodna jest ponownie wykorzystywana (w razie potrzeby po oczyszczeniu) lub odprowadzana jako ścieki do dalszego oczyszczania.

Zob. również dokument BREF dotyczący CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja ładunku organicznego odprowadzanego do oczyszczalni ścieków.
- Zmniejszona emisja do wody.
- Zmniejszone zużycie materiału organicznego (w przypadku ponownego wykorzystania).
- Zmniejszone zużycie wody (w przypadku ponownego użycia).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Brak.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Nie stosuje się bezpośrednio do emulsji, które muszą być najpierw zniszczone.

Aspekty ekonomiczne

Bilans ekonomiczny będzie zależał od korzyści płynących z ponownego wykorzystania materiału organicznego.

Koszty separacji faz są stosunkowo niskie i na ogół bardziej opłacalne jest zapobieganie emisji zanieczyszczeń organicznych poprzez optymalizację separacji faz niż zwiększanie wydajności oczyszczania ścieków.

Siły napędowe do wdrożenia

- Ochrona środowiska.
- Korzyści ekonomiczne wynikające z ożywienia gospodarczego.

Przykładowe zakłady

Oddzielenie fazy wodnej i organicznej jest szeroko stosowane w sektorze VOCZ, np. po reakcjach fazy mieszanej w celu odzyskania produktu (np. produkcja DNT, rozdział 10), po przemyśleniu produktu organicznego (np. produkcja DNT, rozdział 10), po kondensacji (np. produkcja fenolu, rozdział 8), po ekstrakcji (np. produkcja fenolu, rozdział 8; produkcja DNT, rozdział 10; produkcja nadtlenu wodoru, rozdział 12). Jest on również stosowany na przykład w zakładach związków aromatycznych (rozdział 4) i styrenowych (rozdział 5).

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

2.4.4.5 Techniki wstępnego oczyszczania ścieków

W zależności od składu, ścieki z zakładów wytwarzających LVOC mogą wymagać (i często wymagają) wstępnego oczyszczenia, np. w celu zapobieżenia emisji związków lotnych, usunięcia metali ciężkich lub związków organicznych, które nie ulegają biodegradacji, lub w celu ochrony ostatecznego oczyszczania biologicznego.

Techniki wymienione poniżej są w pełni opisane w dokumencie BREF CWW i w stosownych przypadkach uznaje się, że mają one ogólne zastosowanie w całym sektorze LVOC:

- adsorpcja;
- utlenianie chemiczne;
- hydroliza chemiczna;
- strącanie chemiczne;
- utlenianie chemiczne
- redukcja chemiczna;
- koagulacja i flokulacja;
- krystalizacja;
- destylacja/rektyfikacja;
- elektrokoagulacja;
- elektrodializa;
- elektroliza;
- parowanie;
- ekstrakcja;
- filtracja;
- flotacja;
- oddzielanie piasku od ciał stałych;
- hydrocyklon;
- wymiana jonowa;
- mikrofiltracja i ultrafiltracja;
- nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO);
- separacja olejowo-wodna;
- pertracja;
- perwaporacja;
- sedymentacja ciał stałych;
- odpędzanie;
- spalanie ścieków;
- utlenianie mokrego powietrza.

Techniki, które zostały zidentyfikowane jako istotne dla poszczególnych procesów ilustracyjnych, są podane w poniższej tabeli.

Technika	Opis	Rozdział(y)
Adsorpcja	Metoda rozdzielania, w której związki (tj. zanieczyszczenia) w cieczy (tj. ściekach) są zatrzymywane na stałej powierzchni (zazwyczaj węgiel aktywny).	12
Utlenianie chemiczne	Związki organiczne są utleniane za pomocą ozonu lub nadtlenku wodoru, opcjonalnie wspomagane przez katalizatory lub promieniowanie UV, w celu przekształcenia ich w związki mniej szkodliwe i łatwiej ulegające biodegradacji.	3 10.
Koagulacja i flokulacja	Koagulacja i flokulacja są stosowane do oddzielania zawieszonych substancji stałych od ścieków i często są przeprowadzane w kolejnych etapach. Koagulację prowadzi się dodając koagulanty o ładunkach przeciwnych niż w zawieszinach. Flokulację przeprowadza się przez dodanie polimerów, tak aby zderzenia cząstek mikroflokulacji powodowały ich łączenie w celu wytworzenia większych kłaczków.	11
Destylacja	Destylacja jest techniką oddzielania związków o różnych punktach wrzenia poprzez częściowe odparowanie i ponowne skondensowanie. Destylacja ścieków polega na usunięciu ze ścieków zanieczyszczeń o niskiej temperaturze wrzenia poprzez przeniesienie ich do fazy parowej. Destylacja przeprowadzana jest w kolumnach, wyposażonych w płyty lub materiał uszczelniający oraz za skraplaczem.	7 10.
Ekstrakcja	Rozpuszczone zanieczyszczenia są przenoszone z fazy ściekowej do rozpuszczalnika organicznego, np. w kolumnach przeciwwądowych lub systemach mieszalników-odstojników. Po oddzieleniu faz rozpuszczalnik jest oczyszczany, np. przez destylację, i zwracany do ekstrakcji. Ekstrakt z zanieczyszczeniami jest usuwany lub zwracany do procesu. Straty rozpuszczalnika w ściekach są kontrolowane za pomocą odpowiedniego dalszego uzdatniania (np. odpędzania).	8 12.
Odparowanie	Wykorzystanie destylacji (zob. powyżej) do zagęszczania wodnych roztworów substancji wysokowrzących w celu dalszego wykorzystania, przetwarzania lub usuwania (np. spalanie ścieków) poprzez przeniesienie wody do fazy parowej. Zazwyczaj wykonywane w urządzeniach wielostopniowych z rosnącym podciśnieniem, w celu zmniejszenia zapotrzebowania na energię. Para wodna jest skondensowana, przeznaczona do ponownego wykorzystania lub odprowadzenia jako ścieki.	7 10.
Przeszkoda	Separacja substancji stałych z nośnika ścieków poprzez przepuszczenie ich przez porowate medium. Obejmuje ona różne rodzaje technik, np. filtrację piaskową, mikrofiltrację i ultrafiltrację.	11
Hydrolyza	Reakcja chemiczna, w której związki organiczne lub nieorganiczne reagują z wodą, zazwyczaj w celu przekształcenia związków nieulegających biodegradacji w związki nieulegające biodegradacji lub toksyczne w związki nietoksyczne. Aby umożliwić lub wzmocnić reakcję, hydroлизę przeprowadza się w podwyższonej temperaturze i być może pod ciśnieniem (termoliza) lub z dodatkiem silnych zasad, kwasów lub przy użyciu katalizatora.	5 8.
Precypitacja	Konwersja rozpuszczonych zanieczyszczeń (np. jonów metali) na związki nierozpuszczalne w wyniku reakcji z dodanymi substancjami strącającymi. Wytworzone stałe osady są następnie oddzielane przez sedymentację, flotację lub filtrację.	11
Sedymentacja	Oddzielanie zawieszonych cząstek i zawieszonego materiału przez osadzanie grawitacyjne.	11
Odpędzanie	Związki lotne są usuwane z fazy wodnej przez fazę gazową (np. para wodna, azot lub powietrze), która przechodzi przez ciecz, a następnie są odzyskiwane (np. przez kondensację) w celu dalszego wykorzystania lub usunięcia. Wydajność usuwania może być zwiększona poprzez zwiększenie temperatury lub zmniejszenie ciśnienia.	3, 4, 5, 6, 10, 11
Spalanie ścieków	Utlenianie zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych za pomocą powietrza i jednoczesne odparowywanie wody pod normalnym ciśnieniem i w temperaturze od 730 °C do 1 200 °C. Spalanie ścieków jest zazwyczaj samowystarczalne przy poziomie ChZT większym niż 50 g/l. W przypadku małych obciążeń organicznych konieczne jest zastosowanie paliwa pomocniczego/pomocniczego.	12

2.4.4.6 Monitorowanie emisji do wody

Monitorowanie strumieni ścieków zostało opisane w dokumencie BREF dotyczącym CWW. Gromadzenie danych wykazało, że w większości jednostek monitorowane są kluczowe parametry procesowe, które są istotne dla pracy dalszego oczyszczania ścieków, w tym przepływ i pH. Dodatkowe monitorowanie strumieni ścieków powinno być stosowane w następujących okolicznościach:

- Gdy technika jest stosowana do odzysku lub ponownego wykorzystania materiału ze strumienia ścieków; lub gdy stosuje się technikę oczyszczania zanieczyszczeń u źródła lub specjalną oczyszczanie wstępne przed wprowadzeniem ścieków do wspólnego systemu kanalizacji. Następnie należy przeprowadzić monitorowanie tego strumienia odpadów w celu zoptymalizowania wydajności tej techniki.
- W przypadku tych zanieczyszczeń, które mogą być obecne i nie są ograniczane przez centralny system oczyszczania ścieków, np. PCDD/F i/lub adsorbowalne chlorowce organicznie związane (AOX), i których obecność może zaszkodzić procesowi na dalszym etapie. Następnie należy przeprowadzić monitorowanie tego strumienia odpadów w celu ochrony obiektów na dalszym etapie.
- W przypadku tych zanieczyszczeń, które prawdopodobnie będą obecne w końcowym zrzucie ścieków i nie zostały szczegółowo omówione w dokumencie BREF dotyczącym CWW.

Powyższe punkty punktowe powinny być stosowane przy inwentaryzacji strumieni ścieków. Częstotliwość monitorowania jest uwzględniona w dokumencie BREF dotyczącym CWW. Ocena toksyczności ostatecznych ścieków i możliwość zastosowania całej oceny ścieków są w pełni opisane w dokumencie BREF dotyczącym CWW i nie są tu powtarzane.

2.4.5 Techniki zmniejszania zużycia surowców

2.4.5.1 Optymalizacja procesów

Istnieje szereg środków optymalizujących proces (projektowych i operacyjnych), które mogą prowadzić do zmniejszenia emisji i odpadów z procesu, a tym samym do zmniejszenia obciążenia systemów odzysku i przetwarzania za sekcją reakcji. Obejmują one następujące elementy:

- Chemia procesu/trasa procesu: zastosowanie technik intensyfikacji procesu w celu wybrania procesu, który maksymalizuje całkowite przekształcenie surowców w pożądany produkt i minimalizuje użycie rozpuszczalników, katalizatorów i energii, ponieważ jest to proces o najniższym ogólnym wpływie na środowisko.
- Projektowanie procesów, w tym stosowanie branżowych kodeksów postępowania.
- Kontrola procesu, w tym skomputeryzowana kontrola procesu.
- Konstrukcja i działanie systemu destylacyjnego: techniki, które zapobiegają pracy w wysokiej temperaturze i ograniczają zatrzymywanie się cieczy, zminimalizują powstawanie pozostałości/oligomerów w systemach destylacyjnych:
 - Upakowanie strukturalne, a nie tacki, zmniejszy spadek ciśnienia, co obniży temperaturę procesu.
 - Praca w próżni, a nie w atmosferze, spowoduje obniżenie temperatury procesu. Uwaga: obniżenie temperatury procesowej oznacza, że temperatura robocza skraplaczy zostanie obniżona i może być wymagana dodatkowa energia do zapewnienia wydajności wody chłodzącej lub czynnika chłodniczego.
 - Dodanie inhibitorów.

2.4.5.2 Wybór i optymalizacja katalizatora

2.4.5.2.1 Wybór katalizatora

Prawidłowa selekcja katalizatorów zwiększy efektywność wykorzystania zasobów poprzez zmniejszenie produkcji produktów ubocznych i odpadów oraz wydłużenie okresu eksploatacji katalizatora, co doprowadzi do zmniejszenia ilości zużytych odpadów katalizatorów przeznaczonych do regeneracji lub przetwarzania oraz do zmniejszenia emisji do powietrza. Jest to ważne w wielu procesach opisanych w rozdziałach ilustracyjnych, np. w przypadku reakcji uwodornienia lub produkcji etylobenzenu, styrenu, niektórych związków aromatycznych, tlenku etylenu lub formaldehydu.

Wybór katalizatora powinien uwzględniać następujące czynniki:

- aktywność katalizatora;
- selektywność katalizatora, (w celu wyeliminowania lub ograniczenia powstawania produktów ubocznych);
- okres eksploatacji katalizatora (podatność na trucizny katalityczne);
- stosowanie mniej toksycznych metali (stosowanie katalizatorów z metali szlachetnych, takich jak srebro i platyna, zamiast katalizatorów z metali ciężkich, w celu wyeliminowania lub zmniejszenia emisji lub odpadów zanieczyszczonych metalami ciężkimi).

Przykładem doboru katalizatorów jest zastosowanie katalizatorów zeolitowych zamiast trójchlorku glinu do produkcji etylobenzenu (zob. rozdział 5). Stosowanie zeolitów zapobiegnie emisji związków organicznych i gazów kwaśnych do powietrza lub ograniczy ich emisję, wytwarzanie ścieków oraz ilość odpadów wysyłanych do przetwarzania.

2.4.5.2.2 Ochrona katalizatora

Opis

Środki podjęte przed katalizatorem w celu zmniejszenia zanieczyszczeń w surowcu, które spowodują degradację katalizatora.

Środki te przyczynią się do zmniejszenia produkcji zużytych odpadów katalitycznych przeznaczonych do regeneracji lub przetwarzania.

Opis techniczny

Techniki ochrony katalizatorów i zapobiegania ich degradacji obejmują:

- fizyczne oczyszczanie surowca w celu zmniejszenia zanieczyszczeń, np. dekantery i filtry do usuwania wody, gum i zawiesin;
- oczyszczanie chemiczne surowca w celu zredukowania zanieczyszczeń takich jak: karbony, chlorki, woda, siarka i związki siarki, na przykład poprzez zainstalowanie złoża ochronnego zawierającego adsorbent chemiczny przed katalizatorem;
- dobór bezkorozyjnych materiałów konstrukcyjnych oraz zastosowanie oczyszczania antykorozyjnego przed reaktorem w celu uniknięcia produktów korozji działających jak ‘catalyst’ do reakcji polimeryzacji w reaktorze;
- niższe temperatury pracy, aby uniknąć tworzenia się oligomerów lub gumy.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Minimalizacja wytwarzania zużytych odpadów katalitycznych.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Redukcja kosztów regeneracji/wymiany katalizatorów oraz skrócenie czasu przestoju instalacji niezbędnego do wymiany katalizatora.

Sily napędowe do wdrożenia

Poprawa ekonomiki zakładu, zmniejszenie zużycia zasobów i zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów.

Przykładowe zakłady

Zakłady produkcji formaldehydu wykorzystujące proces srebra są zbudowane z wykorzystaniem stopów, które nie powodują zatrucia metalicznego katalizatora srebra.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

2.4.5.2.3 Optymalizacja procesów

Kontrola warunków pracy reaktora (np. przepływu, temperatury, ciśnienia), w celu osiągnięcia optymalnej równowagi między wydajnością konwersji a żywotnością katalizatora. Celem jest zminimalizowanie termicznej i mechanicznej degradacji katalizatora.

2.4.5.2.4 Monitorowanie działania katalizatora

Monitorowanie wydajności konwersji w celu wykrycia początku rozkładu katalizatora przy użyciu odpowiednich parametrów (np. ciepło reakcji i tworzenie się CO₂ w przypadku reakcji częściowego utleniania).

2.4.5.3 Stosowanie związków rtęciowych

Istnieje tylko kilka ścieżek produkcji LVOCW, które wiążą się z wykorzystaniem katalizatorów lub amalgamatów na bazie rtęci, w szczególności następujące:

- Produkcja monomeru chlorku winylu (VCM): Chlorek rtęci (HgCl₂) na nośniku węglowym jest stosowany jako katalizator do produkcji VCM z acetyleny. Ten sposób produkcji jest stosowany głównie w Chinach i Rosji. W 2016 roku tylko jeden zakład w UE korzystał z tej drogi produkcji (Fortischem w Novaky na Słowacji), podczas gdy wszystkie pozostałe instalacje w UE produkują VCM z etylenu przy użyciu bezrtęciowych systemów katalizatorów.
- Produkcja aldehydu octowego: Siarczan rtęci (HgSO₄) może być stosowany do katalizowania produkcji aldehydu octowego, ale ten sposób produkcji nie jest już stosowany w UE ani w USA i dostępnych jest kilka alternatywnych sposobów produkcji. W latach 50. i 60. ubiegłego wieku emisja metylortęci z produkcji aldehydu octowego spowodowała „chorobę Minamata” w zatoce Minamata w Japonii.
- Alkoholany (np. metylan sodu): Alkoholany mogą być produkowane z amalgamatu sodu lub potasu i alkoholu. W 2016 roku dwie instalacje w UE korzystały z tej drogi technologicznej (Evonik w Lülldorfie i BASF w Ludwigshafen, obie w Niemczech). Dostępne są wolne od rtęci szlaki produkcyjne, np. poprzez bezpośrednią reakcję alkoholu z metalem alkalicznym (np. stosowany przez EnviroCat w La Rochelle, Francja) lub poprzez reakcję alkoholu z sodą kaustyczną, po której następuje destylacja azeotropowa (np. stosowany przez Evonik w Mobile, Alabama, USA i w Puerto General San Martin, Argentyna).
- Metylan sodu stosowany jest do produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME, tj. biodiesla) (zob. miniaturki opisów).

Zastosowanie katalizatorów rtęciowych do produkcji polimerów poliuretanowych nie jest objęte zakresem niniejszego dokumentu.

W 2013 r. podpisano konwencję z Minamaty w sprawie rtęci, która zawiera postanowienia dotyczące wyżej wymienionych szlaków technologicznych opartych na rtęci, w tym następujące [\[96, UNEP 2013 \]](#), [\[97, COM 2016 \]](#).

- Produkcja VCM: zmniejszenie zużycia rtęci w przeliczeniu na jednostkę produkcji o 50 % do 2020 r. w porównaniu ze zużyciem w 2010 r.; podjęcie działań w celu ograniczenia emisji i uwolnień;
- produkcja aldehydu octowego: stopniowe wycofanie tej drogi produkcji do 2018 r., z wyjątkiem przypadków, w których strona konwencji zarejestruje wyłączenie;
- produkcja metylanu lub etylanu sodu lub potasu: ograniczenie stosowania rtęci w celu jak najszybszego zaprzestania jej stosowania i w ciągu 10 lat od wejścia w życie konwencji; ograniczenie emisji i uwolnień w przeliczeniu na jednostkę produkcji o 50 % do 2020 r. w porównaniu z 2010 r.

W maju 2017 r. opublikowano rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2017/852 z dnia 17 maja 2017 r. w sprawie rtęci, uchylające rozporządzenie (WE) nr 1102/2008, w celu transpozycji konwencji z Minamaty do prawodawstwa UE.

W odniesieniu do produkcji VCM i aldehydu octowego rozporządzenie zakazuje stosowania katalizatorów na bazie rtęci odpowiednio od dnia 1 stycznia 2022 r. i 1 stycznia 2018 r. W odniesieniu do produkcji metylanu lub etylanu sodu lub potasu rozporządzenie zakazuje stosowania elektrod rtęciowych od dnia 1 stycznia 2028 r. Ponadto bezpośrednio i pośrednio uwolnienia rtęci i jej związków do powietrza, wody i gleby w przeliczeniu na tonę wyprodukowanych substancji muszą zostać ograniczone o 50 % do 2020 r. w porównaniu z 2010 r. Ponadto w dniu wejścia w życie rozporządzenia nie zwiększa się zdolności produkcyjnej instalacji wykorzystujących rtęć i związki rtęci do produkcji metylanu lub etylanu sodu lub potasu, które były eksploatowane przed tą datą, oraz nie zezwala się na tworzenie nowych instalacji. Stosowanie elektrod rtęciowych do produkcji innych chemikaliów (np. tionitów) jest zakazane od dnia 1 stycznia 2022 r. (z wyjątkiem produkcji chloro-alkalicznych, która jest zakazana od dnia 11 grudnia 2017 r.). Rozporządzenie weszło w życie w dniu 13 czerwca 2017 r. [\[204, COM 2017 \]](#).

W dniu 18 maja 2017 r. Komisja Europejska i siedem państw członkowskich złożyło w siedzibie ONZ w Nowym Jorku swoje dokumenty ratyfikacyjne konwencji z Minamaty o rtęci, co spowodowało wejście w życie konwencji, ponieważ przekroczony został próg 50 ratyfikacji.

2.4.5.4 Składowanie i załadunek

Techniki ogólnie uważane za posiadające potencjał w zakresie osiągnięcia wysokiego poziomu ochrony środowiska w sektorze LVOC w odniesieniu do składowania, przekazywania i obchodzenia się z cieciami i ciałami stałymi są opisane w dokumencie BREF EFS.

2.4.6 Techniki zmniejszania zużycia energii

2.4.6.1 Ogólne techniki w zakresie efektywności energetycznej

Efektywne wykorzystanie energii jest jednym z głównych czynników kosztowych dla sektora LVOC. Wykorzystanie paliw kopalnych do wytwarzania energii jest również jednym z kluczowych czynników wpływających na zrównoważony rozwój sektora. Większość zakładów produkcyjnych LVOC generuje znaczną część własnego zapotrzebowania na ciepło i energię elektryczną. Jednakże spalanie paliw kopalnych w celu zapewnienia energii cieplnej i elektrycznej w zakładach LVOC nie jest objęte zakresem niniejszego dokumentu i jest objęte dokumentem BREF LCP i dokumentem BREF REF.

Zarządzanie energią w zakładach produkcyjnych LVOC należy rozpatrywać na poziomie całego zakładu. Techniki minimalizacji zużycia energii są określone w dokumentach BREF CWW i REF i dlatego nie są tutaj powtarzane. Ponadto należy również odnieść się do dokumentu BREF ENE, horyzontalnego dokumentu BREF, który zawiera bardziej ogólne wytyczne dotyczące efektywności energetycznej.

Większość z tych technik ma zastosowanie jedynie w przypadku nowych zakładów lub większych modernizacji istniejących zakładów. Techniki zarządzania energią dla LVOC obejmują następujące elementy:

- Wykorzystanie skojarzonego wytwarzania ciepła i energii elektrycznej (CHP): Koprodukcja energii elektrycznej i pary do wykorzystania w tym procesie.
- Zastosowanie turbiny gazowej o cyklu kombinowanym: Technika wytwarzania energii elektrycznej z wyższą sprawnością niż w przypadku konwencjonalnych kotłów parowych.
- Integracja cieplna: Grupa technik mających na celu maksymalne wykorzystanie nadmiaru ciepła z procesu lub procesów w innych częściach procesu lub procesów, w których wymagane jest wprowadzenie ciepła.
- Zastosowanie technologii szczypiec: Ustrukturyzowana metodologia projektowania w celu optymalizacji ogólnego poziomu integracji ciepła, który może być osiągnięty na całym terenie zakładu.
- Destylacja połączona z destylacją energetyczną: Jeżeli destylacja jest przeprowadzana w dwóch etapach (dwie kolumny), przepływy energii w obu kolumnach mogą być połączone. Para z górnej części pierwszej kolumny jest podawana do wymiennika ciepła u podstawy drugiej kolumny. Zużycie pary wodnej jest zredukowane o około 50 %.
- Odzyskiwanie energii ze strumieni gazów odlotowych.
- Odzyskiwanie egzotermicznego ciepła reakcji poprzez wytwarzanie pary niskociśnieniowej.
- Wykorzystanie urządzeń do odzyskiwania energii, takich jak kocioł na ciepło odpadowe, do ogrzewania pomieszczeń lub ogrzewania lokalnego.
- Optymalizacja procesów z wykorzystaniem technik kontroli i konserwacji.
- Zarządzanie i redukcja zużycia pary.
- Benchmarking energetyczny.

2.4.6.2 Techniki poprawy efektywności energetycznej w LVOC

Poprawa efektywności energetycznej przynosi korzyści ekonomiczne w postaci zmniejszenia kosztów energii oraz korzyści dla środowiska naturalnego wynikające z ograniczenia emisji ciepła i dwutlenku węgla.

W przypadku gdy celem obiektu spalania energetycznego jest bezpośrednio ogrzewanie w procesie chemicznym, wchodzi to w zakres dokumentu BREF LVOC. Przykłady tego można znaleźć w rozdziałach 3 i 11, które opisują działanie urządzeń do krakingu termicznych.

Poza integracją energetyczną w skali całego kraju, integracja energetyczna może być zastosowana również do poszczególnych procesów. Kilka przykładów można znaleźć w niektórych z rozdziałów ilustrujących ten dokument.

Chociaż mniej oczywiste niż emisje do powietrza i wody, „ciepło” definiuje się jako zanieczyszczenie na mocy art. 3 dyrektywy IED. Istnienie znacznego wydzielania ciepła może wskazywać na proces, który ma niską efektywność energetyczną. Techniki minimalizacji wydzielania ciepła z przemysłu LVOC są bardzo zależne od lokalnych uwarunkowań danego procesu. Ogólnie rzecz biorąc, nowe zakłady zapewniają lepsze możliwości oszczędzania energii niż zakłady już istniejące.

Techniki „twarde” mogłyby obejmować instalację nowych technologii, adaptację procesów, wymianę ciepła oraz izolację cieplną zbiorników i rurociągów.

Konwencjonalne elektrownie wolnostojące cechuje ogólna efektywność energetyczna wynosząca jedynie 35-40 %, ale integracja energetyczna i cieplna w dużych zintegrowanych zakładach chemicznych może przynieść ogólną efektywność energetyczną wynoszącą 70-90 %. Procesy LVOC mogą również stwarzać możliwości poprawy wydajności poprzez rozważenie integracji energetycznej poza granicami zakładu (np. transfer ciepła do innych zakładów - tj. „ekologia przemysłowa”, ciepłownictwo komunalne, eksport CO₂).

Ważną rolę odgrywają również techniki „miękkie” oparte na systemach zarządzania środowiskiem. Może to obejmować pełne przypisanie kosztów energii do każdego procesu, wewnętrzną sprawozdawczość w zakresie zużycia energii/efektywności, benchmarking zewnętrzny oraz audyty energetyczne. Takie audyty energetyczne powinny stanowić integralną część zatwierdzania wszelkich istotnych zmian w procesie.

Ze względów technicznych lub ekonomicznych wykorzystanie najniższych poziomów energii, które pochodzą z danego procesu, może być niewykonalne. Energia ta jest następnie przekazywana do otoczenia, np. przez systemy chłodzenia powietrzem i/lub wodą.

Pewna liczba gazów odlotowych LVOC, pozostałości płynnych i stałych pozostałości z procesów technologicznych będzie zawierać produkty, które mają wyższą wartość, gdy są wykorzystywane do odzyskiwania energii jako substytut paliwa, a nie do ich izolowania i oczyszczania w celu sprzedaży lub ponownego wykorzystania.

2.4.6.2.1 Odzyskiwanie energii ze strumieni gazów odlotowych

W niektórych przypadkach wartość ekonomiczna odzyskiwania ich jako paliwa może być niska lub złożona, ponieważ strumienie znajdują się pod niższym ciśnieniem niż zbiornik paliwa w danym miejscu. Najlepszą praktyką w takich przypadkach jest ponowne sprężanie tych strumieni w celu odzyskania wartości opałowej, np. w kotle parowym. Spowoduje to zmniejszenie zużycia paliwa i obniżenie ogólnej emisji zanieczyszczeń do powietrza. Możliwość zastosowania może być ograniczona obecnością zanieczyszczeń, które polimeryzują i blokują sprężarki, lub względami bezpieczeństwa.

Rekompresja gazu w celu odzyskania energii

Przykład można znaleźć w rozdziale 4 na temat związków aromatycznych. Niektóre urządzenia mogą być zaprojektowane do pracy w podciśnieniu lub przy niskim ciśnieniu.

W tym przypadku górne otwory wentylacyjne mają niższe ciśnienie niż kolektor odpowietrzający lub kolektor gazu opałowego; gaz odpowietrzający może być ponownie sprężony i wysłany do sieci gazu opałowego, pieca lub pochodni (najmniej korzystna opcja). Niskociśnieniowe gazy z separatorów niskociśnieniowych lub z kolumn odpędowych muszą być również odzyskiwane i są one zazwyczaj stosowane jako gazy opałowe.

2.4.6.2.2 Odzyskiwanie energii z pozostałości płynnych i stałych

Przed odzyskaniem energii z pozostałości płynnych i stałych poprzez wykorzystanie ich jako paliw, pierwszym priorytetem powinna być optymalizacja warunków procesu, aby zmaksymalizować wydajność produktu i zminimalizować produkcję pozostałości płynnych i stałych. Drugą opcją do rozważenia jest odzyskiwanie i ponowne użycie substancji bezpośrednio w procesie lub pośrednio w innych procesach, które mogą znajdować się na miejscu lub poza nim. Możliwość wykorzystania pozostałości jako produktów ubocznych będzie różna w różnych zakładach, ponieważ zależy ona od obecności innych procesów w tym samym miejscu lub w jego pobliżu.

Jednakże w niektórych przypadkach pozostałości będą miały wyższą wartość jako substytut paliwa niż w przypadku ich wyizolowania i oczyszczenia w celu ponownego wykorzystania. Aby można było stosować pozostałości płynne i/lub stałe jako paliwa niekonwencjonalne, będą one musiały mieć odpowiednią jakość. W przeciwnym razie pozostałość musi zostać uznana za odpad, a jej spalanie zostanie sklasyfikowane jako (współ-)spalanie odpadów. Specyfikacje jakościowe dla paliw niekonwencjonalnych nie są objęte zakresem dokumentu BREF LVOC.

2.4.7 Techniki zmniejszania zużycia wody

Rozważane są dwie techniki:

- bezwodne wytwarzanie próżni;
- ponowne użycie wody.

Dalsze techniki zmniejszania zużycia wody są rozważane w odpowiednich rozdziałach ilustrujących.

2.4.7.1 Bezwodne wytwarzanie próżni

Opis

Bezwodne wytwarzanie próżni.

Opis techniczny

Bezwodne wytwarzanie podciśnienia można osiągnąć poprzez zastosowanie mechanicznych systemów pompowych w obiegu zamkniętym, odprowadzających tylko niewielką ilość wody jako wydmuchiwanie (np. pompy próżniowe z zamkniętym pierścieniem cieczowym) lub za pomocą pomp pracujących na sucho. W niektórych przypadkach bezodpadowe wytwarzanie próżni można osiągnąć na przykład poprzez zastosowanie pomp próżniowych z pierścieniem cieczowym z użyciem rozpuszczalników jako medium pierścieniowego lub wykorzystanie produktu jako cieczy barierowej w mechanicznej pompie próżniowej, lub poprzez zastosowanie strumienia gazu z procesu produkcyjnego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszenie zużycia wody, zmniejszenie ilości ścieków oraz możliwość odzysku/ ponownego wykorzystania materiałów z podłoża pierścieniowego.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Zrzut ścieków stanowi mniej niż 5 % zrzutu z systemów jednoprzeciściowych.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta jest ogólnie stosowana, gdy sprzęt jest nowy lub wymieniany. Nie ma on zastosowania w przypadku dużych przepływów lub gdy gazy zawierają cząstki stałe, znaczne ilości skondensowanej cieczy lub substancji żrących.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Zakłady związków aromatycznych.

Literatura źródłowa

[198, UBA DE 2009].

2.4.7.2 Ponowne wykorzystanie wody

Opis

Ponowne wykorzystanie wody.

Opis techniczny

Ponowne wykorzystanie wody z mycia, płukania i czyszczenia urządzeń w procesie produkcyjnym. Przy dalszym oczyszczaniu niektórych strumieni ścieków, mogą one być wykorzystywane jako woda zasilająca kocioł, wypierając inne źródła wody, a tym samym zmniejszając jej zużycie.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszenie zużycia wody, zmniejszenie ilości ścieków oraz możliwość odzysku/ ponownego użycia materiałów z wody do mycia.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta jest generalnie stosowana w przypadku nowych jednostek, pod warunkiem, że ścieki mogą być oczyszczane w stopniu wystarczającym do osiągnięcia wymaganej jakości. W przypadku istniejących jednostek zastosowanie może być ograniczone dostępnością urządzeń do gromadzenia, buforowania i/lub magazynowania ścieków.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siłły napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Zakłady związków aromatycznych.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

2.4.8 Techniki mające na celu zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów

Zakłady produkcyjne LVOC mają potencjał do wytwarzania szerokiej gamy odpadów, z których wiele jest klasyfikowanych jako niebezpieczne, np. rozpuszczalniki (chlorowcowane, niechlorowcowane), ciecze organiczne, woda płuczająca, osady z oczyszczania ścieków, roztwór soli, pozostałości z kolumn destylacyjnych, smoły, woski, osady, goły, zużyte katalizatory i produkty niespecyficzne.

Zasadniczo należy stosować następującą hierarchię środków:

- zapobieganie;
- przygotowanie do ponownego użycia;
- recykling;
- odzyskiwanie energii;
- utylizacja.

Pozostałości z procesów LVOC mogą być produktami ubocznymi lub odpadami. Produkty uboczne o pewnej wartości ekonomicznej mogą być wytwarzane w wyniku przebiegu procesu i choć nie są one wytwarzane celowo, stanowią integralną część procesu produkcyjnego i często mogą być wykorzystywane bezpośrednio jako surowce w innych procesach LVOC.

Jednakże w przypadku gdy dalsze wykorzystanie płynnych i stałych produktów ubocznych nie jest pewne, mogą one zostać uznane za odpady.

Techniki mające na celu maksymalizację konwersji surowców w produkty, produkty uboczne i produkty uboczne zasadniczo mieszczą się w części hierarchii odpadów dotyczącej zapobiegania powstawaniu odpadów. Jako takie, jest to ściśle związane z efektywnym wykorzystaniem zasobów.

Techniki ponownego użycia, recyklingu lub odzyskiwania pozostałości obejmują:

- ponowne użycie: regeneracja mediów adsorpcyjnych i katalizatorów;
- recykling: zużytych katalizatorów;
- odzyskiwanie: wysyłanie płynnych lub stałych pozostałości z procesu chemicznego do spalania jako paliwo w obiekcie spalania energetycznego w celu odzyskania ich wartości opałowej.

Dokument referencyjny CWW opisuje techniki ponownego wykorzystania/recyklingu zużytych pojemników/beczek oraz „miękkich” materiałów opakowaniowych, więc techniki te nie są tu powtarzane.

Dokument referencyjny BAT CWW opisuje techniki oczyszczania i usuwania osadów ściekowych, więc techniki te nie są tu powtarzane.

W przypadku gdy ponowne użycie, recykling lub odzysk nie zostaną osiągnięte, unieszkodliwianie odbywa się zazwyczaj poprzez składowanie lub spalanie.

2.4.8.1 Zapobieganie powstawaniu odpadów

2.4.8.1.1 Stosowanie inhibitorów w układach destylacyjnych

Opis

Dodanie inhibitorów polimeryzacji do systemów destylacyjnych.

Opis techniczny

Wybór (i optymalizacja dozowania) inhibitorów polimeryzacji, które zapobiegają lub ograniczają powstawanie pozostałości (np. gumy lub smoły).

Optymalizacja dozowania może wymagać uwzględnienia faktu, że może ona prowadzić do wyższej zawartości azotu i/lub siarki w pozostałościach, co może kolidować z ich wykorzystaniem jako paliwa. Na przykład, siarka była szeroko stosowana jako inhibitor polimeryzacji/ogranicznik. Jest ona skuteczna, ale pozostałość opuszczająca ciąg destylacyjny zawierała tyle siarki, że nie była akceptowana przez środowisko jako paliwo. Nowsze inhibitory, głównie związki organiczne zawierające azot, takie jak dinitrofenol i dinitrokrezol, zostały opracowane w celu zastąpienia siarki.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Wyższa wydajność produktów.
- Zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów (lub paliw niekonwencjonalnych, jeśli spalany jest oligomer).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Ważne jest, aby dobrać najbardziej odpowiedni inhibitor i zoptymalizować reżim dozowania: większa dawka zmniejszy powstawanie gumy lub oligomerów, ale może również zwiększyć zawartość siarki w wynikach procesu.

Efekty między ośrodkami

Możliwość zwiększonej emisji do powietrza w wyniku spalania pozostałości zawierającej inhibitor.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Nie podano informacji.

Aspekty ekonomiczne

Wyższa rentowność skutkuje niższymi kosztami operacyjnymi.

Siły napędowe do wdrożenia

Niższe koszty operacyjne.

Przykładowe zakłady

Zakłady produkcji styrenu.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

2.4.8.1.2 Minimalizacja powstawania pozostałości w systemach destylacyjnych

Opis

Minimalizacja powstawania wysokowrzących pozostałości w systemach destylacyjnych.

Opis techniczny

Grupa strategii destylacji, obejmująca zarówno projektowanie, jak i eksploatację, które skracają temperatury i czas przebywania, np. instalowanie opakowań zamiast tac w celu zmniejszenia spadku ciśnienia zatrzymywania cieczy i praca w próżni, a nie w ciśnieniu atmosferycznym w celu obniżenia temperatury roboczej.

Należy również wziąć pod uwagę czystość wsadu, ponieważ obecność niektórych zanieczyszczeń może sprzyjać tworzeniu się usieciowanego polimeru, który powoduje ciężkie nierozpuszczalne zanieczyszczenia.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Wyższa wydajność produktów.
- Ograniczenie wytwarzania oligomerów, które są następnie wykorzystywane jako niekonwencjonalne paliwa.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych jednostek destylacyjnych lub dużych modernizacji zakładów.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty operacyjne.

Siły napędowe do wdrożenia

Wyższa wydajność produktów i niższe koszty operacyjne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

2.4.8.1.3 Odzyskiwanie materiału

Środki mające na celu odzysk surowców, produktów podobnych lub produktów ubocznych z pozostałości. Zob. dokumenty BREF CWW i LCP dotyczące stosowania smoły jako paliwa do produkcji energii.

Opis

Odzyskiwanie materiału z pozostałości, np. poprzez destylację lub kraking.

Opis techniczny

Materiały organiczne (tj. surowce, produkty i produkty uboczne) są odzyskiwane z pozostałości poprzez ich oddzielenie (np. destylację) lub konwersję (np. krakowanie termiczne/katalityczne, gazyfikację, uwodornienie).

Odnosnie do odzysku materiału w produkcji fenolu, patrz sekcja 8.4.5. Odnosnie do odzysku materiałowego w produkcji TDI, patrz sekcja 10.4.5.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejsza się ilość pozostałości i zużycie surowców.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Zwiększone zużycie energii (para wodna).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zasadniczo ma zastosowanie do nowych zakładów lub modernizacji istniejących.

Aspekty ekonomiczne

Odzyskiwanie odbywa się, gdy wartość odzyskanych substancji przekracza koszty energii i przetwarzania, z uwzględnieniem kosztów ich odzyskiwania:

- zwiększone koszty energii i przetwarzania (w przypadku operacji odzyskiwania);
- zmniejszenie kosztów materiałowych;
- zmniejszenie kosztów usuwania pozostałości.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Podane w sekcjach dotyczących odzysku materiałowego w kilku rozdziałach ilustracyjnych.

2.4.8.1.4 Regeneracja katalizatorów i adsorbentów

Opis

Regeneracja katalizatorów i adsorbentów.

Opis techniczny

Technika ta polega na regeneracji katalizatorów i adsorbentów, np. za pomocą oczyszczania termicznego lub chemicznego, w celu umożliwienia ich ponownego wykorzystania w procesie. Wymagane oczyszczanie będzie specyficzne dla danego procesu i/lub katalizatora.

Regeneracja katalizatorów może być przeprowadzana na miejscu lub poza nim. Regeneracja adsorbentów (np. węgla aktywnego) do ponownego wykorzystania w procesie jest zazwyczaj przeprowadzana na miejscu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie ilości odpadów (zużytych materiałów katalitycznych i adsorbentów).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Procesy regeneracji katalizatorów mogą generować emisje do powietrza i/lub wody, jak również odpady.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zastosowanie może być ograniczone w przypadku, gdy regeneracja prowadzi do znaczących efektów krzyżowych w różnych mediach.

Aspekty ekonomiczne

Bilans ekonomiczny będzie zależał od kosztów regeneracji (w tym kosztów redukcji wszelkich emisji do powietrza i wody oraz kosztów usuwania wszelkich odpadów) w porównaniu z kosztami świeżego katalizatora/adsorbentu i usuwania zużytego katalizatora/adsorbentu. Istnieją również potencjalne korzyści z odzyskanego materiału zdezorbowanego.

Siły napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Większość procesów ilustracyjnych w tym dokumencie wykorzystuje katalizatory, które są regenerowane. Adsorpcja regeneracyjna jest stosowana na przykład w produkcji fenolu i nadtlenu wodoru.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

2.4.8.1.5 Wykorzystanie pozostałości jako paliwa

Opis

Wykorzystanie pozostałości jako paliwa wewnętrznego.

Opis techniczny

Niektóre pozostałości organiczne, np. smoła, mogą być wykorzystane jako paliwo w jednostce spalania znajdującej się na miejscu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja pozostałości, które muszą być usuwane jako odpady.
- Ograniczenie stosowania paliw konwencjonalnych.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Wzrost emisji do powietrza w porównaniu z wykorzystaniem paliw konwencjonalnych.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Możliwość zastosowania może być ograniczona obecnością niektórych substancji w pozostałościach, co powoduje, że nie nadają się one do wykorzystania w jednostce spalania i wymagają usunięcia, np. chlorowcowane substancje organiczne lub organiczne związki siarki, które będą tworzyć kwaśne gazy, chlorowane substancje organiczne, które mogą wytwarzać PCDD/F.

Aspekty ekonomiczne

Bilans ekonomiczny oparty jest na kosztach odzyskiwania substancji chemicznych z pozostałości oraz wartości tych związków w porównaniu z wartością pozostałości jako paliwa.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Technika ta jest stosowana na przykład w produkcji etylobenzenu i SMPO (rozdział 5) oraz formaldehydu (rozdział 6).

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

2.4.9 Techniki redukcji nieprzyjemnych zapachów

Wiele substancji przetwarzanych lub wytwarzanych w sektorze LVOC może mieć potencjalnie zapachowy charakter, na przykład siarczki, aminy i formaldehyd. Temat zapachu jest złożony ze względu na kombinację czynników, w tym różne postrzeganie zapachu przez różne osoby oraz ogólnie bardzo niskie stężenia, w których zapach jest odczuwalny.

Dokument BREF CWW opisuje szereg technik służących do pomiaru i przetwarzania zanieczyszczeń zapachowych. Zasadniczo nie są one tutaj powtarzane, z wyjątkiem tego, że niektóre z tych technik są również stosowane na szerszą skalę w celu redukcji zanieczyszczeń.

Techniki oczyszczania określonych strumieni zapachowych to:

- adsorpcja (patrz punkt 2.4.3.5.3);
- utlenianie termiczne (patrz sekcja 2.4.3.5.6);
- pochłanianie lub oczyszczanie z mokrego gazu (patrz sekcja 2.4.3.6.1);
- biofiltry (zob. dokument referencyjny CWW BREF).

Innym podejściem do kwestii zapachu opisanym w dokumencie BREF CWW jest maskowanie zapachu, w którym środek maskujący ma na celu zastąpienie istniejącego zapachu środkiem przyjemniejszym. Technika ta nie jest powszechnie stosowana w produkcji LVOC.

W przypadku obecności substancji zapachowych operatorzy powinni posiadać plan zarządzania zapachami w ramach systemu zarządzania środowiskiem (EMS). Plan może zawierać wszystkie poniższe elementy lub ich kombinację:

- strategia zarządzania zapachami;
- protokoły do prowadzenia monitoringu zapachów;
- protokół reakcji na zidentyfikowane zdarzenia zapachowe;
- ciągły program zapobiegania i eliminacji nieprzyjemnych zapachów, mający na celu określenie lokalizacji, charakteru, emisji i rozprzestrzeniania się nieprzyjemnych zapachów na terenie zakładu; charakteryzowanie zapachów i wdrażanie środków ich eliminacji lub redukcji;
- plan wdrożenia i harmonogram;
- program sprawozdawczości;
- program przeglądu.

Dalsze szczegóły dotyczące planów zarządzania zapachami można znaleźć w dokumencie BREF CWW. W niniejszym dokumencie nie ma dalszych opracowań na temat kontroli zapachów.

2.4.10 Techniki redukcji hałasu i wibracji

Hałas i wibracje definiuje się jako zanieczyszczenie na mocy art. 3 ust. 2 dyrektywy IED. Pewien poziom hałasu jest stałą cechą większości instalacji LVOC, ale szczególne problemy mogą wynikać z urządzeń takich jak sprężarki, pompy, pochodnie i odpowietrzniki parowe. Techniki wymienione poniżej są w pełni opisane w dokumencie BREF CWW i uznaje się, że są one ogólnie stosowane w całym sektorze LVOC.

Do redukcji hałasu i wibracji można wykorzystać na przykład kombinację technik:

- zapobieganie hałasowi poprzez odpowiednią konstrukcję (np. zapobieganie drganiom rezonansowym);
- dobór urządzeń o z natury rzeczy niskich wibracjach (np. stale pracujących maszyn zamiast pulsujących; sprężarek śrubowych zamiast tłokowych);
- pochłaniacze dźwięku (np. dla zaworów bezpieczeństwa, maszyn spalinowych);
- mocowania antywibracyjne (np. pompy zamontowane na gumowych fundamentach);
- kabina do kontroli hałasu / enkapsulacja źródeł hałasu (np. zagęszczarki, wirówki);
- odłączenie źródeł drgań i otoczenia (np. oddzielne fundamenty pod sprężarkę tłokową i wszelkie podłączone rury); oraz
- uwzględnienie na etapie projektowania bliskości potencjalnych receptorów (np. obszarów mieszkalnych).

Zastosowanie technik wymienionych powyżej powinno być uwzględnione w planie zarządzania hałasem, który jest częścią systemu zarządzania środowiskiem (EMS) i może obejmować wszystkie lub kombinację następujących elementów:

- strategia zarządzania hałasem;
- protokoły do prowadzenia monitoringu hałasu;
- protokół reakcji na zidentyfikowane skargi dotyczące hałasu;
- trwający program zapobiegania i redukcji hałasu;
- plan wdrożenia i harmonogram;
- program sprawozdawczości;
- program przeglądu.

Dalsze szczegóły dotyczące planów zarządzania hałasem można znaleźć w dokumencie BREF CWW i dlatego nie są one tutaj powtarzane.

2.4.11 Techniki ograniczania innych niż normalne warunki eksploatacji

Emisje (do powietrza lub wody) lub odpady mogą powstawać podczas innych niż normalne warunki eksploatacji. Rodzaj (zanieczyszczenia, przepływ itp.) tych strumieni emisji może różnić się od tych, które występują w normalnych warunkach eksploatacji. Operatorzy powinni podejmować działania mające na celu ograniczenie zarówno częstotliwości występowania tych zdarzeń, jak i ich wpływu na środowisko.

Właściwe organy mogą wyrazić chęć określenia warunków pozwolenia w celu kontroli innych niż normalne warunki eksploatacji, w tym ewentualnie dopuszczalnych wielkości emisji. W stosownych przypadkach byłyby one wyrażone jako BAT-AEPL, ponieważ BAT-AEL mają zastosowanie wyłącznie w normalnych warunkach eksploatacji.

Inne niż normalne warunki eksploatacji można zasadniczo podzielić na zdarzenia planowane i nieplanowane.

2.4.11.1 Planowane inne niż normalne warunki eksploatacji

Planowane wydarzenia obejmują:

- uruchamianie i zamykanie;
- praca z obniżoną szybkością lub jałowa;
- zastąpienie/odnowienie katalizatorów lub nośników używanych do redukcji emisji;
- odkoksowanie urządzeń do krakingu (zob. rozdziały 3 i 11); oraz
- ostateczne zaprzestanie działalności (które nie jest uwzględnione w niniejszym dokumencie BREF).

Techniki, które mogą być stosowane są:

- optymalizacja czasu pracy instalacji;
- planowanie zdarzeń dla okresów wyłączenia;
- włączenie do projektu procesu funkcji uruchamiania i wyłączania, np. zapewnienie, że współdzielone systemy odpowietrzania/oczyszczania mogą poradzić sobie z obciążeniami związanymi z uruchamianiem/wyłączeniem.

2.4.11.2 Nieplanowane inne niż normalne warunki eksploatacji

Nieplanowane zdarzenia obejmują:

- wadliwe działanie mediów procesowych (np. utrata energii elektrycznej, wody, podciśnienia);
- wadliwe działanie urządzeń procesowych (np. wycieki);
- usterka w funkcjonowaniu zakładu redukcji emisji;
- błąd operatora i wypadki.

Niniejsza sekcja zawiera techniki, które są szeroko stosowane w całym sektorze LVOC w celu zmniejszenia częstotliwości lub skutków tych zdarzeń. Techniki te są czasami stosowane indywidualnie, a czasami w połączeniu. Pełne informacje na temat prawie wszystkich tych technik są dostępne w dokumencie BREF CWW. Niniejsza sekcja ma na celu dalsze uszczegółowienie, w stosownych przypadkach, ich konkretnego zastosowania w sektorze LVOC. Dalsze rozwinięcie i kilka konkretnych przykładów można znaleźć również w rozdziałach ilustracyjnych niniejszego dokumentu.

Techniki rozważane w tej sekcji są:

- zapobieganie korozji;
- programy niezawodności;
- systemy rezerwowe.

Zastosowanie wyżej wymienionych technik powinno być poparte oceną ryzyka w celu określenia tych aktywów, których nieprawidłowe funkcjonowanie lub awaria stanowi największe zagrożenie dla środowiska. Identyfikacja aktywów krytycznych umożliwia zastosowanie odpowiednich środków w celu zmniejszenia prawdopodobieństwa wystąpienia awarii lub zminimalizowania jej skutków w przypadku wystąpienia awarii. Techniki, które mogą być stosowane, obejmują następujące elementy:

- Badania HAZOP (Hazard and Operability) - zakres tych badań może zostać rozszerzony o zagrożenia dla środowiska i bezpieczeństwa.
- FMEA (Failure Mode Effects Analysis) lub QRA (Quantitative Risk Assessment) na podstawie danych operacyjnych lub branżowych. Techniki ilościowe mogą mieć zastosowanie jedynie do tych rodzajów ryzyka, które wykazują najbardziej znaczące konsekwencje wadliwego działania lub awarii.

Każdy z ilustrujących rozdziałów tego dokumentu identyfikuje aktywa uważane za „krytyczne dla środowiska” na podstawie odpowiedzi podanych w kwestionariuszach.

2.4.11.2.1 Zapobieganie korozji

Opis

Zapobieganie korozji.

Opis techniczny

Grupa technik zapobiegających lub ograniczających korozję, która obejmuje dobór materiałów, szkolenie personelu, konserwację zapobiegawczą i analizę wszelkich zdarzeń i awarii.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszony poziom korozji doprowadzi do zmniejszenia ilości wycieków substancji chemicznych z urządzeń do środowiska (powietrza, wody lub ziemi) i zmniejszy prawdopodobieństwo awarii urządzeń. Narzędzia do zapobiegania wyciekom i ich minimalizowania obejmują: okresowe badania grubości, program redukcji emisji lotnych, detektory terenowe i alarmy, monitorowanie i oczyszczanie wody chłodzącej oraz monitorowanie strumieni procesowych pod kątem zanieczyszczeń i produktów korozji. Procedury operacyjne powinny również opisywać, w jaki sposób odbywa się szkolenie personelu w tym zakresie.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ma zastosowanie do tych aktywów, systemów, jednostek lub urządzeń, które zostały zidentyfikowane jako „kluczowe dla środowiska” poprzez ocenę ryzyka lub określone w odpowiednim rozdziale niniejszego dokumentu.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Redukcja korozji prowadzi do wydłużenia czasu sprawności instalacji i zmniejszenia liczby przestojów.

Przykładowe zakłady

- TDI i produkcja MDI. Zastosowanie kwasu solnego i wysokich temperatur reakcji wymaga zastosowania odpornej na korozję metalurgii.
- Produkcja związków aromatycznych. Obróbka antykorozyjna jest stosowana przed reaktorem w celu uniknięcia produktów korozji działających jako katalizator reakcji polimeryzacji w reaktorze.
- Produkcja formaldehydu. Roztwory formaldehydowe powodują korozję stali węglowej, więc wszystkie narażone instalacje rurowe muszą być wykonane z materiałów odpornych na korozję, takich jak stal nierdzewna.
- Produkcja etylenu. Zawartość chloru w świeżym benzenie jest kontrolowana przez analizę laboratoryjną; przetworzony i świeży benzen musi być dokładnie wysuszony przed wejściem do reaktora, aby zapobiec korozji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

2.4.11.2.2 Program niezawodności aktywów

Opis

Grupa technik zarządczych i operacyjnych mających na celu poprawę niezawodności zakładów i urządzeń, które są częścią systemu zarządzania bezpieczeństwem (i środowiskiem).

Opis techniczny

Te środki zarządcze i operacyjne zwykle obejmują ciągłe doskonalenie przy użyciu narzędzi statystycznych. Zapewnienie minimalnych celów ilościowych (np. średniego czasu między awariami lub wskaźnika awaryjności) nie jest wystarczające; wymagania dotyczące niezawodności powinny skłaniać projekt systemu do włączenia funkcji zapobiegających wystąpieniu awarii lub ograniczających jej skutki.

Procedury te opiszą również, w jaki sposób można osiągnąć mniejszy wpływ na środowisko podczas tych zdarzeń poprzez zastosowanie jednej lub kilku z poniższych technik:

- strategia zapobiegania stratom;
- protokoły monitorowania niezawodności instalacji i urządzeń;
- ciągły program konserwacji zapobiegawczej;
- analiza zdarzeń i usterek;
- plan wdrożenia i harmonogram;
- program sprawozdawczości;
- program przeglądu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Nie podano informacji.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ma zastosowanie do tych aktywów, systemów, jednostek lub urządzeń, które zostały zidentyfikowane jako „kluczowe dla środowiska” poprzez ocenę ryzyka lub określone w odpowiednim rozdziale niniejszego dokumentu.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

2.4.11.2.3 Systemy rezerwowe w zakresie ochrony środowiska naturalnego

Opis

Systemy rezerwowe, których podstawowym celem jest utrzymanie ochrony środowiska w przypadku awarii systemu podstawowego.

Opis techniczny

Technika ta polega na budowie i konserwacji systemu rezerwowego, np. systemu oczyszczania gazów odlotowych, w celu zapewnienia dostępności tej krytycznej usługi.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ochrona środowiska jest osiągnięta przez większą część czasu pracy zakładu.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Potrzeba instalacji rezerwowej lub rezerwowej zostanie określona na podstawie wyników oceny ryzyka środowiskowego.

Systemy rezerwowe będą prawdopodobnie wymagane tylko w przypadku tych elementów instalacji, które zostały uznane za kluczowe dla ochrony środowiska.

Systemy rezerwowe mogą być instalowane w celu poprawy wydajności ekonomicznej zakładu, poprzez ograniczenie przestoju lub produkcji produktów nieobjętych specyfikacją. Alternatywnie, mogą być one instalowane w celu poprawy bezpieczeństwa instalacji, poprzez zmniejszenie liczby wyłączeń lub odchyżeń od normalnych warunków pracy. Te systemy kopii zapasowych produkcji i bezpieczeństwa mogą mieć drugorzędną korzyść w postaci utrzymania dobrej efektywności środowiskowej.

Aspekty ekonomiczne

Systemy rezerwowe lub rezerwowe zainstalowane przede wszystkim w celu ochrony środowiska naturalnego mogą znacznie zwiększyć koszty, zwłaszcza w przypadku małych emisji uwalnianych podczas rozruchów i wyłączeń.

Siły napędowe do wdrożenia

Poprawa efektywności środowiskowej i zgodności z wymogami prawnymi.

Przykładowe zakłady

Niektóre zakłady produkujące Chlorek etylenu/chlorek winylu posiadają zarówno utleniacz termiczny jako urządzenie do obróbki gazów wentylacyjnych na końcach rur, jak i spalarnię do niszczenia odpadów płynnych. W przypadku gdy utleniacz termiczny jest wyłączony z eksploatacji, spalarnia może być wykorzystana do spalania gazów odlotowych i odpadów płynnych przechowywane do czasu, aż zakład termicznego utleniania powróci do pracy.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

2.5 Nowe techniki

Ta ogólna część dotycząca nowych technik zawiera kilka technik, które nie ograniczają się do konkretnych procesów chemicznych, lecz mogą być ogólnie stosowane w całym sektorze.

2.5.1 Oczyszczanie gazów odlotowych

2.5.1.1 Scrubbing na mokro z usuwaniem NO_x za pomocą ozonu

Opis

Ozon jest dodawany w mokrej płuczce, aby usunąć NO_x, w celu utlenienia NO_x do rozpuszczalnych, wyższych tlenków azotu. Ozon jest generowany na miejscu za pomocą generatora ozonu. Tworzy się kwas azotowy.

Opracowany komercyjnie

Tak. Zakład referencyjny: Texas City, USA (Marathon).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Istnieje ryzyko wybuchu związane z dodaniem tlenu/ozonu do strumienia zawierającego łatwopalne węglowodory, co może ograniczyć możliwość zastosowania w procesach LVOC.

Poziom ochrony środowiska

Redukcja NO_x.

Oszczędność kosztów w porównaniu z istniejącymi BAT

Generowanie ozonu jest kosztowne, więc ta technika może być ograniczona do strumieni o niskim natężeniu przepływu.

Szansa na uzyskanie statusu BAT w przyszłości

Wysoka

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Obecnie.

Bibliografia

[174, Billemeier 2008].

2.5.1.2 Filtry ceramiczne

Opis

Ceramiczne filtry membranowe, które są lepsze pod względem odporności na ciepło, korozję i rozpuszczalniki, są szeroko stosowane do filtrowania. Ponieważ struktura membrany prawie nie ulega zmianie pod wpływem ciśnienia i ciepła, można ją stosować przez długi czas.

Filtry ceramiczne mogą również zawierać wbudowane cząstki nanokatalizatorów, np. w celu zmniejszenia emisji NO_x za pomocą SCR. Pozwala to na uzyskanie niższych temperatur w porównaniu z konwencjonalnymi jednostkami SCR.

Opracowany komercyjnie

Tak. Szeroko stosowany zgodnie z literaturą fachową. REF BREF dotyczy NGK w Japonii jako zakładu referencyjnego.

Poziom ochrony środowiska

Nie podano informacji na temat usuwania kurzu. W przypadku SCR możliwe jest osiągnięcie poziomu usuwania NO_x przekraczającego 90 %.

Oszczędność kosztów w porównaniu z istniejącymi BAT

Nie podano informacji.

Szansa na uzyskanie statusu BAT w przyszłości

Wysoka

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Obecnie.

Bibliografia

[173, Gravley i wsp. 2013].

2.5.2 Oczyszczanie ścieków

2.5.2.1 Stycznik filmu opadowego do usuwania zanieczyszczeń przez ekstrakcję

Opis

Stycznik filmu opadowego zwiększa szybkość przenoszenia masy pomiędzy niemieszającymi się cieczami (zazwyczaj węglowodorem i roztworem wodnym) przy użyciu pionowego cylindra zawierającego włókna metalowe.

W przypadku zastosowania do oczyszczania ścieków, zanieczyszczenia w wodzie są przenoszone do fazy węglowodorowej.

Faza wodna przylega do (mokrych) włókien metalowych i spływa w dół po długości włókien poprzez połączenie grawitacji i międzyfazowego przeciągania pomiędzy dwoma niemieszalnymi fazami. Węglowodór również przepływa przez cylinder współbieżnie i pomiędzy włóknami wodnymi. Duża powierzchnia i szczelne upakowanie włókien metalowych powoduje, że ultra cienkie opadające warstwy fazy wodnej mają bliski kontakt z fazą węglowodorową. Produkowana powierzchnia międzyfazowa jest o rząd wielkości większa niż w konwencjonalnych urządzeniach ekstrakcyjnych, co pozwala na łatwą dyfuzję zanieczyszczeń pomiędzy fazami. Zastosowanie opadającej folii zwiększa również efektywność późniejszego procesu separacji faz.

Opracowany komercyjnie

Tak. Zakład referencyjny: Petrotel (Lukoil).

Poziom ochrony środowiska

Nie podano informacji.

Oszczędność kosztów w porównaniu z istniejącymi BAT

Nie podano informacji.

Szansa na uzyskanie statusu BAT w przyszłości

Nie podano informacji.

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Łatwo dostępne.

Bibliografia

[175, Merichem Comp 2015].

3 NIŻSZE OLEFINY

3.1 Informacje Ogólne

Olefiny niższe stanowią bardzo ważną grupę substancji dla przemysłu chemicznego; są one podstawowym surowcem dla większości tworzyw sztucznych, polimerów i włókien sztucznych. Niższe olefiny zawierają szereg nienasyconych węglowodorów, przede wszystkim **etylen** (który jest największym przemysłowo produkowanym materiałem organicznym), **propylen**, **butyleny** i **butadieny**.

Większość produkowanego **etylenu** jest używana do produkcji polietylenu, chociaż etylen odgrywa również ważną rolę w produkcji polistyrenu (poprzez etylobenzen i styren - patrz rozdział 5), glikoli (poprzez tlenek etylenu - rozdział 7) i PCW (poprzez 1,2-dichloroetan i chlorek winylu - patrz rozdział 11). Podstawowym zastosowaniem **propylenu** jest produkcja polipropylenu. Jednakże produkcja innych ważnych produktów, takich jak estry akrylowe (poprzez kwas akrylowy), fenol i aceton (poprzez kumen), włókna akrylonitrylowe, butanol i etyloheksanol (poprzez butyraldehyd) oraz glikol propylenowy (poprzez tlenek propylenu), również opiera się na propylenie. Podstawowym zastosowaniem **butadienu** jest produkcja kauczuków styrenowo-butadienowych oraz kauczuków polibutadienowych i lateksowych. Jednak butadien odgrywa również rolę w produkcji adiponitrylu, który jest prekursorem w produkcji nylonu. Podstawowym zastosowaniem **butylenów** jest produkcja kauczuków syntetycznych.

Krakovanie parowe jest obecnie najczęściej stosowaną technologią produkcji olefin niższych w Europie i jest to proces szczegółowo opisany w niniejszym rozdziale. W 2013 r. w zakładach na terenie UE działało ponad 45 urządzeń do krakingu parowych (etylenowych) (z jednym lub kilkoma piecami). Kraking parowy polega na wysokotemperaturowej pirolizie ('cracking') głównie nasyconego wsadu węglowodorowego w obecności pary wodnej. Powstające w wyniku krakingu produkty uboczne to głównie niższe olefiny, ale w trakcie procesu powstaje również szereg innych produktów ubocznych, w tym wodór, metan, alkeny i alkany. Zakres nasyconych wsadów węglowodorów, które mogą być stosowane do krakingu parowego, jest potencjalnie bardzo szeroki. W Europie ciekła benzyna (pochodząca z rafinacji ropy naftowej) jest zdecydowanie najważniejszym surowcem; inne surowce (takie jak olej napędowy, LPG i etan) mogą być również wykorzystywane. Podczas gdy te inne surowce mają mniejsze znaczenie w Europie, rosnące wykorzystanie etanu pochodzącego z amerykańskiego gazu łupkowego ma znaczący wpływ na rozwój i ekonomikę sektora [70, Zimmermann i wsp. 2009], [71, Grub i wsp. 2011], [83, CEFIC 2013], [78, CEFIC 2013].

W 2013 roku moce produkcyjne olefin niższych w Europie wynosiły około 25 mln ton etylenu, co stanowiło około jednej czwartej światowych mocy produkcyjnych. Zdolność produkcyjna wzrasta jednak we wszystkich częściach świata z wyjątkiem Europy, która jest statyczna lub wykazuje powolny spadek, a zatem oczekuje się, że udział Europy w produkcji światowej spadnie. Niższa produkcja olefin w 2013 r. obejmowała około 19 mln ton etylenu i około 10 mln ton propylenu, przy czym wyprodukowano mniejsze ilości butadienu i butylenów. W tabeli 3.1 poniżej [73, Siemens 2007] podsumowano europejską produkcję olefin niższych.

Tabela 3.1: Producenci niższych olefin w UE (2015 r.)

Kraj	Miej	Operator	Wydajność (t/r)
Austria	Schwechat	OMV	500 000
Belgia	Antwerpia	BASF	1 080 000
	Antwerpia	TOTAL Olefins Antwerp	610 000
	Antwerpia	OGÓLEM Olefiny Antwerpia	550 000
	Kallo	Borealis	480 000
Czechy	Litvinov	Unipetrol	544 000
Finlandia	Porvoo	Borealis Polymers Oy	420 000
Francja	Berre	LyondellBasell	470 000
	Dunkierka	Polimeri Europe France	380 000
	Feyzin	A.P. Feyzin	250 000
	Gonfreville	Produkty petrochemiczne	525 000
	Lavera	Naphtachimie	740 000
	ND Gravenchon	ExxonMobil	425 000
Niemcy	Boehlen	Dow Olefinverbund GmbH	565 000
	Burghausen	OMV	450 000
	Köln-Worringen	INEOS Olefins	1 165 000
	Gelsenkirchen	BP Refining & Petrochemicals	1 050 000
	Heide	Klesch	100 000
	Ludwigshafen	BASF SE	620 000
	Munchmunster	LyondellBasell	400 000
	Wesseling	LyondellBasell	1 040 000
	Wesseling	Shell Deutschland Oil GmbH	260 000
Hungary	Tiszaujvaros	TVK	665 000
Włochy	Brindisi (BR)	Versalis	468 000
	Priolo Gargallo (SR)	Versalis	558 450
	Porto Marghera (VE)	Versalis	563 200
Holandia	Geleen	SABIC Hydrocarbons	1 351 000
	Moerdijk	Shell Nederland Chemie	910 000
	Terneuzen	Dow Benelux b.v.	1 825 000
Polska	Plock	PKN Orlen	700 000
Portugalia	Sines	Repsol Polimeros, Lda	1 000 000
Słowacja	Bratysława	Slovnaft	220 000
Hiszpania	Puertollano	Repsol Petroleo	102 000
	Tarragona	Dow Chemical Ibérica	675 000
	Tarragona	Repsol Petroleo	702 000
Szwecja	Stenungsund	Borealis AB	625 000
Wielka Brytania	Grangemouth	Ineos Olefins	700 000
	Mossmorran	ExxonMobil/Shell	770 000
	Wilton	SABIC UK Petrochemicals	865 000
ŁĄCZNIE:			25 323 650
Źródło: [128, Petrochemicals Europe 2016] zmieniony uwagami TWG.			

Produkcja niższych olefin w procesie krakingu parowego jest dojrzałą technologią, która jest standardem branżowym od ponad 50 lat. Krakery parowe są bardzo dużymi złożonymi zakładami, które wiążą się ze znacznymi kosztami inwestycyjnymi, a ponieważ ich produkty są towarami, wszelkie inwestycje w nowe moce produkcyjne są w dużym stopniu uzależnione od cen na rynku światowym i ekonomii - w związku z tym w ciągu ostatnich 10 lat w Europie nie powstały żadne nowe krakery. Nadal jednak wprowadzane są ulepszenia w zakresie konstrukcji pieców i oddzielania produktów. Proces krakingu parowego jest ogólnie uważany za mający strategiczne znaczenie dla utrzymania silnego przemysłu chemicznego.

Niższe olefiny są jednak sprzedawane na podstawie specyfikacji chemicznej, a konkurencja między producentami jest silnie ukierunkowana na cenę, a marże są niskie.

Spośród zakładów produkcji niższych olefin w UE większość instalacji znajduje się w dużych zakładach chemicznych i/lub rafineriach. Spośród respondentów, którzy wzięli udział w gromadzeniu danych, 29 zakładów zgłosiło wspólne korzystanie z terenu z innymi działaniami, natomiast 7 zakładów zostało zgłoszonych jako samodzielne [83, [CEFIC 2013].

Kluczowe kwestie środowiskowe

Kluczowymi zagadnieniami środowiskowymi w odniesieniu do produkcji olefin o niższej zawartości tłuszczu są:

- do powietrza tlenków azotu (NOX) i innych gazów spalinowych z pieców do krakowania;
- zużycie energii i efektywność

energetyczna. Inne kwestie środowiskowe

obejmują:

- do powietrza pyłów z odkoksowania rur krakerowych;
- do powietrza VOC z rozproszonych źródeł;
- do wody substancji organicznych i zawiesin;
- produkcja odpadów niebezpiecznych [72, MIGA 2000].

3.2 Stosowane procesy i techniki

3.2.1 Opcje procesu

Głównymi opcjami produkcji niższych olefin są:

- kraking parowy;
- płynny kraking katalityczny;
- odwodnienie etanolu;
- odwodornienie propanu;
- konwersja syngazów Fischera-Tropscha;
- zmiana metanolu na olefiny.

Najczęściej stosowanym procesem jest krakowanie parowe i jest to jedyny proces opisany szczegółowo w kolejnych częściach tego rozdziału. Pozostałe są krótko omówione poniżej.

i) Fluidalny kraking katalityczny (FCC)

Sposobem na produkcję **etylenu** i **propylenu** są produkty uboczne podczas fluidalnego krakingu katalitycznego, w szczególności poprzez zastosowanie Ulepszanego FCC. Ponieważ FCC jest zintegrowana z działalnością rafinerii, jest ona opisana w dokumencie REF BREF. FCC nie jest zatem dalej rozpatrywana w niniejszym rozdziale.

ii) Odwodnienie etanolu

Etylen może być produkowany poprzez katalityczne odwodnienie etanolu. W tym procesie podgrzany etanol jest przepuszczany przez podgrzany, niejednorodny katalizator kwasowy. Nieprzetworzony etanol jest następnie poddawany recyklingowi, a etylen jest oddzielany od innych zanieczyszczeń gazowych. Wzrost produkcji bioetanolu wzbudził zainteresowanie tą drogą. Jednakże ośrodki produkcji bioetanolu znajdują się w dużej mierze poza Europą i nie jest pewne, czy ta droga w dużym stopniu utrzyma się w Europie. W 2013 r. w Europie nie działały żadne instalacje do odwadniania etanolu. Proces ten nie jest zatem dalej rozpatrywany w niniejszym rozdziale.

iii) Odwodornienie propanu

Propylen może być produkowany poprzez odwodornienie propanu. W procesie tym podgrzany propan (lub surowiec bogaty w propan) przepuszczana jest przez podgrzany, niejednorodny katalizator. Gazy procesowe są następnie sprężane i chłodzone, aby umożliwić oddzielenie części wodorowej, metanowej i C₂. Pozostała frakcja C₃ jest frakcjonowana w celu umożliwienia izolacji propylenu, a pozostałe składniki C₃ są poddawane recyklingowi do momentu rozpoczęcia procesu.

W 2007 r. w Europie działały tylko dwa zakłady odwodornienia propanu. Ze względu na to ograniczone zastosowanie, proces ten nie jest dalej rozpatrywany w niniejszym rozdziale.

iv) Konwersja syngazu Fischera-Tropscha

Podczas reakcji Fischera-Tropscha może być wytwarzany **szereg alkenów**. Ogólnie rzecz biorąc, proces Fischera-Tropscha polega na katalizowanej reakcji CO i H₂ w celu utworzenia węglowodorów. Większość tworzących się węglowodorów to alkanany; jednakże względna ilość wytwarzanych alkenów może być zwiększona w pewnych okolicznościach i przy użyciu pewnych katalizatorów.

W 2013 roku w Europie nie było żadnych zakładów wykorzystujących Fischer-Tropsch do konwersji syngazu do produkcji olefin niższych. Proces ten nie jest zatem dalej rozpatrywany w niniejszym rozdziale.

v) **Zmiana metanolu na olefiny.**

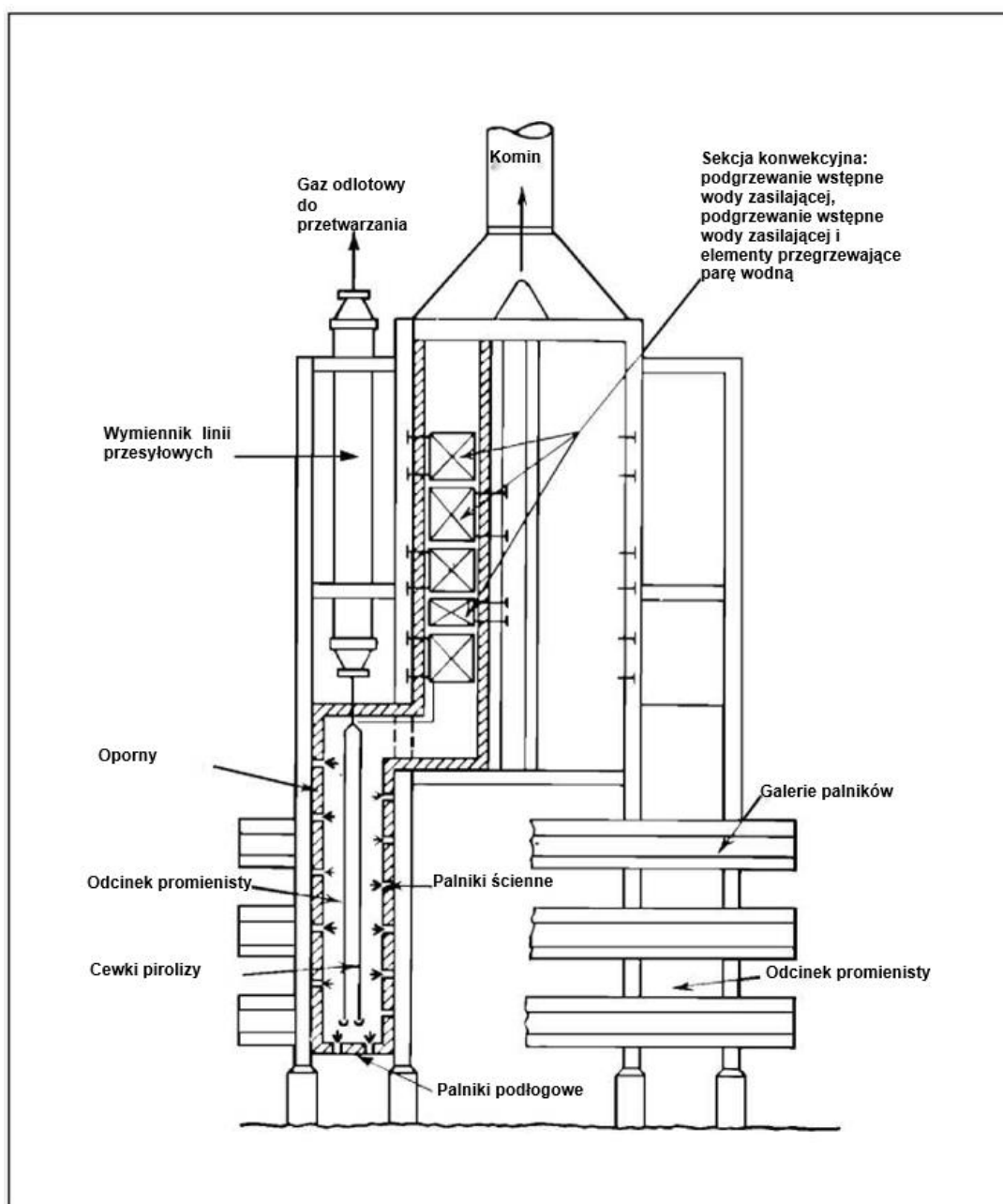
Zarówno **etylen** jak i **propylen** mogą być produkowane w procesie metanol-olefina. W tym procesie metanol jest przepuszczany przez niejednorodny katalizator i powstaje mieszanina etylenu i propylenu.

W 2013 r. w Europie nie działały żadne zakłady zmieniające metanol na olefiny. Proces ten nie jest zatem dalej rozpatrywany w niniejszym rozdziale.

3.2.2 Proces krakingu parą wodną

Kraking parowy jest obecnie najpowszechniej stosowaną technologią produkcji olefin o niższej zawartości pary wodnej, stosowaną w Europie. Polega ona na wysokotemperaturowej pirolizie („kraking”) wsadu węglowodorów nasyconych w obecności pary wodnej. Powstające w wyniku krakowania produkty uboczne to przede wszystkim niższe olefiny (etylen, propylen, butyleny i butadieny), ale w trakcie procesu powstanie również szereg innych produktów ubocznych i produktów ubocznych, w tym wodór, metan, alkeny i alkanany.

Typowy piec do krakingu parowego pokazano na Rycinie 3.1 poniżej.



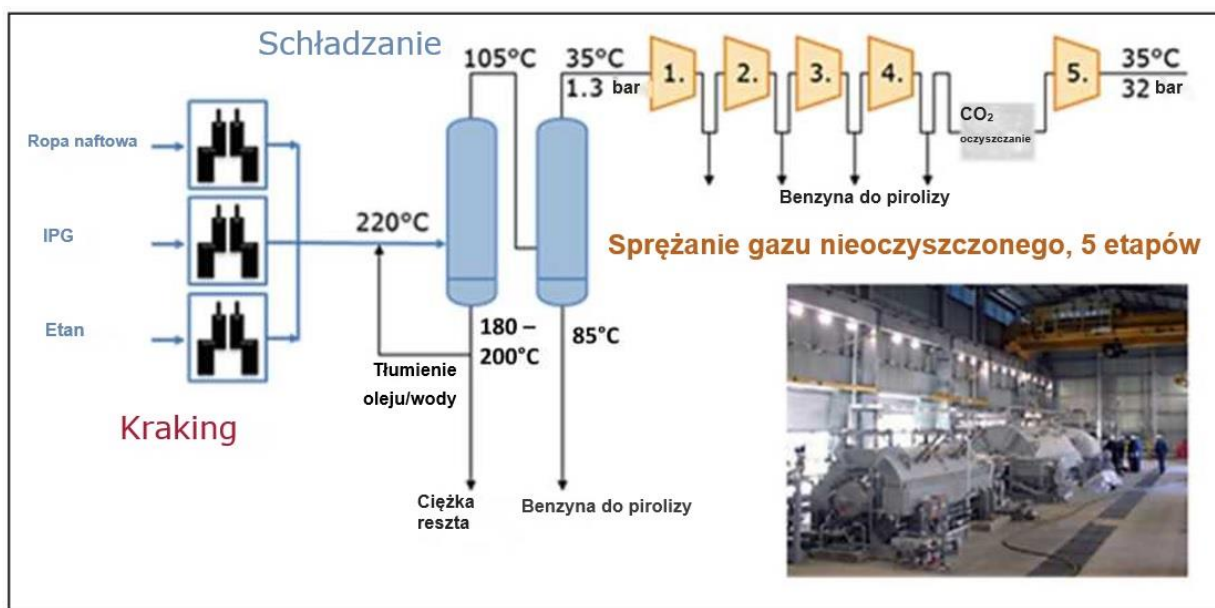
Rycina 3.1: Typowy piec do krakingu parowego etylenu

Rozdział 3

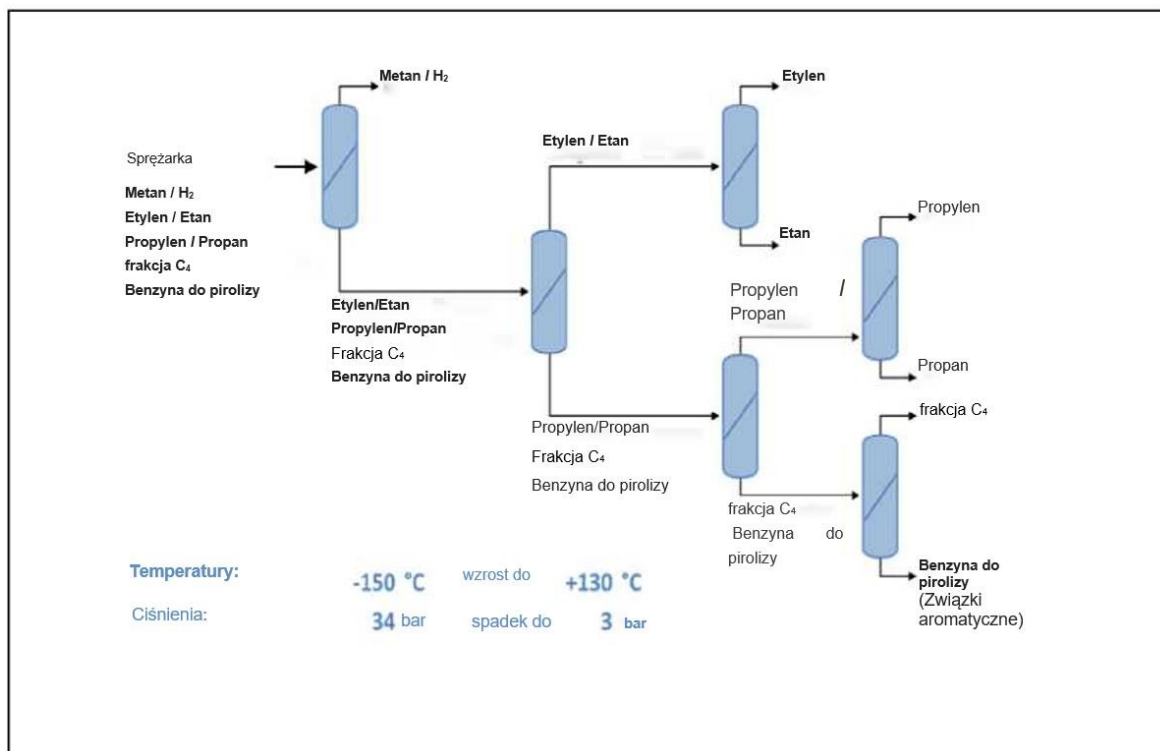
Chociaż zakres nasyconych półproduktów węglowodorowych, które mogą być stosowane do krakingu parowego, jest bardzo szeroki, pojedyncza parowy jednostka krakingowa będzie miała stałe okno operacyjne, jeśli chodzi o półprodukty, które może wykorzystać. Na wybór materiału wsadowego (a tym samym potencjalnie na konstrukcję zakładu) duży wpływ mają czynniki rynkowe i dostępność dostaw [70, Zimmermann i wsp. 2009], [71, Grub i wsp. 2011].

Większość technologii stosowanych w procesach krakingu parowego jest licencjonowana przez niewielką liczbę firm zlecających [70, Zimmermann i wsp. 2009]. Chociaż projekty tych firm różnią się od siebie pod pewnymi względami, wszystkie obejmują następującą ogólną sekwencję etapów procesu, jak zwykle przedstawiono na Fig. 3.2 i 3.3:

- piroliza;
- frakcjonowanie pierwotne;
- czyszczenie gazu;
- frakcjonowanie produktów ubocznych.



Rycina 3.2: Schemat przepływu procesowego dla etapów produkcji niższych olefin: krakingu, chłodzenia i sprężania gazu surowego



Rycina 3.3: Schemat przepływu procesowego etapu separacji niższych olefin (z demetanizatorem czołowym)

3.2.2.1 Piroliza substratów węglowodorowych

Węglowodory nasycone są wstępnie podgrzewane (zwykle w oddzielnych wymiennikach ciepła za pomocą ciepła odpadowego) i odparowywane za pomocą pary przegrzanej przed przejściem do rur promieniujących, gdzie zachodzą reakcje krakingu. Szereg czynników (np. profil temperaturowy i czas przebywania surowca oraz ilość pary wodnej w rurach) ma wpływ na przebieg reakcji krakingu, a tym samym na ostateczną mieszaninę produktów ubocznych, które zostały uzyskane.

Ponieważ krakowanie parowe jest procesem wysoce endotermicznym i wysokotemperaturowym, rury muszą być stale ogrzewane zewnętrznie. Osiąga się to poprzez umieszczenie rur w piecu, który jest ogrzewany palnikami olejowymi lub gazowymi. Wewnątrz tych pieców znajdują się liczne palniki, aby zapewnić osiągnięcie pożądanego profilu temperaturowego w rurach. Osiągane są temperatury metalu rur do 1 100°C; najwyższa zgłaszana temperatura mostka w normalnych warunkach pracy wynosi 1 280°C.

Mimo, że można stosować różne surowce, pojedyncza parowa jednostka krakingowa będzie posiadała stałe okno operacyjne pod względem surowców, które może wykorzystać. Ponadto przy obecnej technologii istnieje górna granica temperatury wrzenia wynosząca około 600°C, a zastosowanie cięższych surowców wymagałoby zastosowania innego pieca lub technologii oczyszczania wstępnego niż obecnie stosowana w celu obróbki surowców o wyższej temperaturze wrzenia. Zbadano różne techniki wykorzystujące złoża fluidalne, stopione sole, rekuperatory i parę wysokotemperaturową, ale żadna z nich nie uzyskała znaczenia handlowego.

Typowe surowce i ich zawartość siarki, zebrane w trakcie zbierania danych, zostały przedstawione w tabeli 3.2 poniżej.

Tabela 3.2: Charakterystyka surowca i zawartość siarki (zestawienie danych zgłaszanych przez zakłady, reprezentujących średnie dla całego roku)

Zawartość materiałów wsadowych i siarki	Minimalna	Maksymalna	Średnia
Wykorzystanie surowców ciężkich (> nafty) (%)	0	93,8	13,4
Średnia Zawartość S w ciężkim materiale	0,00	0,2	0,042
Wykorzystanie surowców naftowych (% rocznie)	0,8	100,0	61,1
Średnia Zawartość S w surowcu naftowym (%)	0,001	0,08	0,018
Wykorzystanie surowca gazowego (% rocznie)	0	100,0	21,5
Średnia Zawartość S w surowcu gazowym (%)	0,00	0,019	0,004
Źródło: Gromadzenie danych, [79, Kaiser 2013]			

Emisje do powietrza z pieca do krakowania stanowią najbardziej znaczący wpływ na środowisko naturalne niższej produkcji olefin. Podstawową funkcją pieców do krakowania jest generowanie warunków procesowych niezbędnych do przeprowadzenia reakcji; jest to zatem przykład procesu spalania, który jest objęty dokumentem BREF LVOC. W przypadku gdy odzysk energii z pieców do krakowania jest zintegrowany z innymi obiektami spalania i w zależności od mocy cieplnej i poziomu integracji, konieczne może być również odniesienie do dokumentu BREF LCP. Więcej informacji na ten temat można znaleźć w sekcjach 3.4.3.1 i 3.4.4.1.

3.2.2.2 Frakcjonowanie pierwotne

Gazy powstałe w wyniku krakingu są chłodzone w celu ustabilizowania składu gazu i umożliwienia dalszej obróbki. Początkowo osiąga się to poprzez pośrednie chłodzenie gazów powstających w wyniku krakingu w wymiennikach ciepła, po którym zwykle następuje chłodzenie w bezpośrednim kontakcie z olejem i/lub wodą (tłumienie w wodzie), przy czym dokładny układ zależy w dużej mierze od rodzaju materiału wsadowego.

Schłodzone gazy szczelinowe są następnie sprężane za pomocą sprężarek wielostopniowych w celu ułatwienia późniejszej obsługi i oddzielenia różnych produktów ubocznych w obrębie gazów szczelinowych. Sprężarki mogą być napędzane przez turbiny parowe lub silniki elektryczne.

W zależności od zastosowanego materiału wsadowego, gazy powstałe w wyniku krakingu mogą zawierać szereg wysokowrzących składników. Skraplają się one podczas chłodzenia i kompresji. Na tym etapie usuwane są cięższe składniki węglowodorowe, takie jak ropa naftowa i ciężka benzyna.

3.2.2.3 Oczyszczanie gazów krakowanych

Gazy powstałe w wyniku krakingu zawierają również dwutlenek węgla i niektóre gatunki siarczków. Ponieważ części te spowodują problemy z przetwarzaniem (np. zatkanie spowodowane przez hydraty lub zatrucie katalizatorem uwodornienia) i/lub niekorzystnie wpłyną na jakość produktu, są one usuwane. Zazwyczaj osiąga się to poprzez scrubbing krakowanych gazów roztworem żrącym. W niektórych instalacjach przed płuczką żrącą stosuje się również regeneracyjną płuczkę aminową, aby zredukować obciążenie płuczki żrącej i ułatwić odzyskiwanie siarki. Jednak samo scrubbing aminowe nie jest zwykle wystarczające do osiągnięcia wymaganego poziomu usuwania.

Oczyszczanie gazów po krakingu jest włączane do końcowych etapów sprężania gazu przed frakcjonowaniem produktu ubocznego. Dokładna kolejność i pozycjonowanie będą się różnić w zależności od zakładu i będą zależą od profilu materiału wsadowego oraz doświadczenia/preferencji dostawcy technologii. Układ usuwania gazów kwaśnych znajduje się zazwyczaj między trzecim a czwartym lub między czwartym a piątym stopniem sprężania (patrz Rycina 3.2). We wszystkich konfiguracjach procesowych usuwanie gazów kwaśnych musi być zlokalizowane przed suszarnią, aby uniknąć tworzenia się lodu i hydratów na następujących etapach frakcjonowania produktu ubocznego. Zużyty żrący jest usuwany za pomocą metanu, który jest recykulowany z powrotem do głównej sprężarki paliwa gazowego.

Gaz krakowany zawiera również trochę wody, która jest nasycana wodą przed sprężaniem i po każdym etapie intercoolera. Wilgoć ta musi być usunięta przed frakcjonowaniem, aby uniknąć problemów z dalszą obróbką, takich jak tworzenie się hydratów i lodu. Zazwyczaj odbywa się to poprzez schładzanie i adsorpcję na sitach molekularnych. Starsze zakłady stosowały również absorpcję przez system scrubbingu glikolu lub adsorpcję na korundu. Suszenie odbywa się przed pierwszym etapem frakcjonowania współproduktu, zwykle po ostatnim etapie sprężania [70, Zimmermann i wsp. 2009].

3.2.2.4 Frakcjonowanie produktów ubocznych

Typowy rozkład wydajności produktu odpowiadający różnym surowcom przedstawiono w tabeli 3.3 oraz na Rycinie 3.4 i Rycinie 3.5. Te produkty uboczne są rozdzielane za pomocą sekwencji rozdzielaczy i kolumn frakcjonujących.

Kolejność, w jakiej poszczególne frakcje produktów ubocznych są rozdzielane, określana jest przez precyzyjny sposób rozmieszczenia rozdzielaczy i kolumn frakcjonujących. Opcje te obejmują:

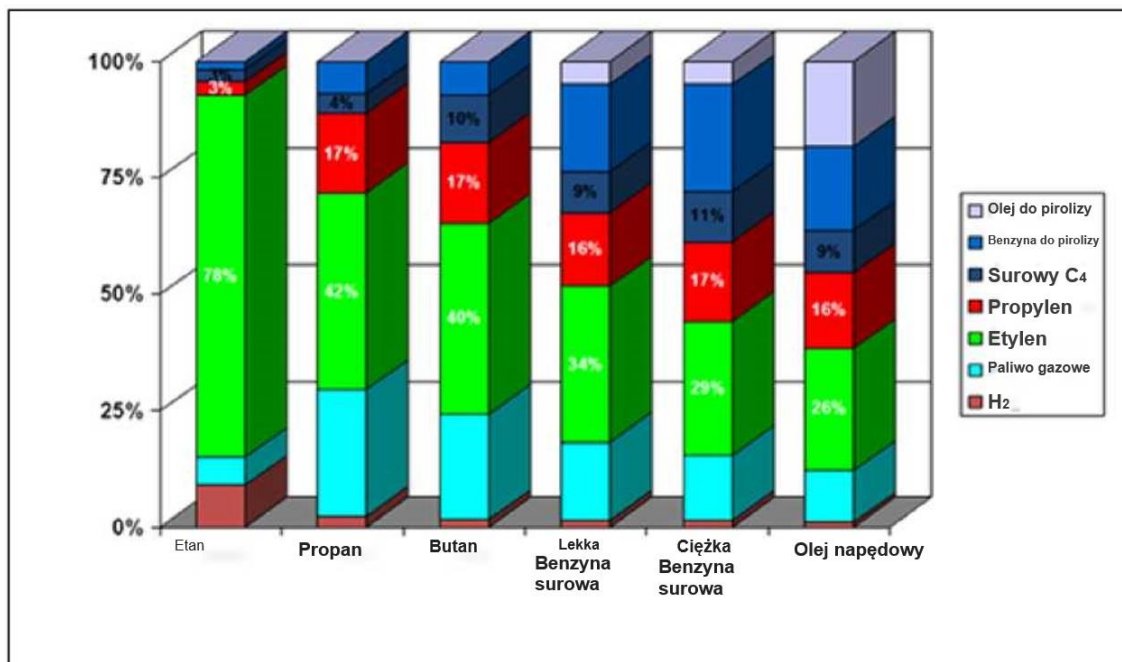
- pierwsze oddzielenie wyłącznie metanu i wodoru (tj. za pomocą „demetanizatora końca przedniego”); lub
- pierwsze oddzielenie części składowych metanu, wodoru i C2 (etylenu, acetylenu i etanu) (tj. poprzez zastosowanie „deetanizatora końca przedniego”); lub
- pierwsze oddzielenie składników metanu, wodoru, C2 i C3 (etylenu, acetylenu, etanu, propylenu, propanu i propadienu) (tj. przy użyciu „depropanizatora końca przedniego”).

Rodzaj zastosowanego układu rozdzielacza czołowego ma wpływ na stopień wymaganego wstępnego schłodzenia, a także na późniejsze interakcje między instalacjami chłodniczymi a kolumnami frakcjonującymi. Konfiguracja i kroki mogą się różnić w zależności od zakładu. W celu oddzielenia metanu i wodoru wymagana jest temperatura zaledwie -150°C (patrz Rycina 3.3). **Alkiny** obecne w gazach krakowanych są zwykle uwodornione pomiędzy odpowiednimi stopniami frakcjonowania. W przypadku zastosowania deetanizatora czołowego lub układu depropanizatora, część wymaganego do tego wodoru będzie obecna w samych gazach krakowanych. Jednakże w przypadku zastosowania demetanizatora czołowego, cały oddzielony **wodór** będzie musiał zostać oczyszczony przed użyciem do uwodornienia. Może zaistnieć potrzeba dostarczenia dodatkowego wodoru, jednak w większości przypadków będzie on dostarczany z etapu oczyszczania wodoru w ramach procesu krakingu parowego. Ilość **etanu** i **propanu**, które są obecne w gazach krakowanych, może być zwiększona w wyniku wszelkich reakcji uwodornienia, które są włączone do procesu. Oddzielony od siebie etan i propan są zazwyczaj poddawane recyklingowi w celu powtórnego przetworzenia do zasilania krakera parowego. Oddzielony **metan** jest zwykle używany jako paliwo.

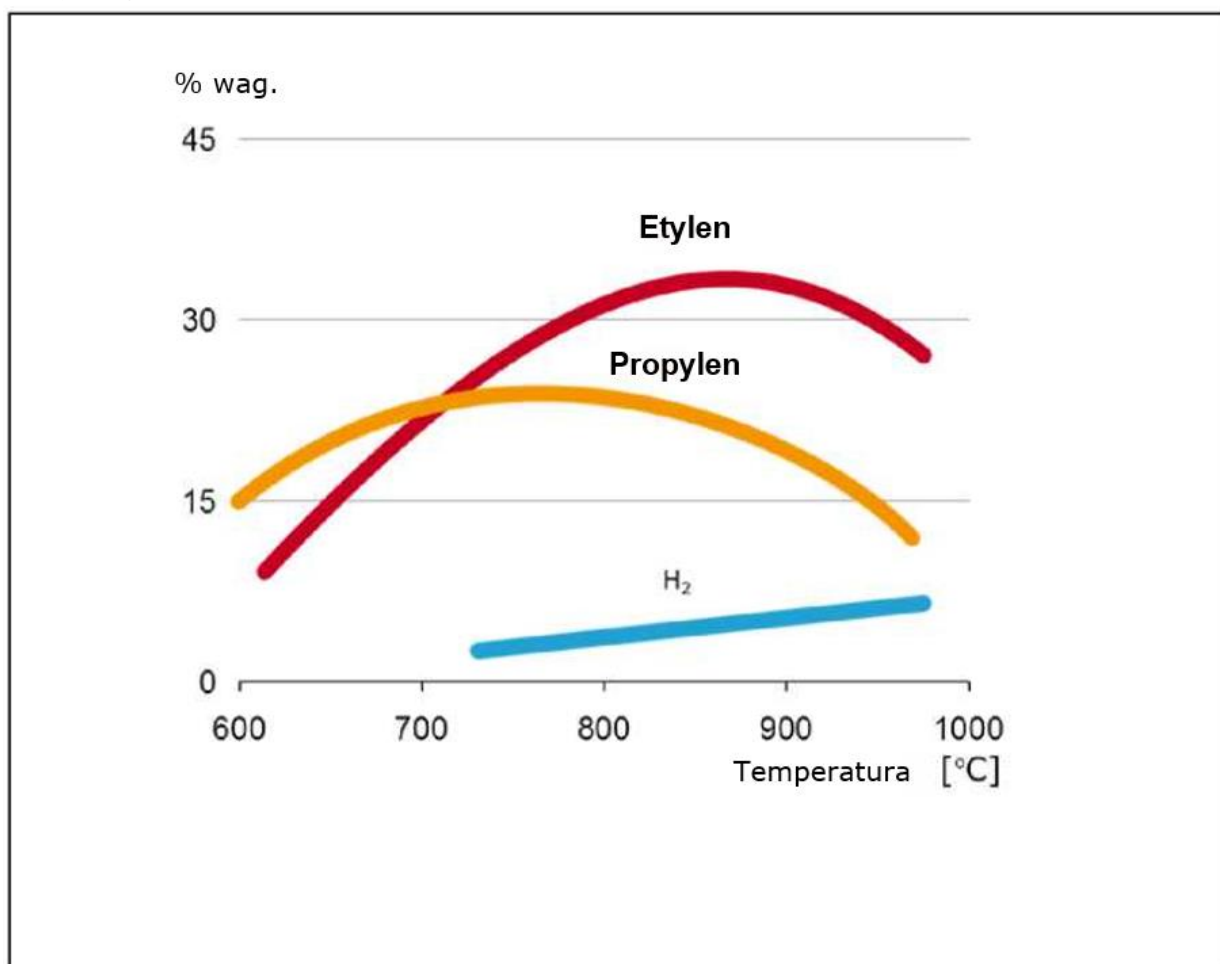
Produkty uboczne **etylenu** i **propylenu** są odzyskiwane jako produkty górne z ich odpowiednich kolumn frakcjonujących. Jeśli dolny produkt z depropanizatora zostanie wysłany do debutanizatora, górny produkt z tego ostatniego jest **mieszaną frakcją produktu ubocznego C4**, która wymaga dalszego przetwarzania. Dolny produkt z debutanizatora (lub depropanizatora bez kolejnego debutanizatora) nazywa się „**benzyną pirolityczną**”.

Ponieważ **butadien** tworzy azeotrop z **butanem**, jego izolacja wymaga zastosowania ekstrakcji cieczowo-cieczowej (np. za pomocą CAA - octanu amonu miedziowego) lub destylacji ekstrakcyjnej (za pomocą polarnego rozpuszczalnika, takiego jak aceton lub DMF - dimetyloformamid).

Po odizolowaniu **etylen** i **niektóre** otrzymane **buteny** mogą zostać katalitycznie przetworzone na **propylen** w celu zmiany względnych ilości różnych produktów ubocznych. Proces ten jest określany jako „metateza”. Nie jest to jednak powszechnie stosowane w procesie krakingu parowego.



Rycina 3.4: Typowa łączna wydajność produktów ubocznych z różnych surowców, w tym recyklingu C₂-C₄



Rycina 3.5: Wpływ warunków procesu na mieszaninę produktów

Tabela 3.3: Typowa wydajność produktów „jednokrotnego przejścia” (1) z pieca (%) dla różnych surowców

Produkt	Surowiec (2)				
	Etan	Propan	Butan	Nafta lekka	Olej napodany
Wodór	4,3	1,3	1,2	0,8	0,5
Metan	4,2	25,2	20,1	13,5	10,9
Acetylen	0,4	0,5	0,8	0,7	0,2
Etylen	56	40,9	40,4	28,4	20,6
Etan	30	3,6	3,5	3,9	4,8
Propadien	0,1	0,5	1,2	0,4	0,5
Propylen	1	11,5	14,4	16,5	14
Propan	0,2	5	0,1	0,5	0,8
Butadien	1,6	4,5	4,3	4,9	4,9
Butylenów	0,2	1	1,3	5,2	3,9
Butan	0,2	0,1	2	1	0,1
C ₅ /C ₆	1,8	5,9	10,7	3,9	1,9
C ₇ + związki	ND	ND	ND	1,2	2,1
Związki aromatyczne	ND	ND	ND	10,5	12,5
> 430°C	ND	ND	ND	5,2	2,6
> 430 °C	ND	ND	ND	3,4	19,7
Łącznie	100	100	100	100	100

(1) Podane wydajności są przykładowe i nie odzwierciedlają ogólnych wydajności, które są osiągnane poprzez recykling takich związków jak etan.

(2) Nie wszystkie produkty wymienione w tabeli są wytwarzane w każdym zakładzie; wytwarzane produkty są zależne od łupków surowcowych i popytu na produkty.

Źródło: 2003 LVOC BREF [190, COM 2003]

3.2.3 Inne niż normalne warunki eksploatacji

3.2.3.1 Odkoksowanie rur krakera

Poza operacjami rozruchu i wyłączenia, istnieją specyficzne, inne niż normalne warunki eksploatacji, które spowodują inne emisje niż te, które występują w normalnych warunkach eksploatacji. Wewnętrzne ściany rurek krakerowych (cewek promieniujących) stopniowo pokrywają się koksem podczas procesu krakowania. W celu utrzymania przepustowości urządzeń do krakingu i transferu ciepła, koks ten musi być okresowo usuwany.

Okresowe usuwanie nagromadzonego koksu na wewnętrznej powierzchni rur do krakowania (zwykle) polega na podgrzaniu rur do temperatury znacznie niższej niż temperatura zwykle stosowana do krakowania. Powietrze jest wykorzystywane do spalania koksu, jednocześnie przepuszczając parę wodną przez rury, aby uniknąć miejscowego przegrzania w wyniku energii wytworzonej w wyniku reakcji egzotermicznej koksu z gorącym powietrzem. Temperatury na wylocie węzownicy do 800°C występują w procesie odkoksowania parą/powietrzem [70, Zimmermann i wsp. 2009]. Zgodnie z zebranymi danymi, prawie wszystkie zakłady przeprowadzają odkoksowanie za pomocą pary/powietrza, przy czym tylko dwa lub trzy zakłady stosują odkoksowanie wyłącznie za pomocą pary. Podaje się, że temperatury na wylocie węzownicy powyżej 1 000°C są niezbędne do skutecznego odkoksowania tylko za pomocą pary.

Proces odkoksowania wymaga niższych temperatur pieca i mniejszej szybkości wypalania niż normalne warunki eksploatacji (co powinno skutkować niższymi emisjami NO_x), ale zwykle towarzyszy mu również wyższy nadmiar tlenu (co prowadzi do wyższych stężeń NO_x). W praktyce poziomy NO_x podczas odkoksowania są podobne do tych podczas normalnej pracy.

Dekodowanie jest procesem okresowym. Uważa się, że ma to miejsce za każdym razem, gdy mieszanina powietrza i pary jest przepuszczana przez rury. Czas trwania i częstotliwość tych operacji odkoksowania różnią się znacznie w zależności od krakerów, ponieważ zależą one od szeregu czynników operacyjnych, takich jak stosowany materiał wsadowy, surowość warunków krakowania, zawartość siarki w materiale wsadowym i konstrukcja pieca.

To z kolei wpływa na charakter i ilość nagromadzonego koksu.

Czas odkoksowania trwa zazwyczaj od 18 do 48 godzin. [27, Step 1966] Operatorzy zgłaszali różne czasy i częstotliwości wyłączenia pieców, tak że całkowity czas wyłączenia wynosił od 79 do 564 godzin rocznie, a odsetek czasu wyłączenia wynosił średnio około 3 % czasu pracy pieca, czyli od 0,9 % do 7,1 % (źródło: gromadzenie danych).

W czasie odkoksowania, odpływ z pieców krakerowych jest kierowany do urządzeń redukujących końcowej, zarówno suchych cyklonów, jak i mokrych urządzeń redukujących pył. Sprzęt ten może być dzielony pomiędzy kilka pieców krakerowych. Alternatywnie, można to skierować z powrotem do pieca krakerowego, choć jest to mniej powszechne. Ilość pyłu do spalania lub redukcji będzie się różnić w zależności od procesu odkoksowania. W niewielkiej liczbie przypadków spaliny są uwalniane do atmosfery w sposób nieobniżony.

Skutkiem odkoksowania będzie zatem zmiana emisji do powietrza z pieca do krakowania oraz emisji do powietrza z urządzeń do ograniczania emisji. Podczas gdy okresowe odkoksowanie rur do krakowania jest nieuniknioną częścią cyklu operacyjnego pieców do krakowania, proces ten jest uważany za inny niż normalny stan operacyjny (OTNOC):

- podczas odkoksowania, piec nie jest używany do produkcji;
- częstotliwość odkoksowania i czas potrzebny na odkoksowanie stanowią stosunkowo niewielką część całkowitego czasu pracy.

Są to charakterystyki podobne do charakterystyki rozruchu i wyłączenia, które są podane jako przykłady innych niż normalne warunki eksploatacji w IED.

Jeżeli kilka pieców krakerowych ma ten sam przewód kominowy, może się zdarzyć, że tylko jeden z nich znajduje się w OTNOC, podczas gdy pozostałe pracują normalnie. Stan OTNOC może zatem mieć wpływ na całkowite emisje mierzone z tych zakładów.

3.2.3.2 Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji

Uruchomienie i wyłączenie: Okres rozruchu to okres czasu, jaki upływa między pierwszym wprowadzeniem paliwa do pieca po wyłączeniu z ruchu a ustaleniem stabilnych warunków produkcji, które można określić dla urządzeń do krakingu parowych w zakresie następujących powiązanych ze sobą parametrów:

- **Szybkość podawania węglowodorów:** Podawanie węglowodorów w ilości przekraczającej 70 % maksymalnego obciążenia jest powszechnie uważane za koniec fazy rozruchu.
- **Skład produktu:** Osiągnięcie stabilnej i pożądanej wydajności produktu w gazach procesowych opuszczających jednostkę krakingową i wchodzących do sekcji tłumienia.
- **Odpalenie:** Osiągnięcie > 70 % znamionowej mocy cieplnej może być wykorzystane jako wskazówka, kiedy zaprzestano rozruchu pieca i rozpoczęto normalną pracę.
- **Operacje na dalszym etapie:** Wszystkie urządzenia znajdujące się za nimi są w pełni sprawne i nie są wysyłane żadne strumienie procesowe do spalania - skład jakiegokolwiek odzyskanego gazu paliwowego może być bardzo nietypowy podczas rozruchu.

Planowane przestoje (np. w celu umożliwienia przeprowadzenia prac konserwacyjnych) będą wiązały się ze stopniowym zmniejszaniem zarówno węglowodorów, jak i ilości podawanego paliwa. Uznaje się, że okres wyłączenia rozpoczyna się w momencie, gdy prędkość podawania węglowodorów spadnie poniżej 70 % maksymalnego wsadu, a kończy się w momencie ustania podawania paliwa do pieca.

Zapotrzebowanie na spalanie surowców podczas rozruchu i wyłączenia można zmniejszyć poprzez zmniejszenie natężenia przepływu do sprężarki gazu łamanego (zwykle do 75 % obciążenia) i recykling strumieni off spec.

Gotowość: Piec uważany jest za znajdujący się w trybie czuwania za każdym razem, gdy paliwo jest podawane do pieca, a parowy jednostka krakingowa nie jest poddawana normalnej pracy, rozruchowi, wyłączeniu lub odkoksowaniu. W tym okresie do pieca krakerowego nie jest podawany żaden materiał wsadowy. Sytuacja ta może wystąpić pomiędzy zakończeniem procesu odkoksowania a ponownym rozpoczęciem normalnej działalności produkcyjnej, która została określona w powyższym opisie rozruchu. W okresach czuwania ilość dodawanego paliwa zostanie znacznie zmniejszona, a to z kolei doprowadzi do znacznego obniżenia masowej emisji NO_x. Zebrane dane wykazały średni łączny czas trwania gotowości wynoszący 2,18 % na rok.

Nieprawidłowe działanie: Istnieje szereg możliwych awarii, które mogą mieć bezpośredni lub pośredni wpływ na emisje zanieczyszczeń do powietrza. Mogą to być np. awarie wentylatorów powietrza, zakleszczenie się przepustnic/zaworów lub nagłe (a nie stopniowe) pogorszenie się wydajności instalacji redukcyjnej.

Możliwe jest, że piece związane z jednostką krakingową będą działały w różnych systemach (tj. jeden lub więcej w normalnych warunkach eksploatacji i jeden lub więcej w innych niż normalne warunki eksploatacji) w tym samym czasie. W związku z tym w przypadku, gdy emisje z dwóch lub więcej pieców do krakowania są obsługiwane razem, np. we wspólnym kominie lub kominie, mogą wystąpić trudności w interpretacji danych dotyczących emisji podczas monitorowania zgodności z BAT-AEL.

3.2.4 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska

Następujące systemy wykonują operacje krytyczne dla ochrony środowiska i powinny mieć możliwie najdłuższy czas sprawności:

- urządzenia do kontroli procesu i spalania (np. czujniki tlenu i temperatury, analizatory spalin);
- urządzenia chłodzące w sekcjach frakcjonowania;
- urządzenia do redukcji hałasu na końcach cyklu.

3.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

3.3.1 Emisje do powietrza

Emisje do powietrza pochodzą z następujących głównych źródeł:

- spalanie paliw w celu dostarczenia ciepła do krakingu parowego;
- odkoksowanie rur pieca krakerowego.

Inne, mniej znaczące źródła emisji do powietrza mogą obejmować ulotne uwolnienia VOC ze składowisk oraz z urządzeń eksploatowanych pod ciśnieniem.

Podczas gdy emisje do powietrza pochodzące z procesów spalania (innych niż krakowanie parowe) znajdują się poza zakresem dokumentu BREF LVOC, w którym piece do krakowania są zintegrowane z innymi obiektami energetycznymi, w zależności od wydajności cieplnej i poziomu integracji, konieczne może być również odniesienie się do dokumentu BREF LCP, np. gdy obiekt spalania energetycznego i spaliny z krakowania mają ten sam przewód odprowadzający spaliny.

3.3.1.1 Emisje do powietrza z pieców do krakingu parowego w normalnych warunkach eksploatacji

Z zebranych danych wynika, że nominalna moc cieplna pieców do krakowania parowego mieści się w przedziale 8-120 MW; średnia moc wynosi około 40 MW.

Konfiguracja i układ tych pieców do krakowania również wykazują dużą zmienność, np. nieco ponad połowa krakerów jest wyposażona w palniki ściennie, około 20 % w palniki podłogowe, a reszta w palniki podłogowe i ściennie.

Spośród 485 pieców krakerowych objętych badaniem tylko 86 (około 18 % ogółu) zrzuca się przez specjalny komin, pozostałe posiadają dwa lub więcej pieców krakerowych dzielących komin, a tylko 41 (około 8 % ogółu) pieców dzieli komin z innymi rodzajami instalacji spalania.

Gazy spalinowe z pieca do krakingu parowego to głównie NO_x i CO, ale także potencjalnie SO₂ i pył, w zależności od rodzaju i składu spalanego paliwa. W przypadku gdy selektywna redukcja katalityczna (SCR, patrz sekcja 2.4.2.1) jest stosowana do redukcji NO_x, emisje będą również zawierać pewną ilość amoniaku [26, Cheremisinoff 2002].

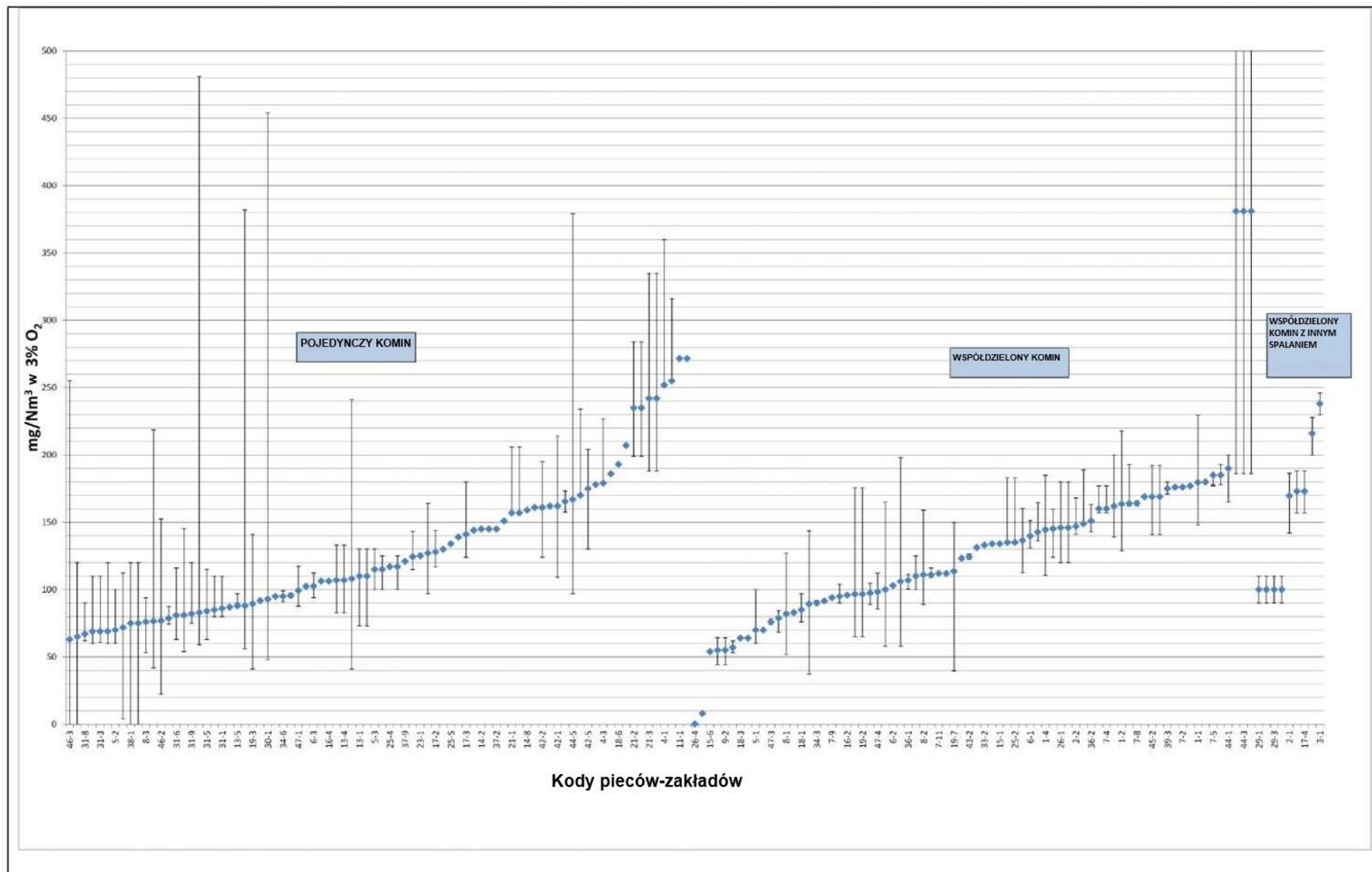
Ogólny przegląd emisji z pieców do krakowania do powietrza zebranych w procesie gromadzenia danych przedstawiono w tabeli 3.4 poniżej. Wartości w tabeli przedstawiają zakres uzyskanych wyników (w tym zdarzenia OTNOC).

Tabela 3.4: Emisje do powietrza z pieców do krakingu parowego

Związek	Zakres emisji (min.-maks.) (mg/Nm ³ , suchy, 3 % O ₂)	Rodzaj monitorowania	Stosowane metody analityczne (niewyczerpujące)
NIE _x (wyrażony jako NO ₂)	0,1–454 (1)	Ciągłe	UV, IR, NDIR
	90–160 (2)	Okresowo	Chemiluminescencja EN 14792; ogniwo
CO	0,1–1881 (1)	Ciągłe	NDIR; IR
	5–20 (2)	Okresowo	EN 15058; ISO 12039
SO ₂	2,5–38,5 (1)	Ciągłe	NDIR IR; EN 14791
		Okresowo	NI
Pył	2,8–7,1 (1)	Okresowo	EN 13284
(1) Najniższy do najwyższego z pełnego zestawu danych (wartości maksymalne, w tym zdarzenia OTNOC).			
(2) 25. do 75. percentyl zakresu średnich wartości.			
Źródło: Zbieranie danych			

3.3.1.1.1 Emisje NO_x

Poziomy emisji uzyskane w wyniku gromadzenia danych przedstawiono w tabeli 3.4 powyżej i na rycinie 3.6 poniżej.



Rycina 3.6: Emisje NOx z pieców do krakingu parowego

Na emisję NO_x mogą mieć bezpośredni lub pośredni wpływ następujące czynniki kontekstowe:

Surowiec: Temperatura krakingu i ciepło do krakingu będą się różnić w zależności od materiału wsadowego. Krótsza długość łańcucha wsadowego może powodować zarówno wyższą temperaturę krakingu, jak i wyższe ciepło do krakingu, ale przy niższym czasie przebywania. Ponadto, im wyższy stopień nasycenia materiału wsadowego, tym większe jest ciepło do krakingu. Jednakże cięższy surowiec prawdopodobnie będzie produkował większe ilości koksu niż lżejszy surowiec, a koks produkowany z cięższego surowca będzie miał prawdopodobnie również mniejszą przewodność cieplną. Stosowany wsad może zatem mieć wpływ zarówno na ilość zużywanego paliwa, jak i na profil temperaturowy pieca, chociaż inne czynniki, takie jak zmiany obciążenia i zmienna dotkliwość krakingu, mogą mieć większy wpływ. Materiał wsadowy może mieć również wpływ na emisję NO_x, jeśli powoduje on powstanie znacznej ilości wodoru w gazie opałowym, który jest poddawany recyklingowi w celu rozpalenia pieca [81, InterEnerStat 2010], [70, Zimmermann i wsp. 2009], [28, Ren i wsp. 2008].

Tabela 3,5: Stosowanie różnych rodzajów surowców w produkcji olefin o niższej zawartości tłuszczu

Rodzaj substratu	Liczba zakładów *
Ciężki materiał wsadowy	11 z 44
Ropa naftowa	42 z 44
LPG	39 z 44
Etan	32 z 44
Inne (paliwo do silników odrzutowych i nafta, benzyna FCC, rafinat, frakcja C ₅ , frakcja C ₃ , gaz odlotowy, gaz rafineryjny, kondensaty, pentan, heksan)	14 z 28
* Liczba zakładów stosujących ten rodzaj surowca z liczby odpowiadającej na to pytanie w kwestionariuszu - wiele zakładów stosuje kombinację surowców.	

Deponowanie koksu: Ilość koksu nagromadzonego na wewnętrznej ściance rury wpływa niekorzystnie na promieniowanie cieplne, co wymaga wyższej temperatury pieca (a tym samym większej szybkości wypalania paliwa) w celu zapewnienia siły napędowej niezbędnej do osiągnięcia i utrzymania pożądanego profilu temperatury krakingu w rurach.

Paliwo: W przypadku pieców do krakingu parowego objętych gromadzeniem danych, zebrano również informacje na temat rodzajów paliwa stosowanego w piecach. Najczęściej stosowanym paliwem jest gaz opałowy odzyskiwany ze strumieni technologicznych (lub, w stosownych przypadkach, z sąsiedniej rafinerii). Wszystkie lokalizacje zgłoszone jako wykorzystujące paliwo, wiele z nich wykorzystuje wyłącznie gaz opałowy. Zgłaszane jest również wykorzystanie gazu ziemnego oraz, rzadziej, paliw płynnych (tj. gazu pochodzącego z pirolizy i odzyskanych olejów z pirolizy). Czasami gaz ziemny jest również wykorzystywany do zwiększenia dostaw gazu paliwowego oraz przy rozruchu, gdy gaz paliwowy może być niedostępny [82, Brayden i wsp. 2006]. Zawartość wodoru w gazie opałowym wahała się od 0,5 % do 60 %, choć bardziej typowo mieści się w przedziale od 5 % do 25 %.

Szybkość wypalania: Zwiększenie szybkości spalania dla danego pieca zwiększa intensywność spalania, co ma potencjał zwiększenia NO_x z uwagi na wynikający z tego wzrost temperatury i możliwość interakcji płomienia z płomieniem. Piece powinny być eksploatowane przy > 90 % obciążenia podczas okresowych pomiarów emisji. Niektóre zestawy danych opierają się na danych o niskiej przepustowości, ponieważ popyt na etylen w 2013 r. był niski.

Nadmiar powietrza (tlenu): Typowy zakres roboczy to 2-3 % nadmiaru tlenu. Niższy nadmiar tlenu poprawia wydajność energetyczną pieca i obniża poziom NO_x, ale zwiększa poziom CO. Istnieje również poważne zagrożenie bezpieczeństwa (wybuch), jeśli w komorze paleniskowej wystąpią warunki podprzeźrenne, dlatego też przez cały czas należy utrzymywać minimalny poziom nadmiaru powietrza. Wyższy nadmiar powietrza zwykle daje wyższy poziom NO_x. Nadmiar powietrza powinien być kontrolowany na najniższym praktycznym poziomie przy jednoczesnym przestrzeganiu limitów bezpiecznej eksploatacji i niskiej emisji CO.

Temperatura: Podwyższona temperatura w komorze spalania zwiększy potencjał powstawania NO_x . Jednakże temperatura nie jest jednorodna wewnątrz pieca i prawdopodobnie będzie mierzona w różnych miejscach w różnych piecach, jeżeli w ogóle będzie mierzona; bardziej normalne jest mierzenie temperatury gazów spalinowych opuszczających piec. Możliwe jest jednak zastosowanie oprogramowania prognostycznego w celu oszacowania średniej temperatury wypromieniowywania spalin.

Integracja energetyczna: Wstępne podgrzanie powietrza do spalania za pomocą gazów spalinowych i/lub w strefie konwekcyjnej pieca zmniejszy zapotrzebowanie na paliwo i może przyczynić się do zmniejszenia całkowitej emisji urządzeń do krakingu. Techniki te są również określane jako optymalizacja konfiguracji. Jednym z możliwych podejść jest zastosowanie turbiny gazowej, z której gazy spalinowe mogłyby być wykorzystywane jako powietrze do spalania w piecach krakerowych - mogłoby to pomóc w osiągnięciu ogólnej emisji i efektywności energetycznej procesu, który obejmuje również połączoną produkcję energii sprężania, energii elektrycznej i pary. Jednak każda forma wstępnego podgrzewania powietrza może mieć wpływ na emisję NO_x z pieców do krakingu parowego.

Wiek zakładów i historia inwestycji: Wiek pieca (a nie koniecznie jednostki krakingowej) i jego historia inwestycji po oddaniu do eksploatacji będą miały pośredni wpływ na emisje, ponieważ będą one decydować o zakresie stosowanych technik (lub możliwych do zastosowania) i ich skuteczności.

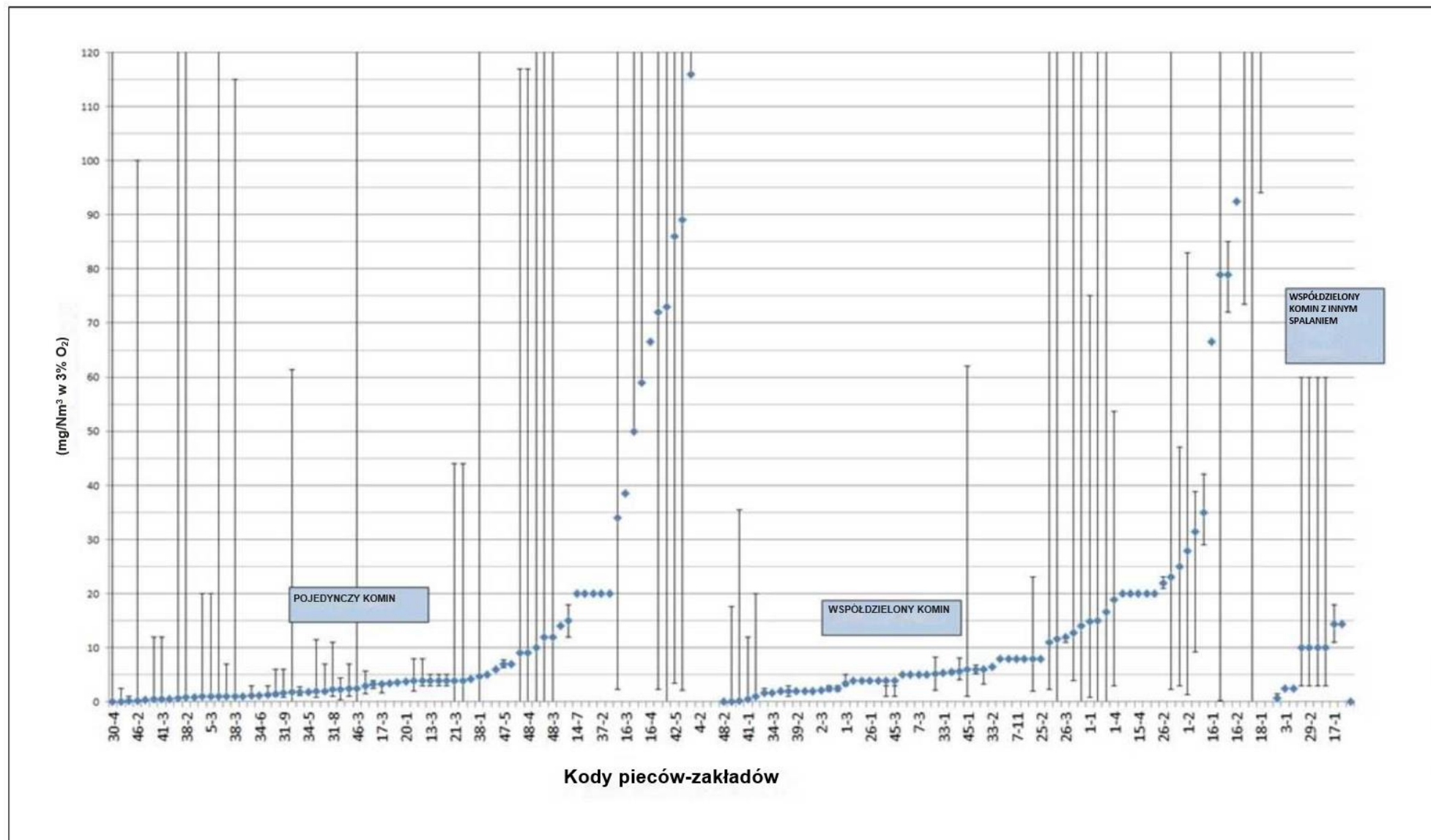
Perturbacje procesowe: Każde znaczące zakłócenie spowodowane zmianą materiału wsadowego, prędkości posuwu, jakości paliwa itp. może mieć efekt domina w warunkach spalania (prawdopodobnie wymagający zmiany obciążenia). Emisje NO_x mogą się zatem różnić ze względu na nieuniknioną bezwładność systemu kontroli spalania, która może być wzmocniona przez rozmiar i złożoność obiektu. Okoliczności te nie kwalifikują się jako inne niż normalne warunki eksploatacji i mogą trwać wystarczająco długo, aby w sposób istotny wpłynąć na stężenie emisji mierzone w 30-minutowym okresie uśredniania.

W tych okolicznościach może zatem dojść do największej emisji NO_x w normalnych warunkach eksploatacji.

3.3.1.1.2 Emisje CO

W normalnych warunkach eksploatacji celem jest osiągnięcie niskich stężeń emisji CO, ponieważ wskazuje to na osiągnięcie dobrych warunków spalania. W rzeczywistości stężenie CO jest często wykorzystywane jako miara skuteczności kontroli spalania, dlatego też pozwolenia mogą zawierać ELV dla CO lub pośrednio przewidywać ich wykorzystanie w ramach strategii zarządzania procesem spalania prowadzonej przez operatora. Może jednak wystąpić napięcie pomiędzy emisjami CO i NO_x , ponieważ mogą się one częściowo wzajemnie wykluczać.

Poziomy emisji uzyskane w wyniku gromadzenia danych przedstawiono w tabeli 3.4 powyżej i na rycinie 3.7 poniżej.



Rycina 3,7: Emisja CO z pieców do krakingu parowego

3.3.1.1.3 Emisje SO₂

Emisja SO₂ jest na ogół całkowicie zależna od ilości siarki obecnej w paliwie. Piece do krakowania niższych olefin działają bez ograniczania emisji dwutlenku siarki, dlatego też kontrolę emisji dwutlenku siarki osiąga się poprzez stosowanie paliw gazowych lub paliw o niskiej zawartości siarki.

Całość lub część paliwa wykorzystywanego w piecu do krakowania jest gazem opałowym pochodzącym z procesu krakowania. Ponieważ H₂S (i inne gazy kwaśne) muszą być usunięte z gazów z krakingu przed ich dalszym przetwarzaniem, ten gaz opałowy powinien zawierać niską zawartość siarki. Jednak metan używany do usuwania zużytych żrących płynów do scrubbingu, który następnie jest wykorzystywany jako część paliwa w piecu do krakowania, będzie zawierał pewną ilość siarki.

Dane dotyczące emisji SO₂ z pieców parowych do krakowania przedstawiono w tabeli 3.4 powyżej.

3.3.1.1.4 Emisja pyłu

Pył w emisjach do powietrza z procesów spalania może zawierać składniki popiołu obecne w paliwie i/lub sadzę powstałe w pewnych warunkach spalania, w których stosowane są paliwa płynne.

Piece do krakowania niższych olefin działają bez ograniczania emisji pyłów, dlatego też kontrolę emisji pyłów osiąga się poprzez zastosowanie paliw gazowych. Z zebranych danych wynika, że paliwa płynne w parowych jednostkach krakingowych są wykorzystywane tylko w trzech miejscach i w każdym przypadku ilość zużytego paliwa jest mniejsza niż 20 % całości, przy czym głównymi paliwami są gaz paliwowy i gaz ziemny.

3.3.1.1.5 Emisje amoniaku

Emisja amoniaku będzie potencjalnym problemem tylko wtedy, gdy SCR będzie stosowany w celu redukcji emisji NO_x. W momencie pisania (2013 r.) bardzo niewiele pieców do krakingu parowego w Europie stosuje SCR w celu redukcji emisji NO_x; w sumie 4 zakłady, 25 pieców 9 różnych typów zgłosiło posiadanie systemów SCR. Na podstawie danych dostarczonych przez operatorów, stężenia NH₃ na wylocie SCR mieszczą się w zakresie 4,6-15,8 mg/m³ (3 % O₂, w stanie suchym, poprzez ciągłe monitorowanie, półgodzinne okresy uśredniania).

W celu zapewnienia skutecznej redukcji NO_x do azotu i wody, w emitowanych gazach spalinowych będzie występować resztkowy poziom amoniaku. Nazywa się to pozostałością amoniaku. Celem nie jest całkowite uniknięcie emisji amoniaku, ale raczej ograniczenie ich do akceptowalnego efektu wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska, wynikającego z zastosowania SCR w celu uzyskania ogólnych korzyści netto. Poślizg amoniaku i emisja NO_x są na ogół powiązane ze sobą w taki sposób, że nadwyżka amoniaku może prowadzić do niskiej emisji NO_x. Wyniki zbierania danych na temat śladów amoniaku z SCR przedstawiono w tabeli 3.6 poniżej.

Tabela 3.6: Wyciek amoniaku z SCR (z półgodzinnymi okresami uśredniania)

	Stężenie NH ₃ w wylocie SCR (mg/Nm ³ , 3 % O ₂ , suchy)	Średnie stężenie NO _x (mg/Nm ³ , 3 % O ₂ , suchy)
Średnia	9,1	55,0
Maksymalna	15,8	64,2
Minimalna	4,6	44,4
Źródło: Zgromadzone dane.		

3.3.1.2 Emisje do powietrza w wyniku odkoksowania

Emisje po stronie pieca krakera parowego podczas procesu odkoksowania mogą różnić się od tych przedstawionych w tabeli 3.4. Wynika to z faktu, że proces odkoksowania wymaga niższej temperatury pieca i szybkości wypalania (20-50 %) niż podczas krakingu.

Para wodna i powietrze przechodzą przez rury, a odkoksowanie następuje poprzez (częściowe) utlenianie koksu i jego fizyczne usunięcie przez przepływ pary/powietrza. Emisje po stronie procesowej krakera, pochodzące z odkoksowania rur krakera, będą zawierać zarówno pył jak i tlenek węgla.

Na szybkość koksowania i rodzaj powstałego koksu będzie miał wpływ charakter użytego surowca oraz natężenie krakingu. Koks powstający w wyniku krakingu etanu jest bardzo twardy i podczas odkoksowania znaczna ilość koksu jest usuwana z cewek za pomocą mechanizmu odpryskowego, tzn. koks odrywa się od rurki w małych kawałkach/cząsteczkach, zanim zdąży się spalić, w związku z czym emisja pyłu może być wysoka. Możliwe jest również, aby cząsteczki koksu oderwały się od rur krakerowych podczas normalnej pracy i wydostały się z urządzeń do krakingu wraz z gazami. Zostaną one usunięte przed sekcją ściskania albo w początkowych kolumnach separacyjnych, albo przez separator oddzielający.

Przy bardzo zmiennym profilu emisji pyłów, pomiar emisji w krótkich okresach czasu może dać bardzo zróżnicowane wyniki. Wilgotność i zawartość tlenu w gazie ziemnym również zmieniają się podczas cyklu odkoksowania.

Minimalizację emisji pochodzących z odkoksowania osiąga się poprzez połączenie technik mających na celu zminimalizowanie szybkości gromadzenia się koksu w rurach (techniki zapobiegania koksowaniu), aby zmniejszyć częstotliwość operacji odkoksowania, oraz technik ograniczania emisji. Zostały one podsumowane w tabeli 3.7 poniżej.

Tabela 3.7: Techniki zapobiegania i ograniczania rozprzestrzeniania się koksu oraz liczba miejsc, w których zgłoszono stosowanie tych technik

Technika		Liczba (z 43)
Zapobieganie koksowaniu	Domieszkowanie substratów za pomocą związków siarki	39
	Materiały konstrukcyjne do rur spowalniających tworzenie się koksu (1)	7
	Skład rurki niskoniklowej (1)	3
Metoda odkoksowania	Maksymalizacja wypalania koksu powietrzem/parą	39
	Odkoksowanie wyłącznie parą wodną	2
Wydajność	Suche cyklony	12
	Myjki odśrodkowe (Mokre cyklony)	18
	Przekierowanie do paleniska pieca (2)	4
	Brak redukcji	5
(1) Te dwie pozycje są opisane pod tą samą pozycją w sekcji 3.4.1.5.3. (2) Jeden z zakładów stosuje suchy cyklon, po którym następuje przekierowanie do komory paleniskowej pieca.		

Jak wynika z tabeli 3.7, 39 z 43 instalacji, które odpowiedziały na kwestionariusz, stosuje domieszkowanie siarkowe, aby zminimalizować gromadzenie się koksu, a następnie zmaksymalizować usuwanie koksu podczas odkoksowania, tak aby zminimalizować częstotliwość, z jaką wymagane jest odkoksowanie.

Głównymi emisjami pochodzącymi z procesu odkoksowania są pył i tlenek węgla. Zebrane dane dotyczące emisji dla obu parametrów są niewystarczające. Większość zakładów posiada jakąś formę redukcji dla strumienia odkoksowania (patrz tabela 3.7 powyżej).

3.3.1.2.1 Emisja pyłu do powietrza w wyniku odkoksowania

Powszechnie stosowanymi technikami redukcji są: redukcja zapylenia na sucho (cyklony), redukcja zapylenia na mokro oraz odprowadzanie gazów z procesu odkoksowania do komory paleniskowej pieca. Spalanie gazów odlotowych może spowodować wzrost emisji pyłu z pieca do krakowania. Dane na temat emisji pyłów podczas odkoksowania są ograniczone.

Tabela 3.8: Emisja pyłu do powietrza w wyniku odkoksowania

Technika redukcyjna	Emisja pyłu	
	mg/Nm ³ (średnia z cyklu odkoksowania)	mg/Nm ³ (maksymalnie w okresie pobierania próbek)
Mokra redukcja	17–80 (1)	56–170 (2)
Palenisko	30	109–235
Suchy cyklon	Brak danych (3)	Brak danych (3)

(1) Jedna wartość odstająca 560 mg/Nm³.
 (2) Jedna wartość odstająca 1600 mg/Nm³.
 (3) Jeden zakład podał pojedynczą wartość 720 mg/Nm³, ale nie jest jasne, czy jest to wartość średnia czy maksymalna.
 Źródło: Zbieranie danych.

Dane dotyczące emisji przedstawione w powyższej tabeli pochodzą z niewielkiej liczby okresowych pomiarów emisji o okresie próbkowania wynoszącym 30 lub 60 minut, które niekoniecznie reprezentują bardzo zróżnicowany profil emisji w całym cyklu odkoksowania, który jest dłuższy.

Podawane średnie wartości emisji pyłu w cyklu odkoksowania mieszczą się w przedziale od 17 mg/Nm³ do 720 mg/Nm³, podczas gdy większość wartości mieści się w przedziale 20-90 mg/Nm³.

Zgłoszone masowe emisje pyłu w cyklu odkoksowania wynoszą od 5 kg do 80 kg. Pomiar, które zostały wykonane, to na ogół okresowe pobieranie próbek z analizą grawimetryczną.

Podane wartości średnie i maksymalne są przedstawione w tabeli 3.8.

Nie dostarczono żadnych danych wykazujących zróżnicowanie emisji w cyklu odkoksowania, które byłoby konieczne do bardziej szczegółowej analizy danych dotyczących emisji.

Brak jednolitego podejścia do monitorowania (pobieranie próbek, protokół pomiarowy) i przetwarzania danych (normalizacja, uśrednianie) utrudnia interpretację tych danych. Dlatego też rozróżnienie i/lub korelacja pomiędzy wartościami średnimi i maksymalnymi są niejasne.

3.3.1.2.2 Emisja tlenku węgla do powietrza w wyniku odkoksowania

Poziom emisji CO będzie zależał od względnego natężenia przepływu powietrza. Ponieważ ze względów bezpieczeństwa musi to być ograniczone we wczesnej fazie procesu odkoksowania (w celu uniknięcia wytwarzania zbyt dużej ilości ciepła i uszkodzenia rur), emisja CO będzie prawdopodobnie najwyższa na początku odkoksowania. Zdolność do wpuszczenia większej ilości powietrza do procesu w miarę postępu procesu odkoksowania oznacza, że poziom CO może być bardzo niski pod koniec cyklu.

Przedstawione dane dotyczące emisji tlenku węgla nie są wystarczająco wiarygodne, aby można je było przedstawić w niniejszym dokumencie.

3.3.1.3 Emisje do powietrza pochodzące z oczyszczania gazów krakowanych

Z krakowanych gazów usuwa się siarkowodór i dwutlenek węgla poprzez scrubbing krakowanych gazów roztworem żrącym. W niektórych instalacjach przed płuczką żrącą stosuje się również regeneracyjną płuczkę aminową, aby zredukować obciążenie płuczki żrącej i ułatwić odzyskiwanie siarki. Jednak sam scrubbing aminowy nie wystarcza do osiągnięcia wymaganego poziomu usuwania.

Zastosowane w ten sposób oczyszczanie nie jest procesem redukcyjnym, ponieważ usuwa niepożądane składniki (H_2S i CO_2) ze strumienia technologicznego.

Przy zbieraniu danych wszystkie krakery zgłoszone przy użyciu scrubbingu żrącego. Tylko trzy krakery dodatkowo wykorzystują regeneracyjne płukanie aminowe, z których każdy ma do dyspozycji pobliską rafinerię z SRU (jednostka odzysku siarki) do przetwarzania gazów odlotowych z rozpuszczalnika aminowego. Tymczasem wiele innych zakładów w pobliżu rafinerii nie stosuje scrubbingu aminowego.

Proces ten sam w sobie nie powoduje emisji do powietrza. Emisje do powietrza mogą jednak potencjalnie wynikać z jednego lub kilku następujących procesów:

- Termiczna regeneracja rozpuszczalnika aminowego (gdy jest stosowany): proces ten odbywa się w rafinerii i jest opisany w dokumencie REF BREF, dlatego nie jest on dalej rozpatrywany w niniejszym dokumencie.
- Odbieranie zneutralizowanego zużytego płynu żrącego: proces ten jest przeprowadzany przy użyciu strumienia gazowego (np. metanu) jako czynnika odbierającego (patrz sekcja 3.4.2.3.2). Powstały w ten sposób strumień gazu jest wykorzystywany jako paliwo, a więc wszelkie usunięte VOC lub H_2S zostaną spalone w piecu do krakowania.

Całkowita ilość usuniętej siarki wynosi od 4 t/rok do 1 175 t/rok w przypadku scrubbingu żrącego oraz od 134 t/rok do 988 t/rok w przypadku scrubbingu aminowego. Ilość usuniętej siarki będzie zależała od ilości zawartej w surowcu oraz ewentualnego dodatkowego domieszkowania siarkowego surowca.

3.3.1.4 Emisje rozproszone i ulotne do powietrza

Ponieważ duże części procesu są prowadzone pod znacznym ciśnieniem, istnieje możliwość dyfuzyjnej i ulotnej emisji substancji do powietrza z procesów w normalnych warunkach pracy.

Emisje ulotne powstają zazwyczaj w wyniku działania uszczelnień na elementach instalacji technologicznych, takich jak zawory, pompy, kołnierze rurowe, sprężarki itp. VOC, które mogą być obecne w emisjach niezorganizowanych, będą zróżnicowane, odzwierciedlając zakres substancji, które mogą być obecne w gazach krakowanych, a do pewnego stopnia także zakres składników wsadu. W przypadku surowców gazowych prawdopodobne jest, że wszystkie gatunki organiczne będą kwalifikowały się jako VOC zgodnie z kryteriami określonymi w normie monitorowania emisji lotnych (EN 15446), których więcej szczegółów podano w dokumencie BREF dotyczącym CWW. Cięższe surowce (np. benzyna ciężka i olej napędowy) mogą powodować powstawanie niektórych składników gazu krakowanego, które są stosunkowo nielotne, choć mogą również powodować obecność związków aromatycznych, w odniesieniu do których mogą istnieć oczywiste problemy zdrowotne. Kwestia emisji lotnych związków organicznych z zakładów chemicznych została omówiona w rozdziale 2 i dokumencie BREF CWW.

Ponieważ różne produkty uboczne są również składowane pod ciśnieniem, rozproszona emisja VOC może również powstać w wyniku składowania produktów. Dokument BREF EFS dostarcza ogólnych informacji na temat emisji do powietrza pochodzących ze składowania.

W wyniku zebrania danych oszacowano wartości emisji rozproszonych i ulotnych VOC z zakładów produkujących niższe olefiny w zakresie od 30 t/rok do 1 925 t/rok.

3.3.1.5 Emisje do powietrza pochodzące z regeneracji katalizatorów uwodornienia

Alkiny obecne w gazach krakowanych mogą być uwodornione w celu zwiększenia wydajności etylenu i propylenu. Katalizator uwodornienia zastosowany do tej reakcji będzie musiał być w końcu zregenerowany. Jest to wykonywane na miejscu przez większość operatorów, przy użyciu różnych technik, takich jak utlenianie termiczne,

oczyszczanie z pary i powietrza oraz traktowanie go wodorem. Emisje do powietrza pochodzące z operacji regeneracji będą stosunkowo niewielkie, ponieważ proces ten będzie funkcjonował jedynie przez ograniczony czas, a nakład pracy jest niewielki. Emisje te powinny być przesyłane do odpowiedniego systemu redukcji emisji, który w normalnych warunkach będzie wspólnym obiektem dla danego miejsca.

3.3.2 Emisje do wody

Emisje do wody pochodzą z następujących głównych źródeł:

- upuścić wodę z urządzeń do krakingu parowych;
- oczyszczanie zużytego płynu z płuczki po oczyszczeniu z krakowanych gazów.

Ponadto, ścieki będą powstawać w wyniku odkoksowania rur pieca krakerowego, gdzie stosuje się technikę redukcji na mokro.

Emisje do wody z układów chłodzenia związane z wytwarzaniem pary i energii nie są objęte tym rozdziałem. Emisje do wody pochodzące z tych operacji są opisane w dokumentach BREF ICS i BREF LCP.

Wśród producentów olefin niższych kategorii, osiem zakładów zgłosiło posiadanie specjalnej oczyszczalni ścieków. W tych miejscach przeprowadzane jest oczyszczanie fizyczne, chemiczne i biologiczne. Inni operatorzy korzystają ze wspólnych dla całego terenu zakładów oczyszczalni ścieków, ale na ogół ścieki są najpierw poddawane odzyskowi zanieczyszczeń u źródła lub oczyszczaniu wstępnemu.

Zgodnie z zebranymi danymi, przed skierowaniem ścieków do dalszego oczyszczania, przeprowadza się następujące operacje odzyskiwania/przetwarzania zanieczyszczeń:

- 23 instalacje (z 33, które odpowiedziały na to pytanie) usuwają ciecz płuczającą; proces ten jest prowadzony z wykorzystaniem metanu jako czynnika usuwającego;
- 11 instalacji (z 24, które odpowiedziały na to pytanie) zgłasza wykorzystanie mokrego powietrza do utleniania tego strumienia w celu przekształcenia siarczków w siarczany;
- 24 instalacje (z 32 odpowiadających na to pytanie) przeprowadzają dekantację;
- 11 instalacji (z 31 odpowiadających na to pytanie) zajmuje się zarządzaniem emulsjami;
i
- 9 instalacji (z 32, które odpowiedziały na to pytanie) przeprowadza wirowanie.

Więcej informacji na temat tych technik można znaleźć w sekcji 3.4.

Oczyszczanie na dalszym etapie jest przeważnie oczyszczaniem wspólnym; obejmuje ono biologiczne i chemiczne utlenianie i jest opisane w dokumencie BREF dotyczącym CWW.

3.3.2.1 Emisje do wody pochodzące z krakingu parowego

Woda używana do wytwarzania pary do krakingu zwykle zawiera wodę odzyskiwaną z obiegu tłumienia wody (która zawiera również parę rozcieńczającą), która skrapla się podczas procesu tłumienia. Aby jednak uniknąć nadmiernego nagromadzenia się soli i ciał stałych, część wody jest upuszczana z tego obiegu.

Woda gaśnicza może być zanieczyszczona wszelkimi ciężkimi węglowodorami, które ulegają kondensacji, a na ich charakter będą miały wpływ warunki procesu i stosowane surowce. Wiele z obecnych substancji organicznych będzie miało pewną rozpuszczalność w wodzie chłodzącej, szczególnie w danych temperaturach. Upust z obwodu będzie zatem zawierał pewien poziom zanieczyszczeń organicznych.

Ścieki wodne zawierające znaczne ilości tych substancji organicznych powinny być wstępnie oczyszczone w stopniu odpowiednim do tego, aby powstałe w ich wyniku ścieki mogły być odprowadzane do dalszego oczyszczania ścieków. Wynikałoby to z jego wysokiego stosunku ChZT do BZT oraz obecności substancji hamujących lub toksycznych dla procesu biologicznego przetwarzania.

Operatorzy instalacji do produkcji olefin (oprócz trzech operatorów) zgłaszają, że przeprowadza się wstępne oczyszczanie wody. Jako oczyszczanie wstępne, usuwanie (wszystkie z wyjątkiem jednego), dekantacja, zarządzanie emulsjami (16 z 39 operatorów, którzy odpowiedzieli na pytanie) i odwirowywanie (7 z 38 operatorów) są przeprowadzane przed przekazaniem ścieków do ostatecznego oczyszczenia.

3.3.2.2 Emisje do wody pochodzące z oczyszczania gazów krakowanych

Strumień ścieków, który powstaje w płuczce żrącej w celu usunięcia kwaśnych gazów (H_2S i CO_2) ze strumienia gazów krakowanych to zużyty żrący płyn do skrubera.

Ten strumień ścieków będzie zawierał siarczek sodu. Jednak będzie on również zawierał szereg substancji organicznych ze względu na ich rozpuszczalność w roztworze płuczającym, a także ewentualnie w wyniku tworzenia się emulsji. Spędzony płyn do scrubbingu może również zawierać pewne nierozpuszczalne osady i ewentualnie pewną ilość rtęci, jeśli substancja żrąca pochodzi z procesu zachodzącego w komórkach rtęciowych, chociaż stosowanie substancji żrących z komórek rtęciowych zakończy się, ponieważ technika ta nie jest BAT. Jako żrący roztwór, będzie miał również podwyższone pH.

Ponadto obecność substancji siarczkowych zwiększa możliwość emisji zapachów podczas oczyszczania i przetwarzania zużytego płynu. W celu zmniejszenia zawartości substancji organicznych i utleniania siarczków można zastosować oczyszczanie wstępne, takie jak usuwanie nadmiaru lub utlenianie (zob. sekcja 3.4.2.3).

3.3.2.3 Emisje do wody w związku z ograniczaniem zapylenia w procesie odkoksowania

Najczęściej stosowaną techniką ograniczania zapylenia jest zastosowanie redukcji na mokro (18 z 46 miejsc). Ścieki wodne są zazwyczaj wysyłane do wspólnej oczyszczalni, po pewnym wstępnym oczyszczeniu. Zgłoszone operacje oczyszczania wstępnego to filtracja, dekantacja i użycie CPI (falistej płytki przechwytywającej).

Strumień ścieków może być ciągłym przepływem podczas procesu odkoksowania, spowodowanym albo jednorazowym użyciem wody, albo stałym upustem z pętli recyklingowej wody. Jednak odprowadzanie może być również okresowe, jeśli ścieki są odprowadzane partiami, np. po cyklu odkoksowania.

Ścieki będą zawierać wychwycony (potencjalnie bardzo drobny) pył. Ponadto wszelkie gatunki organiczne, które ulegają ulatnianiu lub tworzą się podczas procesu odkoksowania, mogą być również rozpuszczone lub obecne w ściekach.

Stężenie zanieczyszczeń będzie zależało od metody działania (np. jednorazowe przełożenie, recykling z upustem lub partia) oraz wszelkich zabiegów, które są stosowane do usuwania części zanieczyszczeń stałych ze ścieków. Techniki, które mogą być stosowane obejmują filtry, osadniki i hydrocyklony.

3.3.3 Zużycie surowców

3.3.3.1 Zużycie materiałów wsadowych

Zasadniczo cały surowiec jest przetwarzany na etylen i propylen lub szereg produktów ubocznych, z których każdy może być korzystnie wykorzystany. Względna ilość każdego z różnych współproduktów/produktów ubocznych zależy od szeregu czynników (surowce, stopień krakingu, późniejsza modernizacja itp.). Zasadniczo proces ten jest prawie w 100 % efektywny. Jednakże szereg czynników może spowodować utratę wydajności:

- może istnieć ograniczony popyt na produkty uboczne, które następnie wymagałyby usunięcia;
- marnotrawstwo surowców spowodowane nadmiernym uruchamianiem, przestojami, wyjazdami, itp;
- ciężkie pozostałości (np. zielony olej, osady) z etapu chłodzenia, które mogą nie być postrzegane jako cenne produkty uboczne.

Jest prawdopodobne, że frakcja metanu/wodoru jest spalana jako paliwo w piecu do krakowania, wypierając gaz ziemny. Prawie wszystkie instalacje niższych olefin odzyskują metan i wodór i spalają je jako paliwo, głównie w krakerach parowym.

Alkiny obecne w gazach po krakingu są zwykle uwodornione pomiędzy odpowiednimi stopniami frakcjonowania w celu zwiększenia wydajności etylenu i propylenu. Ilość etanu i propanu może być zwiększona w wyniku wszelkich reakcji uwodornienia, które są włączone do procesu.

Oddzielony od siebie etan i propan są zazwyczaj poddawane recyklingowi w celu powtórnego przetworzenia do zasilania krakera parowego. Ponowne wykorzystanie etanu i propanu jako części wsadu do krakingu jest bardziej korzystne niż ich wykorzystanie jako paliwa.

Kontrolowanie mieszanki produktów poprzez manipulację materiałem wsadowym i warunkami krakingu jest postrzegane przez wszystkich operatorów jako niezwykle wrażliwe handlowo. W związku z tym nie przedstawiono danych na temat wydajności produktów równoległych i produktów ubocznych; jednak w tabeli 3.3 przedstawiono ogólny profil dotyczący produktów równoległych odpowiadających materiałowi wsadowemu.

Jednakże jednym z istotnych efektów domina była trudność w wyrażaniu konkretnych ładunków w odniesieniu do konkretnego produktu ubocznego lub grupy produktów ubocznych, chociaż większość zakładów wyraża swoje zdolności produkcyjne w odniesieniu do produkcji etylenu.

3.3.3.2 Zużycie chemikaliów domieszkujących siarkę

Aby opóźnić osadzanie się koksu na wewnętrznych ściankach rurki, surowiec może być domieszkowany substancją chemiczną zawierającą siarkę (np. dwusiarczkiem dimetylu lub H_2S). Na zużycie tych substancji ma wpływ szereg czynników, w tym ilość takich związków już obecnych w surowcu, charakter surowca ogólnie (tj. jego skłonność do koksu), charakter procesu krakowania (tj. jego nasilenie) oraz charakter pieca (tj. materiały budowlane).

Stosowanie dozowania siarki powinno być zoptymalizowane w celu zminimalizowania potrzeby odkoksowania, biorąc pod uwagę, że każda dodana siarka będzie musiała być usunięta przed frakcjonowaniem.

3.3.3.3 Zużycie podłoży do scrubbingu gazów kwaśnych

Używane są dwa środki czyszczące:

- aminy regeneracyjne;

- roztwór żrący.

a) Zużycie rozpuszczalników amin regenerowanych

Regeneracja rozpuszczalnika aminowego odbywa się zazwyczaj w rafinerii; gatunki siarczkowe są usuwane i wysyłane do SRU rafinerii. Zregenerowana amina jest zwracana do zakładu produkcji olefin. Chociaż rozpuszczalnik aminowy jest regenerowany, nie może być całkowicie poddany recyklingowi. Wynika to z faktu, że część musi zostać oczyszczona, aby zapobiec gromadzeniu się zanieczyszczeń, które powstają w wyniku reakcji z pewnymi składnikami obecnymi w gazach krakowanych. Dlatego potrzebny jest strumień układowy świeżego rozpuszczalnika aminowego. Scrubbing aminami przeprowadzany jest tylko w trzech niższych instalacjach olefinowych i nie dostarczono danych na temat zużycia amin.

b) Zużycie substancji żrących

Nie można zregenerować żrącego roztworu płuczącego. Jak w przypadku każdego systemu scrubbingu recyrkulacyjnego, konieczne jest oczyszczenie, aby zapobiec gromadzeniu się zanieczyszczeń do poziomu, który wpływałby na skuteczność procesu scrubbingu. Dlatego potrzebny jest strumień układowy świeżej substancji żrącej i wody. Na ilość substancji żrących, która jest wymagana, wpływa szereg czynników, w tym rodzaj substratu oraz zakres wcześniejszego scrubbingu regenerującym rozpuszczalnikiem aminowym. Nie dostarczono żadnych danych na temat zużycia substancji żrącej.

3.3.3.4 Uwodornianie

Zużycie wodoru następuje podczas uwodornienia w celu ulepszenia alkinów obecnych w gazach krakowanych. Na wymaganą ilość będzie miał wpływ szereg czynników, w tym charakter surowca i konfiguracja etapów frakcjonowania produktu ubocznego.

Ponieważ wodór jest wytwarzany w krakingu jako produkt uboczny, może być on odzyskiwany z gazów w krakingu i oczyszczany w celu uwodornienia. Wyniki gromadzenia danych pokazują, że ilość wytworzonego wodoru jest wystarczająca do zaspokojenia potrzeb uwodornienia z nadmiarem, który może być wykorzystany w innych procesach lub poddany recyklingowi z powrotem do pieca krakerowego (bez oczyszczania) jako część paliwa. Niemniej jednak, inne niż normalne warunki eksploatacji lub wahania procesu mogą mieć wpływ na tę równowagę. Różni się ona nieznacznie w zależności od lokalizacji, jak pokazano w odpowiedziach na zbiór danych, podsumowanych w tabeli poniżej. Uwaga: zwiększenie zawartości wodoru w paliwie może skutkować wyższą emisją NO_x wynikającą ze zwiększonej temperatury spalania.

Tabela 3.9: Wykorzystanie wodoru z krakera

Odpowiedzi	Odzysk	Użycie na miejscu/poza nim	Recykling w celu uwodornienia	Zastosowanie jako paliwo	Spalenie w krakerach	Pochodnia	Składowanie buforowe
Liczba zakładów, które stosują tę technikę	33	33	30	28	25	2 (+2 opcjonalne)	2
Liczba zakładów, które nie stosują tej techniki	3	2 (1 poza miejscem)	3	5	8	30	27
<i>Źródło:</i> Zgromadzone dane.							

Katalizator stosowany do uwodornienia alkynów będzie miał skończoną trwałość i dlatego będzie musiał być okresowo wymieniany (patrz: sekcja 2.4.5.2). Częstotliwość wymiany będzie zależała od szeregu czynników, takich jak rodzaj zastosowanego katalizatora, szczegóły dotyczące konstrukcji i działania procesu oraz wsadu do krakowania.

3.3.4 Zużycie energii

Ogólnoświatowe średnie skumulowane zużycie energii procesowej w procesie krakingu parowego zostało zgłoszone jako 12 GJ/t dla chemikaliów o wysokiej wartości, do których należą lekkie olefiny (etylen, propylen, butadien i butylen) oraz chemikalia nieolefinowe (głównie węglowodory aromatyczne i niewielka ilość węglowodorów C5+), a także 26 GJ/t etylenu [183, US EPA 2004], [68, Ren i wsp. 2006], [28, Ren i wsp. 2008].

Zgłasza się, że udział w całkowitym indywidualnym zużyciu energii do produkcji etylenu (26 GJ/t etylenu, z wyłączeniem energii surowców) w rozbiciu na różne surowce (etan, benzyna ciężka) wynosi: 55-65 % (13,5-16).2 GJ/t etylenu) do ogrzewania surowców (łącznie ze stratami), ciepła reakcji i pary rozcieńczającej w krakingu; 13-22 % (3,5-5,2 GJ/t etylenu) do frakcjonowania i sprężania gazów z krakingu; oraz pozostałe 20-30 % (6,3- 7,3 GJ/t etylenu) do rozdzielania produktów [183, US EPA 2004].

3.3.4.1 Zużycie energii w piecach do krakowania

Krakowanie parowe jest najbardziej energochłonnym procesem w przemyśle chemicznym. Zapotrzebowanie na energię do krakingu składa się z następujących elementów:

- ogrzewanie oraz, w przypadku surowców płynnych, odparowanie surowca; oraz
- zaspokajanie zapotrzebowania na energię w wyniku reakcji krakingu endotermicznego w celu utrzymania pożądanej temperatury promieniowania na wylocie cewki.

Na zapotrzebowanie na energię będzie miał wpływ szereg czynników, takich jak rodzaj materiału wsadowego, warunki krakingu, stopień wstępnego nagrzania powietrza i efektywność wymiany ciepła.

Ponad 90 % całkowitego nakładu energii jest wprowadzane do pieców poprzez spalanie paliwa. Istotny wpływ na ogólne zużycie energii będzie miał poziom odzysku ciepła z pieca do krakowania. Ponad 40 % energii wprowadzanej do pieców jest odzyskiwana i wykorzystywana do napędu sprężarek i pomp. Innym wykorzystaniem odzyskanej energii może być para technologiczna i/lub energia elektryczna.

Integracja cieplna (nazywana optymalizacją konfiguracji) jest ważna dla zmaksymalizowania poziomu odzysku energii. Zakres, w jakim można to osiągnąć, może być ograniczony ograniczeniami wynikającymi z pierwotnego projektu i względami bezpieczeństwa.

Zgodnie z zebranymi danymi, innymi technikami stosowanymi przez operatorów w celu zmniejszenia zużycia energii są:

- wstępne podgrzewanie powietrza (w 16 z 42 zakładów, które odpowiedziały na pytanie);
- lokalizacja/typ palnika (w 26 z 34 zakładów, które odpowiedziały na pytanie);
- izolacja (we wszystkich zakładach);
- wykorzystanie frakcji metanu/wodoru jako części paliwa technologicznego (we wszystkich zakładach).

3.3.4.2 Zużycie energii do produkcji pary wodnej

Do samego procesu krakingu potrzebna jest para wodna. Konkretna ilość i jakość pary wymaganej do procesu krakowania będzie zależała od rodzaju użytego materiału wsadowego i charakteru pożądanych warunków procesu.

W przypadku surowców płynnych stosunek pary do surowca wynosi do 0,85, natomiast w przypadku etanu stosunek pary do surowca może być niższy [70, Zimmermann i wsp. 2009].

Para wodna może być również wymagana do wielu dodatkowych operacji; większość zakładów wykorzystuje parę wodną do napędu turbin związanych ze sprężarkami chłodniczymi.

Całość lub część energii wykorzystanej do wytworzenia pary może być dostarczona przez ciepło odzyskane z pieca do krakowania parowego. Jednakże część lub całość energii mogłaby być dostarczona przez konwencjonalny kocioł parowy lub turbinę gazową. Głównymi technikami redukcji energii zużywanej do wytwarzania pary są integracja cieplna i recykling kondensatu, które są stosowane przez wszystkich operatorów, zgodnie z gromadzonymi danymi.

3.3.4.3 Zużycie energii na sprężanie, chłodzenie i frakcjonowanie

Gazy powstałe w wyniku krakingu muszą być sprężone, schłodzone, a następnie oddzielone/frakcjonowane. Energia potrzebna do realizacji któregośkolwiek z tych działań zależy nie tylko od konstrukcji i działania tego działania, ale także od tego, jak odnosi się ono do konstrukcji i działania dwóch pozostałych. Ze względu na ograniczony stopień swobody, nie warto badać ich indywidualnie.

Biorąc pod uwagę charakter zapotrzebowania na energię, pewna część będzie dostarczana w formie energii elektrycznej, która może być wytwarzana w instalacji.

Techniki, które mogą być stosowane w celu zmniejszenia zużycia energii, obejmują następujące elementy:

- Wydajne kolumny frakcjonujące: kolumny o dobrej zdolności rozdzielczej wymagają niższych współczynników refluksu, a zatem mają mniejsze zapotrzebowanie na energię. Wszyscy operatorzy zgłaszają stosowanie tej techniki.
- Konfiguracja sekcji frakcjonowania: posiadanie deetanizatora czołowego lub depropanizatora czołowego zamiast deetanizatora czołowego, lub posiadanie depropanizatora czołowego zamiast deetanizatora czołowego, może zmniejszyć zużycie energii, ale jest określane na podstawie pożądanego profilu produktu. Jest to jednak kwestia projektowa i coś, czego nie można łatwo zmienić w przypadku istniejących zakładów.

3.3.5 Zużycie wody

3.3.5.1 Zużycie wody do wytwarzania pary wodnej

Ogólnie rzecz biorąc, w zakładach produkujących olefiny niższe stosowane są dwa różne systemy parowe:

- System pary rozcieńczającej: para rozcieńczająca jest używana do wytwarzania pożądanego produktu wewnątrz wężownic promieniujących. Para ta skrapla się wewnątrz kolumny płukania wody przed sprężaniem gazu szczelinowego i jest zazwyczaj ponownie wykorzystywana jako para rozcieńczająca po oczyszczeniu i odparowaniu.
- Turbinowy system parowy: jest on zazwyczaj wytwarzany poprzez odzyskiwanie ciepła odpadowego i jest wykorzystywany do napędzania sprężarek gazu surowego; po kondensacji woda jest zazwyczaj ponownie wykorzystywana jako woda zasilająca kocioł (po oczyszczeniu wstępnym).

Podstawowym sposobem minimalizacji zużycia wody przy wytwarzaniu pary jest ponowne użycie kondensatu. Jednak te dwa obiegi wodne mają różne wymagania dotyczące jakości wody.

W specyficznym kontekście krakingu parowego, większość pary rozcieńczającej jest kondensowana przed sprężaniem (podczas etapu tłumienia wodą w bezpośrednim kontakcie lub pośredniego chłodzenia). Nadmiar wody gaśniczej lub, w zależności od przypadku, skondensowanej pary rozcieńczającej zwykle stanowi znaczną część kondensatu z recyklingu.

Ponieważ jednak będzie ona zanieczyszczona węglowodorami, trzeba będzie ją oczyścić przez odpędzanie, co będzie wymagało zużycia energii.

Kondensat, który mógłby zostać wykorzystany, nie może być jednak ograniczony wyłącznie do kondensatu pochodzącego z operacji krakingu parowego, ponieważ na terenie zakładu mogą być prowadzone inne działania, które generują użyteczny kondensat.

3.3.5.2 Zużycie wody do chłodzenia w bezpośrednim kontakcie

Gazy powstałe w wyniku krakingu muszą zostać schłodzone przed wprowadzeniem ich do sprężarki. Większość (ale nie wszystkie) urządzeń do krakingu gazowych stosuje bezpośredni kontakt z wodą do tłumienia w celu obniżenia temperatury gazów powstających w wyniku krakowania. Chociaż tłumienie w wodzie jest typowe dla urządzeń do krakingu gazowych, krakery naftowe stosują tłumienie oleju.

Woda używana do wytwarzania pary do krakingu, która jest schładzana wodą, zwykle zawiera wodę odzyskiwaną z obiegu pary rozcieńczającej krakingu, która skrapla się podczas procesu tłumienia. Jednakże, aby uniknąć nadmiernego nagromadzenia się substancji stałych w takim obiegu, część wody jest odprowadzana z tego obiegu.

Ostatni etap chłodzenia odbywa się zazwyczaj w słupie wody tłumienia. Nie wszystkie krakery to mają i do ostatniego etapu chłodzenia stosują chłodzenie przeciwprądowe zamiast wody lub powietrza. Ponieważ jednak w procesie krakingu do poprawy selektywności procesu wykorzystuje się parę rozcieńczającą, woda i węglowodory będą zawsze oddzielane przed wejściem do sprężarki gazu z krakingu. Tak więc we wszystkich przypadkach będzie wytwarzana woda zanieczyszczona węglowodorami, która po odpowiednim uzdatnieniu może zostać poddana recyklingowi.

Zużycie wody jest zazwyczaj zmniejszane poprzez jej recykling po odpowiednim uzdatnieniu. Jakość odzyskiwanej wody może z czasem ulec pogorszeniu, więc środki, które mogą przywrócić jakość ścieków, ograniczyłyby zużycie.

Zużyta woda jest zwykle poddawana recyklingowi, więc dolewka jest stosunkowo niewielka, aby uzupełnić ilość, która jest upuszczana, np. w celu kontroli gromadzenia się substancji stałych - patrz sekcja 2.4.7.2.

3.3.5.3 Zużycie wody do usuwania kwaśnych gazów

Ilość zużywanej w tym zakresie wody będzie zależała od ilości używanej substancji żrącej, stężenia, w jakim jest dostarczana, oraz stężenia, w jakim jest używana. Ilość użytego środka żrącego zależy od szeregu czynników, takich jak poziom siarki we wsadzie, zakres (jeżeli występuje), w jakim stosowane jest oczyszczanie przy użyciu regenerującego rozpuszczalnika aminowego oraz szybkość lub częstotliwość, z jaką środek żrący jest odpowiednio upuszczany lub zastępowany.

Jednym ze sposobów na zmniejszenie ilości zużytej substancji żrącej (a tym samym potencjalnie ilości wody rozcieńczającej, która musi być zużyta) byłoby zmaksymalizowanie ilości gazów kwaśnych, które są usuwane przez pierwsze użycie regenerującego rozpuszczalnika aminowego. Jednak tylko trzy niższe zakłady olefinowe zgłaszają zastosowanie aminoterapii przed scrubbingm żrącym.

Substancje żrące używane do usuwania gazów kwaśnych nie są regenerowane, a zużyty roztwór żrący zostanie poddany oczyszczaniu końcowemu. Nie dostarczono żadnych danych na temat zużycia substancji żrącej.

3.3.5.4 Zużycie wody w celu ograniczenia zapylenia podczas odkoksowania

Zastosowanie zatrzymywania na mokro w celu zmniejszenia ilości pyłu uwięzionego w powietrzu/ściekach z odwadniania przewodów rurowych (patrz sekcja 3.2.3.1) będzie z definicji wymagało zużycia wody.

Natychmiastowe zużycie wody zależy od konstrukcji i trybu pracy oczyszczalni, a w szczególności od stopnia, w jakim zastosowano recykling wody. Jednak na długoterminowe zużycie wody będzie miała wpływ częstotliwość i czas trwania operacji odkoksowania. Ponieważ mogą one być bardzo rzadkie, ilość zużywanej w tym zakresie wody może być niewielka, gdy ocenia się ją w kontekście całkowitego zużycia wody.

3.3.6 Współprodukty, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów

3.3.6.1 Współprodukty i produkty uboczne

Etylen i propylen są pożądanymi głównymi współproduktami. Główne produkty uboczne są następujące:

- Frakcja wodoru/metanu: jest prawdopodobne, że frakcja ta zostanie wykorzystana jako gaz opałowy w piecu do krakowania, zastępując gaz ziemny. Wszelki nadmiar może być wprowadzany do systemu gazowego dla instalacji LVOC (lub rafinerii). Wodór może być również odzyskiwany i oczyszczany do wykorzystania w reakcjach uwodornienia. W tabeli 3.10 poniżej przedstawiono sposoby postępowania z metanem w zakładach produkujących niższe olefiny w UE.
- Frakcja etylenu/etanu: etylen jest pożądanym produktem, chociaż etan może być również uważany za cenny produkt uboczny. Etan jest zazwyczaj przetwarzany na wsad dla urządzeń do krakingu.
- Frakcja propylenu/propanu: propylen jest pożądanym produktem, chociaż propan może być również uważany za cenny produkt uboczny. Propan jest poddawany recyklingowi do podajnika urządzeń do krakingu lub zbierany oddzielnie do wykorzystania w LPG.
- Frakcja C4: dalsze przetwarzanie tej frakcji może przynieść szereg korzystnych produktów.
- Frakcja benzyny do pirolizy: jest to ważny surowiec dla zakładów aromatycznych.

Kontrolowanie mieszanki produktów poprzez manipulację materiałem wsadowym i warunkami krakingu jest postrzegane przez wszystkich operatorów jako niezwykle wrażliwe handlowo.

Wiele z powyższych produktów ubocznych można jednak uznać za odpady, np. ze względu na problemy z przetwarzaniem lub niedopasowanie produkcji zakładu do popytu na produkty, w przypadku gdy musiałyby one zostać usunięte, np. przez spalanie na pochodniach.

Niektóre ciężkie pozostałości z początkowego etapu chłodzenia mogą być również w pewnych okolicznościach uznane za odpady.

Tabela 3.10: Metan z urządzeń do krakingu

Odpowiedzi (z 34)	Izolowany wodorem	Spalany w krakerach	Używany jako paliwo	Spalany w pochodni	Składowanie buforowe
Liczba zakładów, które stosują tę technikę	13	30	26	2	3
Liczba zakładów, które nie stosują tej techniki	5	2	1	23	20
Brak informacji	16	2	7	9	11
<i>Źródło: Zgromadzone dane.</i>					

3.3.6.1.1 Oleje do pirolizy i benzyna do pirolizy

Oleje do pirolizy i benzyna do pirolizy obsługiwane są zgodnie z warunkami panującymi na miejscu. Olej do pirolizy stosowany jest albo jako paliwo (na miejscu lub poza nim), albo do produkcji sadzy, albo wysyłany do rafinerii w celu regulacji lepkości, albo jako wsad do jednostki FCC.

Benzyzna przeznaczona do pirolizy jest albo wysyłana do zakładu aromatycznego w celu przetworzenia jej na różne produkty (zob. rozdział 4), albo do rafinerii. W przypadku gdy końcowe zastosowanie benzyny z pirolizy jest przeznaczone na paliwo dla pojazdów samochodowych (benzyzna i olej napędowy), musi ona zostać poddana procesom oczyszczania i ulepszania typowym dla danej rafinerii.

Tabela 3.11 poniżej przedstawia sposoby postępowania z olejami do pirolizy i benzyną do pirolizy w zakładach o niższej zawartości olefin w UE.

Tabela 3.11: Sposoby postępowania z olejami pirolitycznymi i benzyną pirolityczną

Odpowiedzi (z 34)	Używane jako paliwo (1)	Sprzedawane jako produkt uboczny	Używane na miejscu (jednostka aromatyczna, rafineria lub elektrownia w tym samym miejscu)	Usuwane na miejscu	Usuwane poza terenem zakładu	Skladowanie na miejscu
Liczba zakładów, które stosują tę technikę	19	29	21	4	2	32
Liczba zakładów, które nie stosują tej techniki	14	4	7	23	25	0
Brak informacji	1	1	6	7	7	5

(1) Tylko olej do pirolizy może być użyty jako paliwo w stanie nieprzetworzonym.
Źródło: Zgromadzone dane.

3.3.6.1.2 Alkiny i dialkeny

Są one odzyskiwane i uwodorniane w większości zakładów (tylko dwa zakłady informują, że tego nie robią) w celu zwiększenia wydajności etylenu i propylenu. Podczas zbierania danych 12 zakładów zgłasza recykling do procesu, a 18 zakładów informuje, że go nie przeprowadza. Inną alternatywą dla operatorów zakładów produkujących olefiny niższe jest wysyłanie tych produktów ubocznych jako surowca do innych instalacji.

3.3.6.1.3 Alkany (etan, propan i butan)

Gazy te, głównie etan i propan, w przeważającej większości instalacji są recykulowane z powrotem do pieców jako część wsadu i w ten sposób pozostają w procesie. Istnieje również możliwość przetworzenia niektórych z tych frakcji na inne produkty końcowe, takie jak butan na butadien. W niektórych przypadkach propan jest wysyłany do innych zakładów do produkcji LPG; 20 operatorów zgłosiło, że posiadają obiekty magazynowe. Wszystkie podmioty zgłosiły, że nie przeprowadza się spalania tych produktów ubocznych.

3.3.6.2 Usuwanie osadów z odkoksowania

Osad z odkoksowania powstaje w miejscu, gdzie gromadzi się pył w strumieniu powietrza/pary z odkoksowania. Osad może powstać w wyniku użycia cyklonów, filtrów itp. lub może stanowić część jakiegokolwiek zawiesiny wychwyconej w płynach do srubbingu.

Ilość powstającego osadu będzie zależała od częstotliwości i czasu trwania procesu odkoksowania oraz charakteru procesu odkoksowania (tj. osiągniętego stopnia wypalenia), a także zastosowanego sposobu redukcji - im wyższa jest wydajność wychwytu, tym większa będzie objętość osadu. Na częstotliwość i czas trwania procesu odkoksowania będzie miał wpływ szereg czynników, w tym surowce i stopień krakingu.

W tabeli 3.12 poniżej przedstawiono sposoby postępowania z osadem z odkoksowania w zakładach produkujących niższe olefiny w UE.

Tabela 3.12: Sposoby postępowania z osadami węglowymi

Odpowiedzi	Spalane	Oczyszczane (na miejscu lub poza nim)	Usuwane na miejscu	Usuwane poza terenem zakładu	Tymczasowe składowanie
Liczba zakładów, które stosują tę technikę	14	10 (1 na miejscu, 6 poza miejscem)	3	22	10
Liczba zakładów, które nie stosują tej techniki	17	16	24	8	15

Źródło: Zgromadzone dane.

3.3.6.3 Rozpuszczalnik amin regenerowanych

Regeneracja rozpuszczalnika aminowego odbywa się zazwyczaj w rafinerii; gatunki siarczkowe są usuwane i wysyłane do SRU rafinerii. Zregenerowana amina jest następnie zwracana do zakładu produkcji olefin. Chociaż rozpuszczalnik aminowy jest regenerowany, nie może być całkowicie poddany recyklingowi. Wynika to z faktu, że część musi zostać oczyszczona, aby zapobiec gromadzeniu się zanieczyszczeń, które powstają w wyniku reakcji z pewnymi składnikami obecnymi w gazach krakowanych.

3.3.6.4 Zużyty katalizator uwodornienia

W przypadku stosowania uwodornienia w celu ulepszenia alkinów, należy okresowo wymieniać stosowany katalizator. Częstotliwość będzie zależała od rodzaju katalizatora, toksyczności, warunków pracy itp. Katalizatory stosowane w uwodornianiu zawierają takie substancje jak pallad, srebro, molibden, kobalt i nikiel.

Regeneracja katalizatora odbywa się na miejscu u większości zakładów produkujących olefiny niższe przy użyciu różnych technik, takich jak utlenianie termiczne, oczyszczanie z pary i powietrza oraz oczyszczanie wodorem. W kwestionariuszu 18 (z 26 przedsiębiorstw, które odpowiedziały na pytanie) zgłosiło przetwarzanie katalizatora, w tym 10 poza terenem zakładu, natomiast 30 (z 33 przedsiębiorstw, które odpowiedziały na pytanie) zgłosiło odzysk katalizatora, ale wszystkie zostały przeprowadzone poza terenem zakładu przez strony trzecie. Zgłoszono, że tylko jeden operator pozbywa się katalizatora na miejscu, podczas gdy 14 operatorów pozbywa się go poza zakładem. Tymczasowe przechowywanie zużytych katalizatorów jest zgłaszane przez 10 operatorów (z 21, którzy odpowiedzieli na pytanie). Zużyty katalizator jest zazwyczaj zwracany do dostawcy w celu odzyskania elementu metalowego.

Procesy regeneracji katalizatorów mogą również generować emisje do powietrza lub wody.

3.3.6.5 Inne odpady

Zgłoszone odpady z zakładów produkujących niższe olefiny obejmują zanieczyszczone olejem odpady stałe, bogate w siarkę węglowodory pochodzące z oczyszczania żrącego, ciężkie produkty końcowe z frakcjonowania pierwotnego oraz bogaty w substancje stałe strumień odpadów. Te rodzaje odpadów są typowe dla sektora chemicznego.

W celu ograniczenia tych rodzajów odpadów, pierwszą opcją powinna być optymalizacja warunków procesu, aby zmaksymalizować wydajność produktu.

Pozostałe opcje to odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie substancji w procesie bezpośrednio lub pośrednio. W niektórych przypadkach pozostałości mogą mieć wyższą wartość jako substytut paliwa niż w przypadku ich wyizolowania i oczyszczenia w celu ponownego wykorzystania. Może to być na miejscu lub poza nim, w zależności od warunków i charakterystyki strony. Ponieważ produkcja LVOC odbywa się w instalacjach w dużych zakładach z integracją/synergią pomiędzy różnymi procesami, niekiedy z pobliską rafinerią, może istnieć szereg możliwości optymalnego wykorzystania tych pozostałości. Dlatego też możliwości wykorzystania tych pozostałości jako produktów ubocznych różnią się w zależności od zakładu.

3.4 Techniki do rozważenia przy ustalaniu BAT

W niniejszej sekcji opisano techniki (lub ich kombinacje) oraz związane z nimi monitoring, uznane za mogące potencjalnie osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w działalności objętej zakresem niniejszego rozdziału. Opisane techniki będą obejmowały zarówno stosowane technologie, jak i sposób projektowania, budowy, konserwacji, eksploatacji i likwidacji instalacji.

Obejmuje on techniki zintegrowane z procesem i środki stosowane na końcu procesu. Rozważa się również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie nimi, w tym minimalizację odpadów i procedury recyklingu, jak również techniki ograniczające zużycie surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisane techniki obejmują również środki stosowane w celu zapobiegania wypadkom i incydentom lub ograniczania ich skutków dla środowiska, jak również środki zaradcze na miejscu zdarzenia. Obejmują one również środki podejmowane w celu zapobiegania emisjom lub ograniczania ich w innych niż normalne warunki eksploatacji (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji). W stosownych przypadkach stosuje się odsyłacze do innych rozdziałów, aby uniknąć powtórzeń.

W załączniku III do dyrektywy wymieniono szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje zawarte w niniejszym rozdziale będą dotyczyły tych kwestii. W miarę możliwości standardowa struktura w tabeli 2.6 jest wykorzystywana do przedstawienia w zarysie informacji dotyczących każdej techniki, aby umożliwić porównanie technik i ocenę w odniesieniu do definicji BAT w dyrektywie.

Niniejszy rozdział nie musi zawierać wyczerpującej listy technik, które mogłyby być stosowane. Mogą istnieć lub mogą zostać opracowane inne techniki, które można uwzględnić przy ustalaniu BAT dla danej instalacji.

3.4.1 Techniki redukcji emisji do powietrza

3.4.1.1 Techniki ograniczania emisji NO_x

Emisje NO_x z pieców do krakowania powstają w wyniku spalania paliwa po stronie pieca do krakowania. Techniki zapobiegania lub minimalizowania emisji NO_x są technikami stosowanymi do spalania. Są one klasyfikowane jako techniki zintegrowane z procesem, środki pierwotne i wtórne dla NO_x. Techniki te, pokrótce wymienione poniżej, opisano bardziej szczegółowo w pkt 2.4.2.1 oraz w dokumencie BREF dotyczącym LCP i REF BREF. Jednakże zastosowanie tych technik oraz osiągnięte poziomy emisji i wydajności zostały omówione w niniejszej sekcji.

Dane dotyczące emisji NO_x z pieców do krakowania parowego zostały już przedstawione w sekcji 3.3.1.1.1. Rycina 3.6 przedstawia dane dotyczące emisji NO_x dla tych zakładów, które dokonują zrzutów przez specjalny komin, oraz dla tych, które dokonują zrzutów przez kominy/kominy, które są zasilane z dwóch lub więcej pieców do krakowania (dane te muszą być traktowane bardzo ostrożnie, ponieważ piece do krakowania mogą stosować różne techniki i działać w różnych trybach). Tylko w przypadku, gdy istnieje indywidualna zależność pomiędzy piecem do krakowania a emisją, dane mogą być wykorzystywane w sposób pewny w celu ustalenia jasnych korelacji pomiędzy poziomami emisji a stosowanymi technikami. Oba zestawy danych wykazują jednak bardzo podobny rozkład.

Kontrola skuteczności stosowanych środków jest ulepszona poprzez stałe monitorowanie emisji NO_x.

3.4.1.1 Środki pierwotne dla NO_x

Opis

Emisje NO_x są redukowane za pomocą następujących technik:

- wybór paliwa;
- stopniowe spalanie;
- zewnętrzna lub wewnętrzna recyrkulacja gazów spalinowych;
- stosowanie palników o niskiej lub bardzo niskiej zawartości tlenków azotu (NO_x); oraz
- użycie obojętnych rozcieńczalników.

Opis techniczny

Wszystkie techniki redukują emisję NO_x poprzez obniżenie szczytowych temperatur płomienia.

- **Wybór paliwa:** Stosowane są paliwa gazowe. Potencjał wzrostu emisji NO_x z paliw, które prowadzą do wysokiej temperatury szczytowej (np. wodoru), można ograniczyć lub uniknąć za pomocą innych technik pierwotnych. Zob. również sekcja 3.4.1.3.1.
- **Stopniowe spalanie:** Palniki ze stopniowym spalaniem osiągają niższe emisje NO_x poprzez stopniowe wprowadzanie powietrza lub paliwa w pobliżu palnika. Stopniowanie paliwa lub powietrza zmniejsza stężenie tlenu w pierwotnej strefie spalania palnika, obniżając tym samym szczytową temperaturę płomienia i ograniczając powstawanie termicznego NO_x.
- **Recyrkulacja gazów spalinowych:** Recyrkulacja części gazów spalinowych do (recyrkulacja zewnętrzna) lub wewnątrz (recyrkulacja wewnętrzna) komory spalania w celu zastąpienia części świeżego powietrza do spalania, z efektem zmniejszenia zawartości tlenu i tym samym schłodzenia temperatury płomienia.
- **Palniki o niskiej emisji NO_x (LNB) lub ultra niskiej emisji NO_x (ULNB):** Technika ta opiera się na zasadach obniżania szczytowych temperatur płomienia, opóźniania, ale uzupełniania spalania i zwiększania wymiany ciepła (zwiększonej emisyjności płomienia). Może to być związane ze zmodyfikowaną konstrukcją komory spalania pieca. Konstrukcja palników ULNB (ultra-low-NO_x burners) obejmuje stopniowanie (powietrze/paliwa) oraz recyrkulację spalin/gazów spalinowych.
- **Użycie obojętnych rozcieńczalników:** Rozcieńczalniki „obojętne”, np. para wodna, woda, azot, są stosowane (albo poprzez wstępne wymieszanie z paliwem przed jego spalaniem, albo bezpośrednio wstrzyknięcie do komory spalania) w celu obniżenia temperatury płomienia. Zatlaczanie pary wodnej może spowodować zwiększenie emisji CO.

Techniki te opisano również w pkt 2.4.2.1 oraz bardziej szczegółowo w dokumentach BREF dotyczących LCP i REF. Piece mogą być wyposażone w ogrzewanie wstępne powietrza do spalania lub mogą być zintegrowane z turbiną gazową i wykorzystywać jej gorące powietrze odlotowe do spalania. Obie konfiguracje poprawiają ogólną efektywność energetyczną, a co za tym idzie, zmniejszają całkowite zużycie paliwa. Może to zmniejszyć całkowitą masę emisji NO_x, chociaż wstępne podgrzewanie powietrza może również prowadzić do zwiększenia emisji z powodu wyższych szczytowych temperatur płomienia [76, Walker i wsp. 2004].

Osiągnięte korzyści dla środowiska

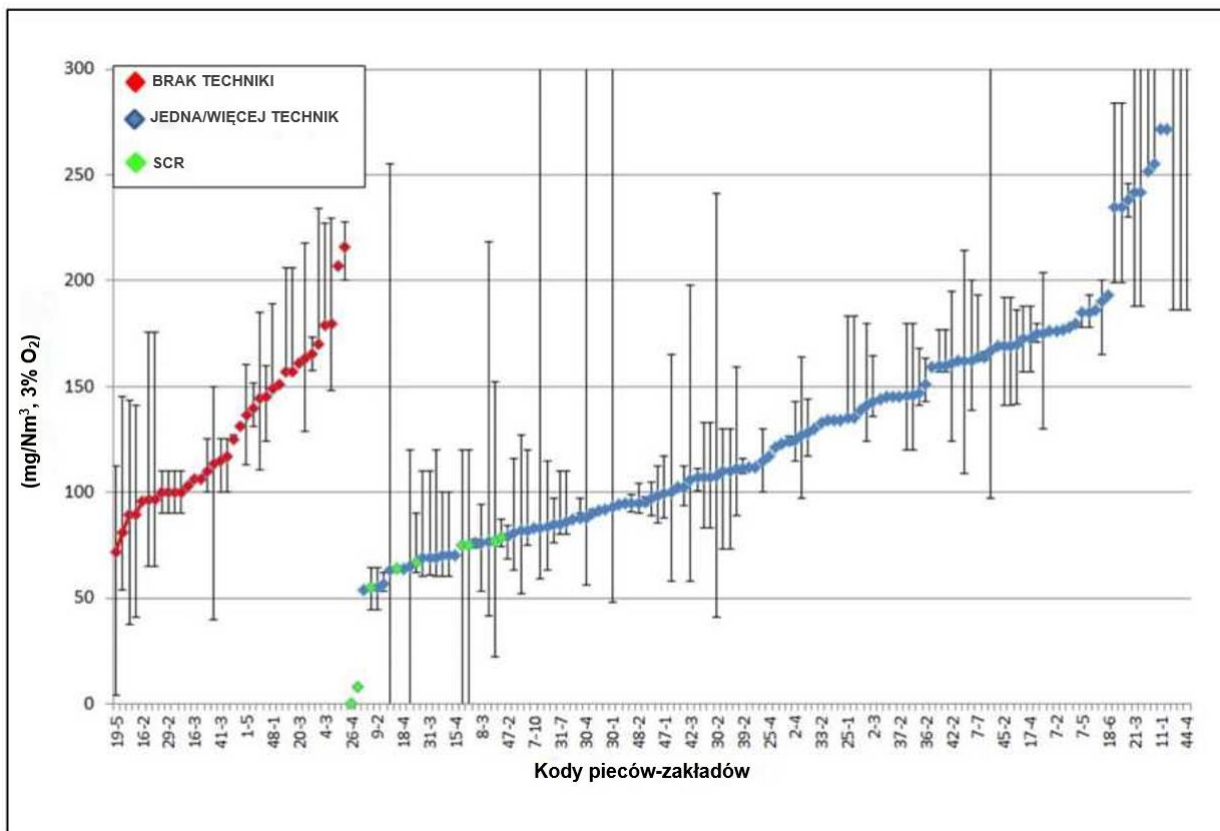
Redukcja emisji NO_x.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Wymienione powyżej techniki są stosowane w różnych kombinacjach. Jeśli chodzi o dane dotyczące emisji, często nie jest możliwe rozróżnienie poszczególnych skutków poszczególnych technik. Jednak nadal można zauważyć, że istnieje różnica między wynikami zakładów, które stosują kombinację kilku wymienionych tu środków, a zakładami, które stosują mniej skuteczną kombinację lub niewielką liczbę tych środków. Zakłady, które nie stosują żadnej lub stosują tylko jedną technikę redukcji NO_x, charakteryzują się wyższą średnią emisją NO_x wynoszącą 138 mg/Nm³ w porównaniu z 103 mg/Nm³ podaną przez te, które stosują trzy lub więcej technik.

Wykres na Rycinie 3.8 (gromadzenie danych) poniżej przedstawia osobno emisje NO_x tych, którzy stosują i nie stosują kombinacji tych technik. Ze zgromadzonych danych nie wynikało jasno, czy wyjątki wynikają ze zdarzeń OTNOC. Można zauważyć, że niektóre obiekty, które nie stosują omawianych technik podstawowych, osiągają jednak poziomy poniżej 100 mg/Nm³. Nie zawsze można było zatem zaobserwować wyraźne rozróżnienie między poszczególnymi zakładami stosującymi środki pierwotne a tymi, które nie zawsze były przestrzegane.

Wykorzystanie konkretnego paliwa jest również jednym z wielu czynników i technik, które mogą wpływać na emisję NO_x. W trakcie gromadzenia danych, jak podano w sekcji 3.3.1.1.1, nie stwierdzono wyraźnej korelacji między poziomami H₂ i NO_x.



Rycina 3.8: Emisje NO_x przy zastosowaniu kombinacji odpowiednich technik

Efekty między ośrodkami

Potencjalnie niski wzrost zużycia energii.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

- **Wybór paliwa:** W przypadku istniejących obiektów przejście z paliw płynnych na gazowe może być ograniczone przez konstrukcję palników.
- **Stopniowe spalanie:** Możliwość zastosowania może być ograniczona ze względu na ograniczenia przestrzenne przy modernizacji małych pieców technologicznych, ograniczając modernizację fazy paliwowej/powietrznej bez zmniejszania wydajności.
- **Recyrkulacja gazów spalinowych i palnik o niskiej zawartości NO_x (LNB)/ultra niskiej zawartości NO_x (ULNB):** W przypadku istniejących pieców/grzejników procesowych możliwość zastosowania może być ograniczona przez ich konstrukcję.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Większość zakładów, które uczestniczyły w gromadzeniu danych, stosuje kombinację odpowiednich technik - patrz Rycina 3.8 powyżej. Przykładowe zakłady obejmują: Dow, Terneuzen (Holandia); Borealis, Porvoo (Finlandia); Borealis, Stenungsund (Szwecja) i Ineos, Rafnes (Norwegia).

Literatura źródłowa

Nie podano konkretnej literatury referencyjnej. Techniki te są opisane w dokumencie BREF dotyczącym LCP oraz REF BREF.

3.4.1.1.2 Środki drugorzędowe w odniesieniu do NO_x: selektywna redukcja katalityczna (SCR)

Jedyną techniką na końcu procesu, która została zgłoszona jako stosowana przez zakłady produkujące olefiny niższe, jest SCR.

Opis

Zastosowanie selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) do redukcji NO_x w spalinach.

Opis techniczny

SCR to redukcja NO_x do azotu w złożu katalitycznym poprzez reakcję z amoniakiem (na ogół z roztworem wodnym) w optymalnej temperaturze roboczej, zwykle około 300-450 °C.

Można zastosować jedną lub więcej warstw katalizatora.

Opary amoniaku/mocznika są mieszane z gazami spalinowymi przez siatkę wtryskową przed przejściem przez katalizator w celu zakończenia reakcji. Dostępne są różne formuły katalizatorów dla różnych zakresów temperatur: zeolity dla 300-500 °C, tradycyjne metale nieszlachetne stosowane w 200-400 °C oraz metale i węgiel aktywny dla zastosowań w najniższych temperaturach w 150-300 °C.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji NO_x.

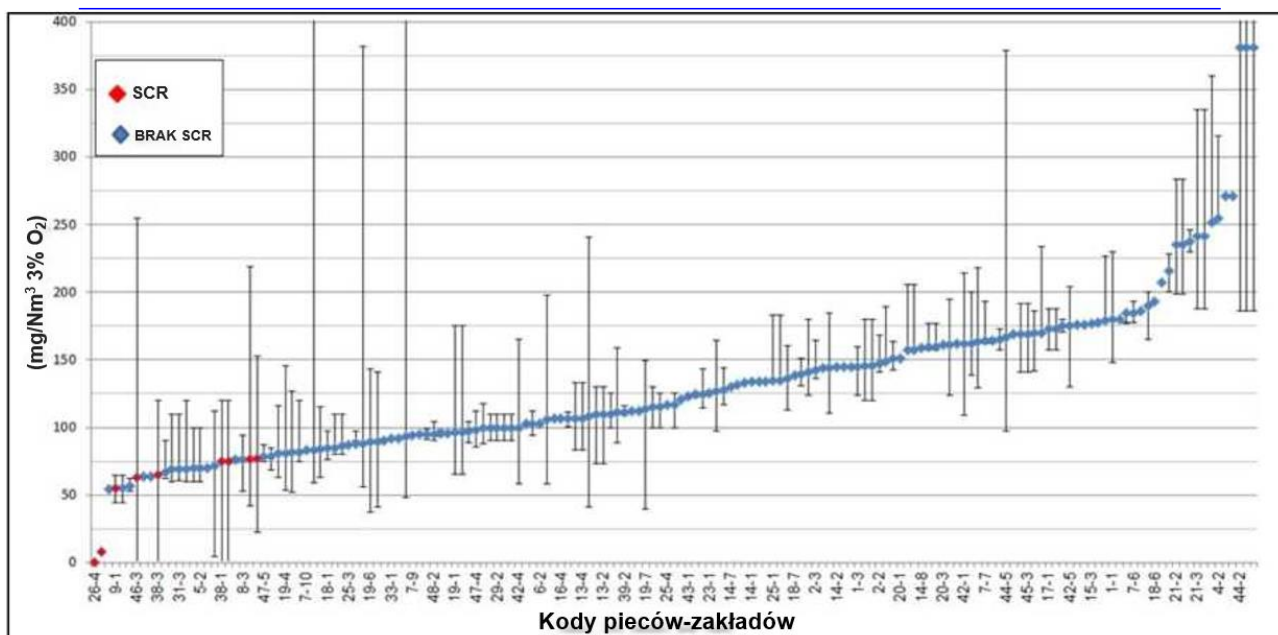
Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Minimalna temperatura pracy katalizatora zależy od stężenia SO₃ (zob. CWW BREF). Przy zastosowaniu SCR, efektywność usuwania od 80 % do 95 % można zasadniczo osiągnąć dla stężeń wejściowych powyżej 200 mg/Nm³. Poziom pozostałości NO_x w kominie 10-20 mg/Nm³ można osiągnąć poprzez zastosowanie SCR w kotłach i paleniskach gazowych, a emisja NO_x < 100 mg/Nm³ może być osiągnięta przy spalaniu ciężkich pozostałości.

Dozowanie amoniaku lub mocznika powinno być zoptymalizowane w celu osiągnięcia skutecznej redukcji NO_x bez nadmiernego poślizgu amoniaku; typowe emisje amoniaku z tych jednostek mieszczą się w zakresie od 5 mg/Nm³ do 15 mg/Nm³.

Zgodnie ze zgromadzonymi danymi, łącznie 4 zakłady (krakingu), w których zgłoszono 25 pieców do krakowania 9 różnych typów, posiadają systemy SCR. Wyniki pomiarów emisji zgłaszane przez zakłady pokazują, że oczywiście niższe emisje NO_x są osiągnięte dzięki zastosowaniu SCR. Różnice w emisjach z pieców do krakowania z SCR i bez SCR przedstawiono na wykresach w sekcji 3.4.1.1.1 i na Rycinie 3.9 poniżej. Dane liczbowe pokazują emisje z pieców do krakowania (ze zbioru danych), wskazując, które z nich są wyposażone w systemy SCR i osiągają znacznie niższe emisje NO_x.

Istnieją inne zakłady, które nie są wyposażone w SCR, ale również osiągają podobne niskie emisje. W zakładach tych stosuje się więcej podstawowych środków kontroli NO_x oraz technik kontroli i optymalizacji procesu wraz z ciągłym monitorowaniem procesu i emisji.



Rycina 3.9: Wpływ SCR na redukcję emisji NO_x z pieców do krakowania

Efekty między ośrodkami

- Potencjalne emisje (pozostałości) amoniaku.
- Zużyty katalizator.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zastosowanie do istniejących pieców technologicznych/grzejników może być ograniczone dostępnością miejsca.

Zakłady, które spalają paliwa płynne bez redukcji na końcu procesu, mogą nie być w stanie stosować SCR do redukcji NO_x ze względu na ryzyko zanieczyszczenia/zatrucia katalizatora.

Względy techniczne istotne dla zastosowania w istniejących piecach to wymagania przestrzenne SCR oraz duża złożoność sekcji konwekcyjnej pieców, która wymagałaby gruntownej przebudowy (przeprojektowania) pieca. Alternatywnie, podstawowe środki redukcji emisji NO_x, kontroli procesu i technik optymalizacji, wraz z ciągłym monitorowaniem procesu i emisji, mogą dać porównywalną poprawę wyników w zakresie ochrony środowiska przy mniejszej ilości zmian projektowych i budowlanych.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Spośród 42 obiektów, które odpowiedziały na tę część kwestionariusza, 16 prowadzi stały monitoring NO_x i CO, 19 prowadzi monitoring okresowy, a 7 stosuje mieszankę monitoringu stałego i okresowego.

Częstotliwość monitorowania okresowego waha się od 90 razy w roku do raz na trzy lata. Bardziej typowo, 6 obiektów prowadzi monitoring raz w roku, 5 obiektów prowadzi monitoring miesięczny, a 12 obiektów prowadzi monitoring co 3-6 miesięcy.

Kominy pieców do krakowania w zakładach BP, Gelsenkirchen (Niemcy); Shell, Moerdijk (Holandia); oraz dwa zakłady LyondellBasell w Wesseling (Niemcy) są wyposażone w SCR.

Literatura źródłowa

[206, ICIS 2017], [207, CRI 2017], [208, Brundrett i wsp. 2001]

Techniki te są również opisane w dokumencie BREF dotyczącym LCP.

3.4.1.1.3 Ciągłe monitorowanie emisji NO_x

Opis techniczny

Technika ta obejmuje ciągłe monitorowanie emisji NO_x.

Pomiary ciągłe NO_x mogą być wykonywane przy użyciu chemiluminescencji, spektrometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera, spektrometrii w podczerwieni bezrozproszonej, spektrometrii bezrozproszonej UV (NDUV) lub różnicowej spektroskopii absorpcji optycznej [89, COM 2017].

Dostępnych jest szereg norm EN dotyczących zapewnienia jakości urządzeń do pomiarów ciągłych (tj. EN 15267-1, -2, -3 i EN 14181).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Potencjał redukcji emisji NO_x (w połączeniu ze środkami pierwotnymi i/lub wtórnymi).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Ciągłe pomiary NO_x (a także CO i innych parametrów procesowych) dostarczają danych o emisji ze znacznie większą częstotliwością niż pomiary okresowe, a tym samym pozwalają na lepszą kontrolę procesu. Informacje te mogą być ostatecznie wykorzystane do zmniejszenia emisji NO_x. Kwestionariusze wypełnione na potrzeby przeglądu dokumentu BREF dotyczącego emisji lotnych związków organicznych wykazują, że te instalacje, które prowadziły system ciągłych pomiarów, emitują mniej NO_x (np. 75. percentyl średnich emisji zgłoszonych z instalacji prowadzących pomiary ciągłe wynosi 127 mg/Nm³ w porównaniu z 170 mg/Nm³ dla instalacji prowadzących pomiary okresowe).

Średnia emisja NO_x z obiektów podlegających stałemu monitorowaniu wynosi 97 mg/Nm³ w porównaniu z 144 mg/Nm³ w przypadku obiektów podlegających okresowemu monitorowaniu.

Chociaż nie należy tego interpretować jako bezpośredniego związku przyczynowego (ponieważ monitorowanie stanowiłoby tylko jeden element w połączeniu z innymi w celu kontroli emisji NO_x), można to jednak uznać za wskaźnik korzyści dla środowiska.

Efekty między ośrodkami

Brak.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Większość pieców do krakowania wyładowywanych jest przez wspólny komin. Monitorowanie jest zazwyczaj prowadzone na każdym kominie, a nie na każdym piecu, co może być ograniczone przestrzenią dostępną do zainstalowania urządzeń monitorujących zgodnie z odpowiednią normą EN.

W niektórych przypadkach pobieranie próbek zgodnie z normami EN (zarówno w przypadku monitorowania okresowego, jak i ciągłego) wymaga modyfikacji wymiarów stosu.

Aspekty ekonomiczne

Koszty instalacji ciągłego monitoringu wynikają głównie z oprzyrządowania (analyzer, osłona, linia pobierania próbek i DCS).

W przypadku gdy nadal istnieje zapotrzebowanie na platformę do pobierania próbek i/lub odpowiednie punkty poboru próbek, aby spełnić wymogi normy ustanowione w EN 15289, koszty mogą znacznie wzrosnąć, ale w podobnym stopniu jak w przypadku dostosowania monitorowania okresowego do wymogów normy.

Koszty mogą być znacznie wyższe dla istniejących kominów niż dla nowych [67, CEFIC 2013].

Sily napędowe do wdrożenia

Główną siłą napędową wydaje się być krajowe prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska. W zależności od państwa członkowskiego lub lokalizacji instalacji stosowanie ciągłego monitorowania różni się od gromadzenia danych. Zostało to przedstawione w poniższej tabeli dla lokalizacji/instalacji w państwach członkowskich, w których zgłoszono dane dotyczące ponad 10 kominów.

Tabela 3.13 Odsetek kominów pieców LO z ciągłym monitoringiem dla różnych Państw Członkowskich i kategorie całkowitej mocy cieplnej

	Niemcy	Hiszpani	Belgia	Francja	Holandia
Łączna liczba rozpatrywanych kominów	51	16	13	29	23
Znamionowa moc cieplna					
≥ 100 MW	100 %	100 %	60 %	42 %	38 %
≥ 50 MW, < 100 MW	92 %	80 %	50 %	8 %	18 %
< 50 MW	60 %	14 %	0 %	20 %	50 %
Źródło: Zbieranie danych					

Ciągłe monitorowanie jest również wymagane w połączeniu z zastosowaniem SCR.

Zgodnie z zebranymi danymi, wszystkie kominy wykorzystujące SCR (obejmujące wszystkie kategorie nominalnej mocy cieplnej <50 MW, >50,<100 MW i ≥ 100 MW) prowadzą ciągły monitoring.

Przykładowe zakłady

Spośród 42 obiektów, które odpowiedziały na tę część kwestionariusza, 16 prowadzi stały monitoring NO_x i CO, 19 prowadzi monitoring okresowy, a 7 stosuje mieszankę monitoringu stałego i okresowego. (Dla porównania: Częstotliwość monitorowania okresowego waha się od 90 razy w roku do raz na trzy lata. Bardziej typowo, 6 obiektów prowadzi monitoring raz w roku, 5 obiektów prowadzi monitoring miesięczny, a 12 obiektów prowadzi monitoring co 3-6 miesięcy.)

Około połowa kominów pieców do krakowania w gromadzonych danych wykorzystuje obecnie stały monitoring. W przypadku kominów o nominalnej mocy cieplnej ponad 50 MW_{th} udział ten wynosi 40 % dla pojedynczych kominów i 53 % dla kominów wspólnych. W poniższej tabeli podsumowano ustalenia z gromadzenia danych.

Tabela 3.14: Monitorowanie NO_x na kominach pojedynczych i współdzielonych

Liczba pojedynczych kominów wykonujących monitoring NO_x					
	< 50 MW _{th}	50-100 MW _{th}	> 100 MW _{th}	Brak danych	Łącznie
Ciągłe monitorowanie	17	9	11	0	37
Monitorowanie okresowe	17	19	11	0	47
Łącznie	34	28	22	0	84
Liczba wspólnych kominów wykonujących monitoring NO_x					
Ciągłe monitorowanie	14	11	17	1	43
Monitorowanie okresowe	28	12	13	0	53
Łącznie	42	23	30	1	96
Źródło: Ocena danych z przeglądu dokumentu BREF LVOC, emisje do powietrza, marzec 2016 r					

Przykładowe miejsca z piecami do krakowania ze wspólnymi kominami, prowadzącymi stały monitoring NO_x: LyondellBasell, Weselling (Niemcy).

Przykładowe miejsca z piecami do krakowania ze wspólnymi kominami, prowadzącymi stały monitoring NO_x: Sabic, Geleen (Holandia) i Total, Feyzin (Francja).

Przykładowe miejsca z piecami do krakowania z kominami pojedynczymi i wspólnymi, przewodzącymi stały monitoring NO_x: BP, Gelsenkirchen (Niemcy); Borealis, Stenungsund (Szwecja); Ineos, Kolonia (Niemcy) i Dow, Tarragona (Hiszpania).

Literatura źródłowa

Dokument referencyjny dotyczący emisji do powietrza i wody z instalacji IED (ROM). [89, COM 2017]

3.4.1.2 Techniki ograniczania emisji CO

Główną techniką redukcji emisji CO jest optymalizacja spalania (bardziej szczegółowe informacje znajdują się w pkt 2.4.2.2 i dokumencie BREF dotyczącym LCP).

3.4.1.2.1 Zoptymalizowane spalanie

Opis

Zapewnić optymalne spalanie w piecach technologicznych.

Opis techniczny

Zoptymalizowane spalanie uzyskuje się dzięki dobrej konstrukcji i obsłudze urządzeń, co obejmuje optymalizację temperatury i czasu przebywania w strefie spalania, efektywne mieszanie paliwa i powietrza do spalania oraz kontrolę spalania.

Kontrola spalania opiera się na ciągłym monitorowaniu i automatycznej kontroli odpowiednich parametrów spalania (np. O₂, CO, stosunek paliwa do powietrza i substancji niespalonych).

Technika ta obejmuje zaawansowane systemy sterowania procesami oraz optymalizację on-line: Zakłady stosują wielozmienne techniki sterowania obejmujące analizatory on-line, kontrolę wydajności, kontrolę ograniczeń itp. często z optymalizacją on-line w celu maksymalizacji wykorzystania zasobów i wydajności.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji CO i VOC do powietrza.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Zgłoszone dane dotyczące emisji CO zostały podsumowane w sekcji 3.3.1.1.2.

Rozkład emisji CO z pieców do krakingu parowego przedstawiono na Rycinie 3.7. Przy zastosowaniu technik kontroli spalania przestrzegane są wartości emisji CO poniżej 20 mg/Nm³. Z przekazanych danych wynika, że w zakładach tych na ogół wdrażane są środki kontroli spalania, które zapewniają na ogół niższe emisje CO. Zgłoszone środki obejmują kontrolę powietrza do spalania oraz kontrolę nadmiaru O₂ w całym procesie spalania.

Zgodnie z zebranymi danymi, na około połowie kominów prowadzony jest stały monitoring emisji CO.

Tabela 3.15: Monitorowanie CO w kominach pojedynczych i współdzielonych

Liczba pojedynczych kominów prowadzących monitoring CO					
	< 50 MW _{th}	50-100 MW _{th}	> 100 MW _{th}	Brak danych	Łącznie
Ciągłe monitorowanie	18	14	12	0	44
Monitorowanie okresowe	16	15	9	0	40
Łącznie	34	29	21	0	84
Liczba wspólnych kominów prowadzących monitoring emisji CO					
Ciągłe monitorowanie	14	12	19	1	46
Monitorowanie okresowe	27	10	10	0	47
Łącznie	41	22	29	1	93
<i>Źródło: Ocena danych z przeglądu dokumentu BREF LVOC, emisje do powietrza, marzec 2016 r</i>					

Efekty między ośrodkami

Nieznane.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Nie podano informacji.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe. Należy zwrócić uwagę, że ciągłe monitorowanie obiektów energetycznego spalania o nominalnej mocy dostarczonej w paliwie wynoszącej co najmniej 50 MW to BAT w dokumentach BREF LCP i REF BREF.

Przykładowe zakłady

Prawie wszystkie zakłady stosują środki kontroli spalania, choć mogą różnić się w szczegółach. Na przykład, tlen jest monitorowany w sposób ciągły w prawie wszystkich zakładach; ciągły monitoring CO jest prowadzony na około połowie kominów.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

3.4.1.3 Techniki ograniczania emisji SO₂

Techniki stosowane w celu zapobiegania i minimalizowania emisji SO₂ w zakładach produkujących olefiny niższe są następujące:

- wykorzystanie gazu opałowego, który jest wytwarzany jako produkt uboczny w procesie krakingu i ma bardzo niską zawartość siarki;
- stosowanie paliw gazowych, takich jak gaz ziemny, które mają bardzo niską zawartość siarki;
- w przypadku stosowania paliw płynnych - stosowanie paliw o niskiej zawartości siarki.

Stosowanie drugorzędnych technik ograniczania emisji, takich jak scrubbing na mokro lub na sucho, nie jest zgłaszane w żadnym miejscu.

Podczas gromadzenia danych maksymalna zawartość siarki zgłoszona przez zakłady wynosi 0,05 % (z paliwa ciekłego z udziałem 28 %). Dane dotyczące emisji SO₂ z obiektów są ograniczone; zgłoszone wartości są przedstawione w tabeli 3.4 i wynoszą od 2,5 mg/Nm³ do 38,5 mg/Nm³.

Stosowanie technik ograniczania emisji SO₂ na końcu procesu, takich jak scrubbing na mokro lub na sucho, oraz emisji pyłów, takich jak filtry tkaninowe, nie jest zgłaszane w żadnym miejscu.

3.4.1.3.1 Wybór paliwa

Opis

Stosowanie paliw o niskiej zawartości potencjalnych związków powodujących zanieczyszczenia (np. związków siarki i popiołu).

Opis techniczny

Technika ta polega na wykorzystaniu gazu paliwowego zamiast paliw płynnych. Gaz opałowy ma zazwyczaj niską zawartość związków azotu i siarki, a całkowite spalanie jest łatwiejsze niż w przypadku paliw płynnych.

Gazami opałowymi mogą być gaz ziemny lub produkty uboczne z procesu krakowania (np. frakcja metanu/wodoru, jeżeli wodór nie jest odzyskiwany do wykorzystania jako materiał wsadowy, zob. sekcja 3.4.3.2) lub z innych procesów. Podczas gdy wodór jest w zasadzie bardzo czystym paliwem, wyższe poziomy wodoru w gazie opałowym będą skutkować wyższymi temperaturami spalania, co z kolei może prowadzić do wyższych poziomów NO_x. Te wyższe wartości NO_x będą musiały zostać uwzględnione przy użyciu innych technik zapobiegawczych lub technik końca procesu. Obecność wodoru może jednak prowadzić do bardziej stabilnego spalania przy użyciu mieszanek paliw ubogich, a to może w określonych warunkach w pewnym stopniu zrównoważyć tworzenie się NO_x. Obecność wodoru może sprzyjać efektywnemu spalaniu, co może przyczynić się do zmniejszenia emisji resztkowych VOC i CO.

W przypadku stosowania palników o niskiej wartości NO_x może być konieczne dodatkowe unowocześnienie gazu opałowego w celu zmniejszenia zanieczyszczenia i zatykania się końcówek palników o małych otworach. System filtrów i koaleserów jest zazwyczaj używany do usuwania wszelkich śladów ciał stałych i aerozoli płynnych z gazu opałowego.

W przypadku, gdy przejście z paliwa ciekłego na gazowe nie jest możliwe, stosuje się paliwa ciekłe o niskiej zawartości siarki.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Niska emisja SO₂ i pyłu.
- Zmiana z paliw płynnych na gazowe może również prowadzić do zmniejszenia emisji NO_x.
- Potencjał do poprawy spalania, wraz z redukcją emisji VOC i CO.
- Zmniejszenie zużycia energii poprzez wykorzystanie produktów ubocznych jako paliwa.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Emisja SO₂ jest na ogół całkowicie zależna od ilości siarki obecnej w paliwie. Zawartość siarki w poddanej recyklingowi frakcji metanu/wodoru z procesu krakowania będzie niska, ponieważ siarkowodór (z dopływu do reaktora) musi być usunięty z gazów po krakingu przed ich dalszym przetwarzaniem. Jednak metan używany do usuwania H₂S z ługu płuczkowego, jeśli zostanie spalony w piecu do krakowania, będzie powodował emisję SO₂.

Dane dotyczące emisji SO₂ z obiektów są ograniczone; zgłoszone wartości są przedstawione w tabeli 3.4 i wynoszą od 2,5 mg/Nm³ do 38,5 mg/Nm³. Z zebranych danych wynika, że maksymalna zgłoszona zawartość siarki wynosiła 0,05 % w zakładzie stosującym 28 % paliwa ciekłego.

Efekty między ośrodkami

Spalanie bogatego w wodór gazu w krakingu z odzyskanej frakcji metanu/wodoru może potencjalnie prowadzić do większej emisji NO_x.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Przejęcie z paliw płynnych na gazowe może być ograniczone przez konstrukcję palników w przypadku istniejących obiektów.

Aspekty ekonomiczne

Zwiększenie efektywności wykorzystania zasobów i energii dzięki wykorzystaniu frakcji metanu/wodoru z krakingu.

Sily napędowe do wdrożenia

Niższe koszty.

Przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady prowadzą działalność w zakresie odzysku i wykorzystania produktów ubocznych jako paliwa, wiele zakładów wykorzystuje je w połączeniu z gazem ziemnym. W Europie jest bardzo niewiele pieców krakingowych, które używają paliw płynnych.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

3.4.1.4 Techniki ograniczania emisji pyłów

Techniki stosowane w celu zapobiegania i minimalizowania emisji pyłu w zakładach produkujących olefiny niższe są następujące:

- wykorzystanie gazu opałowego, który jest wytwarzany jako produkt uboczny w procesie krakingu;
- wykorzystanie paliw gazowych, takich jak gaz ziemny.

Stosowanie wtórnych technik redukcji emisji nie jest zgłaszane w żadnym miejscu.

W ramach gromadzenia danych otrzymano ograniczone dane dotyczące emisji z wrywkowego pobierania próbek; zgłoszono wartości pomiędzy 2,8 mg/m³ a 7 mg/m³.

3.4.1.5 Techniki zmniejszania emisji spowodowanych odkoksowaniem**3.4.1.5.1 Domieszkowanie surowców wsadowych związkami siarki****Opis**

Domieszkowanie substratu substancją zawierającą siarkę.

Opis techniczny

Miejsca występowania niklu i tlenku niklu w materiale rurki krakera mogą katalizować powstawanie koksu. Ponieważ siarczki niklu nie katalizują tworzenia się koksu, domieszkowanie wsadu związkami siarki (takimi jak dwusiarczek dimetylu lub H₂S), gdy nie są one już obecne na pożądanym poziomie, może również pomóc w opóźnieniu gromadzenia się koksu, ponieważ będzie to sprzyjać pasywacji powierzchni rurki poprzez tworzenie siarczków niklu.

Niektóre surowce będą już zawierać związki siarki, więc potrzeba (i zakres) domieszkowania będzie zmienna. Istnieje optymalny zakres stężeń: Zawartość siarki powyżej 400 ppm może zwiększyć koksowanie.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszenie ilości wytwarzanego koksu zmniejszy częstotliwość i/lub czas trwania zdarzeń związanych z odkoksowaniem, a tym samym potencjalną całkowitą emisję masową pyłu i powstawanie odpadów w procesie jego redukcji. W związku z tym zmniejszyłoby to również ilość energii zużywanej podczas odkoksowania.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Dodanie związków siarki do materiału wsadowego zwiększa ilość siarkowodoru i innych związków siarki, które będą musiały być usunięte na dalszym etapie procesu. Prawdopodobnie zwiększy to ilość zużytych płynów do płukania wymagających oczyszczenia.

Jeżeli zostaną one pozbawione metanu wykorzystywanego jako paliwo, to w spalinach paleniska pojawią się emisje SO₂.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Ponieważ domieszkowanie powinno odbywać się przy niskim stężeniu, koszty operacyjne nie powinny być wysokie. Jednak zainstalowanie zdolności do dawkowania po niskich stawkach będzie wymagało pewnych inwestycji kapitałowych.

Siły napędowe do wdrożenia

Ekonomiczne: Zmniejsza się czas przestoju zakładu.

Przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady odpowiadające na kwestionariusz używają tej techniki.

Literatura źródłowa

Gromadzenie danych (kwestionariusze). [79, Kaiser 2013]

3.4.1.5.2 Optymalizacja termicznego odkoksowania

Opis

Optymalizacja procesu termicznego odkoksowania w celu osiągnięcia wysokiego poziomu wypalania koksu.

Opis techniczny

Optymalizacja warunków pracy, tj. przepływu powietrza, temperatury i zawartości pary, w całym cyklu odkoksowania, w celu maksymalizacji usuwania koksu.

Utlenianie koksu z powietrzem jest egzotermiczne. Należy uważać, aby uniknąć wysokich temperatur w zwojach, które mogłyby naruszyć integralność instalacji. Wysoka temperatura wypalania może być czynnikiem testującym granice eksploatacyjne instalacji. Dlatego też technika ta będzie stosowana dopiero pod koniec cyklu odkoksowania, gdy poziom pozostałości koksu jest niski.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Maksymalizacja stopnia wypalania koksu zmaksymalizuje okres normalnej eksploatacji, a tym samym częstotliwość emisji z procesu odkoksowania. Nastąpi również zmniejszenie emisji pyłów pod koniec cyklu odkoksowania.

Usuwanie koksu poprawia wydajność procesu krakowania (zapotrzebowanie na energię, kontrola procesu).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Technika ta będzie stosowana w połączeniu z innymi technikami.

Efekty między ośrodkami

Wzrost emisji CO

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Stosuje się do tych procesów, które wykorzystują termiczne odkoksowanie (powietrze i para).

Aspekty ekonomiczne

Korzyści ekonomiczne wynikają z maksymalizacji wydajności i produkcji zakładu poprzez zapewnienie możliwie najdłuższego okresu normalnej pracy pomiędzy cyklami odkoksowania.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne: Okres normalnej pracy instalacji jest maksymalnie wydłużony.

Przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady odpowiadające na kwestionariusz używają tej techniki.

Literatura źródłowa

[27, Step 1966].

3.4.1.5.3 Dobór materiałów konstrukcyjnych do rur krakingowych (cewek promieniujących) opóźniających tworzenie się koksu**Opis**

Wybór materiałów rurowych, które opóźniają tworzenie się koksu.

Technika ta odnosi się do stosowania materiałów o niskim poziomie niklu do budowy cewek promieniujących lub do stosowania odpowiedniej powłoki powierzchniowej, która blokuje dostęp do dostępnych miejsc z niklem (tlenkiem).

Opis techniczny

Nikiel (np. tlenki niklu) obecny na powierzchni rur katalizuje powstawanie koksu. Stosowanie materiałów o niższej zawartości niklu lub powlekanie wewnętrznej powierzchni rurki obojętnym materiałem może zatem spowolnić tempo gromadzenia się koksu.

Technika ta będzie przede wszystkim skuteczna w hamowaniu początkowego tworzenia się koksu. Wydajność jest niska w okresie, w którym powstała niewielka warstwa koksu pokrywająca wewnętrzną powierzchnię zwojów.

Wybór materiału rury i materiału powłoki musi być odpowiedni dla normalnych warunków pracy i warunków podczas odkoksowania, np. pod względem odporności na wahania temperatury. Cewki promieniujące zawierają nikiel, ponieważ jest to prawie jedyny materiał, który jest w stanie wytrzymać wysokie temperatury pracy (temperatura płaszcza rury do 1 250 °C), wysokie naprężenia termiczne (podczas awaryjnego wyłączenia pieca) oraz wysokie naprężenia mechaniczne (spowodowane naddźwiękowym przepływem wewnątrz cewek). W związku z tym żywotność bezniklowych zwojów i powłok jest często krótsza lub efektywność zmniejsza się z czasem. Ze względu na uszkodzenie powłoki wewnętrznej rur w trakcie eksploatacji z powodu dużych naprężeń, ponowne powlekanie może być wymagane już po jednym lub kilku cyklach odkoksowania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Powinno to zmniejszyć częstotliwość i/lub czas trwania zdarzeń powodujących odkoksowanie, a tym samym potencjalną całkowitą emisję masy pyłu.

W związku z tym zmniejszyłoby to również ilość energii zużywanej podczas odkoksowania oraz ilość odpadów powstających w procesie odpylania.

Zmniejszenie tempa gromadzenia się koksu poprawia efektywność energetyczną poprzez ograniczenie efektu izolacyjnego gromadzenia się koksu.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Brak istotnych efektów między ośrodkami.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Dotyczy tylko nowych jednostek lub dużych modernizacji instalacji.

Aspekty ekonomiczne

Wdrożenie zależy od analizy kosztów i korzyści. Produkcja specjalnych materiałów konstrukcyjnych i powłok może być droższa. Te zwiększone koszty kapitałowe i operacyjne mogłyby zostać zrekompensowane przez korzyści w zakresie wydajności. W przypadku nowych parowych pieców krakingowych, koszty są kosztami różnicowymi (jeśli są znaczne); w przypadku istniejących parowych pieców krakingowych, problemem jest koszt wymiany lub ponownego pokrycia wszystkich rur.

Siły napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne: Okres normalnej pracy instalacji jest maksymalnie wydłużony.

Przykładowe zakłady

Technika ta jest stosowana przez 10 zakładów udzielających odpowiedzi na kwestionariusz.

Literatura źródłowa

[70, Zimmermann i wsp. 2009], [80, Lemme 2011].

3.4.1.5.4 Techniki ograniczania zapylenia w wyniku odkoksowania

Głównymi technikami stosowanymi do zmniejszania (patrz tabela 3.7) ilości pyłu pochodzącego z odkoksowania są:

- suche cyklony;
- scrubbing pyłu na mokro.

3.4.1.5.4.1 Suche cyklony

Opis

Usuwanie pyłu uwięzionego w strumieniu powietrza/spaliny za pomocą cyklonu.

Opis techniczny

Suche cyklony to urządzenia do odpylania gazów odlotowych i odpadowych z procesów technologicznych opartych na przekazywaniu sił odśrodkowych, zwykle w obrębie komory stożkowej.

Cięższe/większe cząstki są usuwane z podstawy cyklonu; strumień spalin jest następnie odpowietrzany do atmosfery lub może być kierowany do komory paleniskowej pieca.

Suche cyklony są również stosowane jako obróbka wstępna przed redukcją pyłu na mokro.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji pyłów.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Patrz sekcja 3.3.1.2.1. Dane zostały zgłoszone tylko dla jednego zakładu. Podana wartość emisji wydaje się być wysoka w porównaniu z wartościami podanymi w odniesieniu do redukcji emisji pyłu na mokro, ale dane są trudne do porównania ze względu na brak określonej metodyki oceny emisji pyłu w cyklu odkoksowania. Przemysł twierdzi, że dobrze zaprojektowane i eksploatowane suche cyklony są w stanie osiągnąć podobną wydajność redukcji emisji jak w przypadku redukcji na mokro.

Efekty między ośrodkami

Zebrany koks będzie musiał być usunięty jako odpad.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie W przypadku wysokiej zawartości wilgoci w gazie rozwłókniającym, scrubbing pyłu na mokro może być preferowaną opcją.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Wiele zakładów olefin niskich stosuje tę technikę.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

3.4.1.5.4.2 Scrubbing pyłu na mokro

Opis

Użycie cyklonów odśrodkowych (mokrych cyklonów), płuczek wodnych lub wież natryskowych do wychwytywania pyłu.

Opis techniczny

Scrubbing mokrym pyłem polega na oddzieleniu pyłu poprzez intensywne mieszanie napływającego gazu z wodą, w większości przypadków połączone z usuwaniem gruboziarnistych cząstek poprzez zastosowanie siły odśrodkowej. Aby to osiągnąć, gaz jest uwalniany wewnątrz stycznie. Usunięty pył stały jest zbierany na dnie płuczki.

Alternatywy techniczne to: i) wtrysk wody przed cyklonem; lub ii) scrubbing spalin cyklonu wodą w bębnie odkoksującym (zainstalowanym za cyklonem).

Wież natryskowe są stosowane w połączeniu z cyklonami.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji pyłów.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Patrz sekcja 3.3.1.2.1.

Efekty między ośrodkami

Zebrany koks będzie musiał być usunięty jako odpad.

Powstaną dodatkowe ścieki, które będą wymagały oczyszczenia. Istnieje potencjał dla recyklingu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Wiele zakładów olefin niskich stosuje tę technikę.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

3.4.1.5.5 Przekierowywanie gazów spalinowych z procesu odkoksowania do komory paleniskowej pieca

Opis

Przekierowanie gazów spalinowych z procesu odkoksowania do komory paleniskowej pieca do krakingu.

Opis techniczny

Spaliny z procesu dekokowania są kierowane do komory paleniskowej pieca w celu spalania ich jako część paliwa w trakcie cyklu dekokowania. Technika ta może być stosowana jako samodzielna technika lub w połączeniu z innymi technikami ograniczania zapylenia, np. suchymi cyklonami.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji CO w porównaniu z innymi technikami oraz dalsza redukcja emisji pyłów w przypadku stosowania ich w połączeniu z innymi technikami.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

W celu zapewnienia pełnego utlenienia pyłu może być konieczne eksploataowanie pieca przy wyższym stężeniu tlenu, niż mogłoby to mieć miejsce w innym przypadku. Praca pieca wzrośnie również ze względu na energię potrzebną do ponownego podgrzania mieszaniny pary i powietrza do temperatury paleniska, co może mieć wpływ na efektywność energetyczną. Ponadto, jeżeli dysze wlotowe pary wodnej i powietrza nie są dobrze rozmieszczone, istnieje ryzyko wyższej emisji CO z powodu częściowego ugaszenia płomienia.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Pył mógłby spowodować zanieczyszczenie części konwekcyjnej, a tym samym zmniejszyć efektywność energetyczną lub wpłynąć na dystrybucję ciepła w piecu, co mogłoby wpłynąć na wydajność lub niezawodność pieca podczas normalnej pracy.

Doposażenie istniejącego pieca w taki sposób może być ograniczone przez szereg czynników i względów bezpieczeństwa.

W przypadku stosowania tej techniki w połączeniu z selektywną katalityczną redukcją NO_x wymagane są specjalne środki konstrukcyjne, eksploatacyjne i konserwacyjne w celu zminimalizowania ryzyka zanieczyszczenia złoża katalizatora niespalonym pyłem koksowym, zmniejszenia wydajności i żywotności katalizatora. Aby temu zapobiec, przed urządzeniem SCR stosuje się filtr przeciwpyłowy.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Technika ta jest zgłaszana jako stosowana w czterech miejscach.

Literatura źródłowa

[171, De Haan i wsp. 2012]

3.4.1.6 Techniki ograniczania emisji do powietrza powstających podczas oczyszczania gazów powstałych w wyniku krakingu

Szorowanie żrące stosowane jest do usuwania kwaśnych gazów ze strumienia gazów procesowych. Jest to wymagane w przypadku krakingu parowego, aby uniknąć zatrucia systemów katalizatorów znajdujących się za nimi i zablokowania ciągu chłodzącego. Jest to również główny powód, dla którego gaz opałowy produkowany w krakerze parowym jest beziarkowy (< 1 ppm H₂S).

W niewielkiej liczbie przypadków płukanie aminowe poprzedza płukanie żrące.

Po zakończeniu etapu płukania, żrący płyn do płukania będzie zawierał związki siarczkowe i węglowodory. Można je odzyskać z recyklingu płynu do płukania lub zużytego płynu do płukania przez zdejmowanie (patrz sekcja 3.4.2.3.2). Oczyszczanie płuczki z metanu i wykorzystanie powstałego gazu do spalania pozwala uniknąć bezpośredniej emisji H₂S i lotnych związków organicznych do powietrza, ale powoduje pośrednią emisję SO₂.

W przypadku stosowania płukania aminowego siarka jest odzyskiwana z cieczy aminowej, zwykle w jednostce odzysku siarki w pobliskiej rafinerii. Płyn aminowy jest regenerowany w celu ponownego użycia w traktowaniu aminowym. Więcej informacji można znaleźć w dokumencie BREF REF.

3.4.1.7 Ulotne emisje do powietrza

VOC z różnych otworów wentylacyjnych są zazwyczaj łączone i kierowane do obróbki na końcu procesu, ponieważ są one wspólne dla różnych jednostek w dużych zakładach chemicznych. Nie zgłoszono wartości emisji dla zakładów produkujących olefiny niższe.

W poniższej tabeli przedstawiono techniki stosowane w celu zminimalizowania uwalniania lotnych związków organicznych z zakładów olefin niskich. Dalsze informacje na temat technik zapobiegania/ograniczania emisji niezorganizowanych związanych z procesem i projektem instalacji w celu ograniczenia emisji niezorganizowanych można znaleźć w części dotyczącej technik ogólnych w niniejszym dokumencie oraz w dokumencie BREF dotyczącym CWW.

Tabela 3.16: Techniki stosowane przez operatorów LO do zarządzania lotnymi emisjami VOC

Odpowiedzi	LDAR	Próba helu na szczelność kolnierza	Sprzęt o wysokiej integralności			Przenikania promieniowania słonecznego	Ciągłe monitorowanie w terenie	Strategia interwencji w zakresie utrzymania
			Uszczelki	Normy dotyczące kolnierzy	Uszczelki pomp			
Liczba zakładów, które stosują tę technikę	30	17	31	21	27	2	7	24
Liczba zakładów które nie stosują techniki	11	24	3	5	1	27	22	1

Źródło: Gromadzenie danych i uwagi branży

3.4.2 Techniki ograniczania emisji do wody

W trakcie gromadzenia danych 8 zakładów zgłosiło posiadanie specjalnej oczyszczalni ścieków, a 16 operatorów zgłosiło specjalne oczyszczanie wstępne i 18 wspólnych oczyszczalni wstępnych. Nie zgłoszono żadnych danych dotyczących emisji do wody.

3.4.2.1 Woda technologiczna (oczyszczanie z wytwarzania pary rozcieńczającej)

3.4.2.1.1 Maksymalizacja odzysku węglowodorów z wody gaszącej i kondensatów oraz ponowne użycie wody gaszącej w układzie wytwarzania pary rozcieńczającej

Opis techniczny

Technika ta polega na zapewnieniu skutecznego oddzielenia faz organicznej i wodnej. Odzyskane węglowodory są poddawane recyklingowi do krakingu lub wykorzystywane jako surowce w innych procesach chemicznych. Odzyskiwanie organiczne może zostać wzmocnione, np. poprzez użycie pary lub gazu do usuwania odpadów lub użycie rekuperatora. Oczyszczona woda gasząca jest ponownie używana w systemie wytwarzania pary rozcieńczającej. Strumień wody chłodzącej jest odprowadzany do końcowego oczyszczania ścieków, aby zapobiec gromadzeniu się soli w systemie.

Systemy wytwarzania pary rozcieńczającej używane są do recyklingu większości zanieczyszczonego kondensatu z pieców krakingowych. Jednostki te zazwyczaj zawierają układ płukania benzyny do ekstrakcji ciężkich węglowodorów, układ koalescencyjny/system separacji faz, odpędzanie w celu usunięcia lekkich węglowodorów oraz kolumnę regeneracyjną lub wymienniki regeneracyjne, w których częściowo oczyszczona woda jest ponownie gotowana i zwracana do obiegu. Węglowodory odzyskane w procesie są zatrzymywane w celu połączenia z benzyną i/lub produktami lub strumieniami oleju opałowego. Systemy wytwarzania pary rozcieńczającej mogą znacznie zmniejszyć zapotrzebowanie na wodę zasilającą kotły w zakładzie, ponieważ można odzyskać kondensat z „czystej” pary użytej do ponownego zagotowania wody technologicznej. Wytwarzanie pary rozcieńczającej daje dodatkową korzyść w postaci znacznego zmniejszenia ilości wody technologicznej, która musi być oczyszczona, przy jednoczesnym zmniejszeniu ładunku węglowodorów i fenoli [84, US DoE 2000].

Techniki stosowane do odzyskiwania i ponownego wykorzystania węglowodorów i kondensatu z układu wytwarzania pary rozcieńczającej są następujące:

- wielokrotne użycie i recyrkulacja;
- odzyskiwanie surowców poprzez odpędzanie;
- odzyskiwanie ciekłych węglowodorów do wykorzystania w innych procesach (np. C5, BTX).

Zob. rozdział 2 i dokument BREF CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Odzyskiwanie materiału organicznego.
- Zmniejszenie zużycia wody i ilości ścieków odprowadzanych do oczyszczalni ścieków.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Lepsze oczyszczanie może wiązać się ze zużyciem energii.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Korzyści z oszczędności wody i odzyskiwania materiału organicznego.

W przypadku istniejących pieców krakingowych wdrożeniu towarzyszą potencjalnie wysokie koszty - w zależności od zakresu niezbędnej przebudowy.

Sily napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

3.4.2.1.2 Techniki przetwarzania

Techniki odzyskiwania węglowodorów i redukcji ładunku organicznego wysyłanego do wspólnego oczyszczania ścieków są następujące:

- odpędzanie parowe;
- separacja faz przez separatory olejowo-wodne (API), w tym zarządzanie emulsjami;
- użycie hydrocyklonu.

Obróbka może być przeprowadzana na połączonych strumieniach pochodzących z różnych jednostek.

3.4.2.2 Zmniejszenie emisji do wody w związku z odkoksowaniem

Niewielki strumień ścieków pojawi się, gdy podczas odkoksowania zostanie zastosowana redukcja pyłu na mokro (patrz sekcja 3.4.1.5.4.2). Odpylanie na mokro jest stosowane przez około połowę operatorów, którzy uczestniczyli w zbieraniu danych, a ścieki wodne są zazwyczaj wysyłane do wspólnego oczyszczania, po częściowym oczyszczeniu wstępnym. Zgłoszone operacje obróbki wstępnej obejmują filtrację, dekantację i użycie CPI (falistej płyty przechwytyjącej) do separacji oleju z wodą.

Można je szczegółowo zobaczyć w dokumencie BREF CWW.

3.4.2.3 Techniki ograniczania emisji do wody z systemów usuwania kwasów**3.4.2.3.1 Maksymalizacja stosowania płukania aminowego w celu usuwania gazów kwaśnych****Opis**

Scrubbing krakowanych gazów za pomocą regeneracyjnego rozpuszczalnika (aminowego) w celu usunięcia kwaśnych gazów, głównie H_2S , aby zmniejszyć obciążenie płuczki żrącej.

Opis techniczny

Gazy powstałe w wyniku krakingu stykają się w kolumnie z aminowym medium płuczającym (np. monoetyloaminą), do którego wchłaniana jest część siarkowodoru (i CO_2) w gazach.

Obróbka aminowa jest pierwszym krokiem w dwustopniowym procesie odzyskiwania siarki ze strumienia gazów procesowych. Jest on podobny do płukania mokrymi gazami, ale wykorzystuje płyn absorpcji aminowej zamiast żrącej. Drugi etap procesu odzyskiwania siarki jest zwykle zlokalizowany w rafineriach. Większość rafinerii posiada jednostkę odzysku siarki, w której siarka elementarna jest odzyskiwana z cieczy aminowej. Płyn aminowy jest regenerowany w celu ponownego użycia. Mały strumień jest oczyszczany w celu ograniczenia stężenia wysokowrzących związków w roztworze aminowym. Technika ta jest w pełni opisana w dokumencie REF BREF.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejsza się ilość substancji żrących potrzebnych do usuwania siarkowodoru (i dwutlenku węgla). W zależności od stężenia, przy którym dostarczany jest środek żrący do usuwania kwaśnych gazów, zastosowanie płukania aminowego może również pomóc w zmniejszeniu zużycia wody.

Masowa emisja siarczków (i związków organicznych) w emisjach do wody oraz objętość ścieków zostaną zredukowane. Zmniejszeniu ulegnie również emisja do powietrza (siarkowodoru i lotnych związków organicznych) wynikająca z obróbki i przetwarzania zużytego płynu do płukania.

Zdolność do izolowania siarkowodoru pozwala na odzyskanie siarki jako użytecznego produktu ubocznego.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Ilość płynu do płukania będzie zależała od ilości H₂S i CO₂ wymagającej usunięcia z krakowanych gazów. Podczas gdy surowiec o niskiej zawartości siarki będzie wymagał mniej scrubbingu, należy to zrównoważyć z ewentualną potrzebą zmniejszenia tempa wytwarzania koksu. Stężenie siarki wynoszące 40 ppm jest przeznaczone dla wsadu do pieców krakingowych. Podane poziomy siarki w surowcach mieszczą się w zakresie ~ 50-85 ppm.

Efekty między ośrodkami

Część rozpuszczalnika może wchodzić w reakcję z dwutlenkiem węgla w gazach krakowanych, tworząc nieodnawialne sole, a część rozpuszczalnika musi zostać wykrwawiona z obiegu, aby kontrolować stężenie tej soli. Spowoduje to powstanie strumienia odpadów.

Regeneracja rozpuszczalnika wiąże się z ogrzewaniem, a tym samym zużyciem pary wodnej.

W przypadku braku instalacji do odzyskiwania siarki, spalanie dowolnego izolowanego siarkowodoru spowodowałoby emisję dwutlenku siarki do powietrza.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta może nie mieć zastosowania, jeżeli piec krakingowy niższych olefin znajduje się daleko od jednostki odzysku siarki. Możliwości zastosowania w przypadku istniejących zakładów mogą być ograniczone przez wydajność jednostki odzysku siarki.

Aspekty ekonomiczne

Korzyści płyną z odzysku siarki i obniżonych kosztów przetwarzania końcowego.

Koszty kapitałowe będą obejmowały koszt istotnych kolumn absorpcyjnych i desorpcyjnych oraz pierwotne obciążenie medium płuczającego. Bieżące koszty operacyjne będą obejmowały skład medium płuczającego oraz energię, szczególnie w przypadku desorpcji gazów kwaśnych.

Siły napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Trzy zakłady zgłaszają się przy użyciu tej techniki.

Literatura źródłowa

[70, Zimmermann i wsp. 2009].

3.4.2.3.2 Odpędzanie zużytego płynu do płukania żrącego

Opis

Odpędzanie zużytego żrącego płynu do scrubbingu.

Opis techniczny

Związki lotne są usuwane z fazy wodnej przez fazę gazową, która przechodzi przez ciecz. Wydajność usuwania może być zwiększona poprzez podniesienie temperatury lub zmniejszając ciśnienie.

Usuwanie płynów z płuczek odbywa się za pomocą odpowiedniego strumienia gazu (zwykle metanu), który następnie jest spalany (np. w piecu do krakowania).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Odbieranie ścieków zmniejszy zawartość substancji organicznych w ściekach, zmniejszając w ten sposób możliwość emisji ulotnych do powietrza ze ścieków i zmniejszając obciążenie oczyszczalni ścieków znajdujących się za nimi. Usunięcie rozpuszczonego H_2S zmniejszy potencjał zapachowy ścieków.

Efekty między ośrodkami

Każdy H_2S usunięty z płuczki zostanie uwolniony do atmosfery jako SO_2 po spalaniu.

Przykładowe zakłady

Większość dolnych zakładów olefinowych stosuje tę technikę.

3.4.2.3.3 Chemiczne utlenianie zużytego żrącego płynu do scrubbingu**Opis**

Siarczki (siarkowodór i organiczne siarczki) obecne w zużytym płynie do płukania są utleniane do siarczanów, np. za pomocą powietrza o podwyższonym ciśnieniu i temperaturze (tj. mokre utlenianie powietrza) lub środka utleniającego, takiego jak nadtlenek wodoru.

Opis techniczny

Utleniacz, taki jak nadtlenek wodoru (i katalizator), jest mieszany ze zużytym płynem żrącym do płukania. Otrzymana mieszanina przed schłodzeniem jest utrzymywana w umiarkowanej temperaturze w reaktorze z mieszadłem. Temperatura musi być kontrolowana ze względów bezpieczeństwa, ponieważ reakcje utleniania (w tym potencjalne utlenianie pozostałości węglowodorów) są egzotermiczne.

Czynniki utleniające, takie jak nadtlenek wodoru, mogą być niebezpieczne i muszą być odpowiednio przechowywane i traktowane, aby uniknąć ryzyka wypadków.

Zob. również dokument BREF dotyczący CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Osiągnięte korzyści dla środowiska obejmują zmniejszenie emisji związków lotnych do powietrza oraz redukcję emisji zapachów.

Siarczki zostaną przekształcone w siarczany. Powinno to wyeliminować bezpośredni problem emisji zapachów do powietrza, ale obecność siarczanów w wstępnie oczyszczonych ściekach oznacza, że potencjał tworzenia się siarczków nadal istnieje, a prawdopodobieństwo tego będzie zależało od sposobu postępowania ze ściekami oraz od działania oczyszczalni, która jest objęta zakresem dokumentu BREF dotyczącego CWW.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

- Zużycie środka utleniającego.
- Odpady z zużytego katalizatora: Kiedy uzdatniony zużyty płyn z płukania jest neutralizowany, może wytrącać się jakiś katalizator, który trzeba by usunąć.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Bieżący koszt środka utleniającego.

Siły napędowe do wdrożenia

- Ochrona pracowników poprzez zmniejszenie ryzyka narażenia na działanie siarkowodoru.
- Poprawa operacyjności i solidności działania każdej biologicznej oczyszczalni ścieków.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

3.4.2.3.4 Utlenianie na mokro zużytego płynu żrącego do płukania

Opis

Siarczki (siarkowodór i organiczne siarczki) obecne w zużytym płynie płuczącym są utleniane do siarczanów za pomocą powietrza o podwyższonym ciśnieniu i temperaturze (tj. utlenianie powietrzem na mokro).

Opis techniczny

Powietrze (lub inny gaz zawierający tlen) jest wtryskiwany do ciągłego strumienia zużytego żrącego roztworu płuczącego pod ciśnieniem. Otrzymana mieszanina jest podgrzewana, a następnie utrzymywana w żądanej temperaturze i ciśnieniu przez określony czas, podczas przechodzenia przez reaktor z przepływem przez zatyczkę.

Stosowany zakres temperatur wynosi od 269 °C do 290 °C dla utleniania mokrego pod wysokim ciśnieniem oraz od 120 °C do 220 °C dla utleniania niskociśnieniowego. Ciśnienie robocze wynosi od 80 bar do 120 bar dla procesu wysokociśnieniowego i od 8 bar do 29 bar dla procesu niskociśnieniowego. Spędzony czas przebywania płynu czyszczącego w reaktorze z przepływem przez korek wynosi zwykle od 45 do 90 minut, choć w przypadku niskich temperatur pracy wymagane są dłuższe czasy. Do utleniania pod niskim ciśnieniem wymagany jest katalizator (np. Fe(II)).

Zob. również dokument BREF dotyczący CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Osiągnięte korzyści dla środowiska obejmują zmniejszenie emisji związków lotnych do powietrza oraz redukcję emisji zapachów.

Siarczki zostaną przetworzone na tiosiarczany, siarczyny i/lub siarczany. Może to wyeliminować bezpośredni problem emisji zapachów do powietrza, ale nadal istnieje możliwość tworzenia się siarczków, a prawdopodobieństwo tego będzie zależało od sposobu postępowania ze ściekami i funkcjonowania oczyszczalni, która wchodzi w zakres dokumentu BREF dotyczącego CWW. Potencjalna konwersja tylko siarczków na siarczyny niekoniecznie pozwala uniknąć problemów z działaniem każdej biologicznej oczyszczalni ścieków.

Oprócz ChZT, TOC może być również zmniejszony, w tym obciążenie organiczne przez fenole i oleje. Mogłoby to również pomóc w ograniczeniu możliwości negatywnego wpływu odbioru tych ścieków na wydajność każdej biologicznej oczyszczalni ścieków znajdującej się za nimi.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Schemat eksploatacji instalacji do utleniania mokrego powietrza będzie miał znaczący wpływ na wydajność. Zwiększenie temperatury roboczej, czasu retencji lub częściowego ciśnienia tlenu zwiększy udział siarczków w przeliczeniu na siarczany (i odpowiednio zmniejszy udział siarczków w przeliczeniu na tiosiarczany i siarczyny), a także zwiększy redukcję ChZT, która jest osiągnięta.

Efekty między ośrodkami

Pojawi się zapotrzebowanie na energię do pompowania, ogrzewania i zwiększania ciśnienia. Utlenianie jest jednak egzotermiczne i odbywa się pod ciśnieniem, dlatego też powinien być możliwy wysoki stopień odzysku ciepła, a w pewnych okolicznościach proces ten może być autotermiczny.

Dekompresja uzdatnionego płynu może uwolnić niektóre lotne związki organiczne do powietrza, które mogą zostać zniszczone przez spalanie, co wymaga dalszego zużycia energii (paliwa).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Przy pracy w wyższej temperaturze, tworzenie się wodorosiarczanów przy braku wystarczającej ilości pozostałości żrących może spowodować korozję kwasową. Materiały, z których wykonany jest zakład, muszą być odpowiednie.

Aspekty ekonomiczne

Instalacje niskotemperaturowe (a więc i niskociśnieniowe) nie muszą być budowane, aby wytrzymać tak wysokie ciśnienia, więc ich koszty kapitałowe mogą być niższe. Jednak konieczność zapewnienia większych przepływów powietrza w celu utrzymania efektywnego transferu masy oznacza, że koszty ich eksploatacji mogą być znacznie wyższe.

Sily napędowe do wdrożenia

- Ochrona pracowników poprzez zmniejszenie ryzyka narażenia na działanie siarkowodoru.
- Poprawa operacyjności i solidności działania każdej biologicznej oczyszczalni ścieków.

Przykładowe zakłady

Technika ta jest zgłaszana jako stosowana przez 11 zakładów udzielających odpowiedzi na kwestionariusz.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

3.4.2.3.5 Stosowanie surowców o niskiej zawartości siarki we wsadzie do krakowania**Opis**

Stosowanie surowców o niskiej zawartości siarki lub odsiarczonych.

Opis techniczny

Ilość siarczków odprowadzanych do oczyszczalni ścieków ze zużytej płuczki żrącej pochodzącej z usuwania kwaśnych gazów z krakowanych gazów jest redukowana poprzez kontrolę zawartości siarki w surowcu. Średnia ilość siarki w surowcu waha się od 0,004 % wag. we wsadzie gazowym do 0,042 % wag. w ciężkiej benzynie, jak podano w tabeli 3.2.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszenie ilości siarczków odprowadzanych do oczyszczalni ścieków

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

W sekcji 3.3.1.3 podano całkowitą ilość siarki usuniętej przez płukanie żrące pomiędzy 4 t/rok a 1 175 t/rok, a całkowitą ilość usuniętą przez płukanie aminowe pomiędzy 134 t/rok a 988 t/rok.

Efekty między ośrodkami

Brak.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Możliwość zastosowania może być ograniczona przez potrzebę domieszkowania siarkowego w celu ograniczenia gromadzenia się koksu. Jeśli surowiec nie zawiera wystarczającej ilości związków siarki - najlepiej około 400 ppm (0,04 % wag.) zawartości siarki - może być konieczne ich dodanie, aby zminimalizować gromadzenie się koksu.

Więcej szczegółów w sekcji 3.4.1.5.1.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty związane z wydatkami na zużyte płyny do scrubbingu.

Siły napędowe do wdrożenia

Zmniejszona objętość płynu do scrubbingu wysyłanego do dalszej obróbki.

Przykładowe zakłady

Zakłady zgłosiły, że monitorują zawartość siarki w surowcach.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

3.4.3 Techniki zmniejszania zużycia surowców

Poza odzyskiem węglowodorów z wody gaszącej i kondensatu (patrz sekcja 3.4.2.1.1), zidentyfikowano następujące techniki mające na celu zmniejszenie zużycia surowców.

3.4.3.1 Optymalizacja procesów

Opis

Optymalizacja procesów.

Opis techniczny

Technika ta polega na określeniu optymalnych warunków pracy (np. temperatura, czas przebywania, dodawanie pary wodnej) w celu uzyskania pożądanej mieszanki produktów ze wsadu surowca.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Efektywne wykorzystanie surowców i energii.
- Efektywne wykorzystanie surowców i energii ograniczy emisje do wszystkich mediów środowiskowych.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Zarządzanie procesem w krakingu parowym zależy również od rodzaju materiału wsadowego i pożądanego spektrum produktów. Ogólnie rzecz biorąc, etylen jest najbardziej preferowanym produktem, a maksymalizacja wydajności etylenu jest główną siłą napędową optymalizacji warunków procesu w piecach do krakingu [28, Ren i wsp. 2008].

Efekty między ośrodkami

Brak.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Niektóre z głównych warunków procesu to konfiguracja pieca, konstrukcja cewki, temperatura (i profil temperaturowy), długość pracy i czas przebywania. Kluczowym parametrem jest ciężar lub ciężar krakingu. Jest on definiowany jako stosunek propylenu do etylenu (a czasami stosunek metanu do propylenu) dla surowców płynnych oraz stosunek przeliczeniowy dla surowców gazowych [70, Zimmermann i wsp. 2009]. Złożoność powiązań między tymi parametrami utrudnia zapewnienie uniwersalnego rozwiązania w zakresie optymalizacji krakingu.

Ze względu na szczególne warunki wymienione powyżej, techniki służące poprawie wydajności i redukcji emisji oraz zapotrzebowania na surowce mogą mieć ograniczenia w zakresie możliwości zastosowania. Istnieją jednak przypadki szczególnych rozwiązań w zakresie optymalizacji wydajności, które są opracowywane i wdrażane (krakowanie katalityczne, hydropiroliza, piroliza katalityczna itp.) [74, Ren 2004].

Aspekty ekonomiczne

Koszty i dostępność paliw i surowców różnią się znacznie w zależności od zakładu i lokalizacji geograficznej. Dostępność dostawców lub klientów w zakresie surowców lub produktów ubocznych może mieć wpływ na wybór projektowy zakładów produkujących olefiny [68, Ren i wsp. 2006].

Sily napędowe do wdrożenia

Ekonomiczne: Wydajność jest zmaksymalizowana, a koszty zminimalizowane.

Przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady.

Literatura źródłowa

[75, Shore i wsp. 1977], [68, Ren i wsp. 2006].

3.4.3.2 Odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie wodoru

Opis

Odzyskiwanie wodoru z frakcji metanu/wodoru (który w przeciwnym razie byłby wykorzystywany jako paliwo) do wykorzystania jako wsad do reakcji uwodornienia.

Opis techniczny

Część wodoru, który jest stale produkowany w krakingu parowym, jest oddzielana i oczyszczana do wykorzystania w reaktorach uwodornienia w obrębie krakingu parowego i innych zakładach produkcyjnych (np. w zakładach produkcji związków aromatycznych). Oddzielenie wodoru może nastąpić poprzez separację kriogeniczną w układzie chłodzenia krakingu parowego, po której następuje absorpcja wahań ciśnienia (PSA).

Należy zadbać o to, aby wynikające z tego zmiany w składzie paliwa nie miały negatywnego wpływu na kontrolę temperatury pieca do krakowania.

W przypadku, gdy rozdzielanie wodoru nie ma zastosowania (zob. poniżej), wodór może zostać przekształcony w metan poprzez metanizację (w drodze katalizowanej reakcji z CO).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Osiągnięte korzyści dla środowiska naturalnego obejmują zmniejszenie zużycia wodoru oraz redukcję potencjalnych emisji NO_x, które są związane ze stosowaniem wodoru jako paliwa.

Odzyskiwanie wodoru prowadzi do spalania gazu opałowego o niskiej zawartości wodoru (H₂) w piecu do krakingu. To z kolei może prowadzić do zmniejszenia emisji NO_x z pieca do krakingu ze względu na unikanie podwyższonych szczytowych temperatur płomienia, które mogą wynikać z obecności wodoru (H₂) w gazie opałowym w niektórych warunkach spalania.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii na oddzielanie i oczyszczanie wodoru.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zastosowanie może być ograniczone, gdy zapotrzebowanie na energię do odzysku jest nadmierne ze względu na niską zawartość wodoru lub gdy nie ma zapotrzebowania na wodór.

Aspekty ekonomiczne

Wodór jest użytecznym surowcem chemicznym; jego wartość dla podmiotu gospodarczego może przewyższać koszt innych dostaw, nawet jeśli obejmuje koszt oddzielenia.

Z drugiej strony, gaz paliwowy (w tym jego zawartość wodoru) jest dostępny jako produkt uboczny i może być wykorzystywany do wypierania gazu ziemnego (lub innych paliw), które muszą być zakupione. Dlatego też inwestycje w dodatkowe techniki zapobiegania i/lub ograniczania emisji NO_x mogą być bardziej ekonomiczne niż oddzielanie wodoru od gazu paliwowego.

Siły napędowe do wdrożenia

Czynniki ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Używane w wielu piecach krakingowych w UE - patrz Tabela 3.9.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

3.4.4 Techniki zmniejszania zużycia energii

3.4.4.1 Integracja cieplna

Opis

Grupa technik mających na celu maksymalne wykorzystanie nadmiaru ciepła z procesu lub procesów w innych częściach procesu lub procesów, w których wymagane jest wprowadzenie ciepła. Zmniejsza to straty energii

poprzez maksymalizację odzysku w celu korzystnego wykorzystania, zarówno w ramach procesu krakingu parowego, jak i poza nim.

Opis techniczny

Integracja ciepła lub energii niekoniecznie odnosi się do zmniejszenia zużycia energii przez poszczególne działania składowe, ponieważ chodzi przede wszystkim o zminimalizowanie ilości energii marnowanej przez cały proces.

Może to zatem przyczynić się do zmniejszenia ogólnego zużycia energii w tym procesie.

W ramach krakingu parowego, integracja ciepła (energii) może być osiągnięta na wiele sposobów:

- wytwarzanie i/lub przegrzewanie pary w strefie konwekcyjnej pieca do krakowania i/lub podczas pośredniego chłodzenia gazów powstających w wyniku krakowania;
- wstępne podgrzanie powietrza spalania w piecu do krakowania w strefie konwekcji pieca i/lub poprzez wymianę ciepła z gazami spalinowymi przed ich emisją do powietrza;
- podgrzewając surowce;
- recykling gorącego kondensatu i/lub gorącej, bezpośredniej wody chłodzącej (do tłumienia) do wytwarzania pary;
- unowocześnienie pary odpadowej, np. poprzez zastosowanie rekompresji pary, do stanu, który umożliwiłby jej korzystne ponowne wykorzystanie;
- spalanie strumieni produktów ubocznych, które w przeciwnym razie zostałyby usunięte;
- integracja turbiny parowej; (wykorzystanie ciepła odpadowego z turbiny gazowej, jeśli jest obecna na miejscu).

Często występują złożone interakcje w sprężaniu/chłodzeniu/frakcjonowaniu elementów chemicznych procesów produkcyjnych i należy to uwzględnić w celu osiągnięcia efektywnej integracji cieplnej.

Integracja cieplna może obejmować działania inne niż te bezpośrednio związane z krakowaniem parowym.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Może to zwiększyć efektywność wykorzystania energii przez proces, choć może nie być tak, gdy korzyści płyną z innych procesów. Co więcej, nie musi on minimalizować zużycia energii, ponieważ jest zaprojektowany przede wszystkim w celu zminimalizowania strat energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Wstępne podgrzanie powietrza do spalania może zwiększyć potencjał powstawania NO_x.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Niektóre z opisanych powyżej technik mogą być możliwe do wdrożenia tylko w przypadku nowych zakładów i poważnych modernizacji.

Aspekty ekonomiczne

Energia jest jednym z głównych kosztów związanych z krakingiem parowym, a zatem istnieje ekonomiczny imperatyw minimalizacji strat energii w ujęciu ogólnym.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Wszystkie piece krakingowe parowe wykorzystują pewne techniki odzyskiwania energii.

Literatura źródłowa

[77, Manley 1998], [69, Mafi i wsp. 2009], [28, Ren i wsp. 2008], [74, Ren 2004].

3.4.4.2 Lokalizacja palnika**Opis**

Usytuowanie palników w miejscach w obrębie pieca do krakingu, które maksymalizują wymianę ciepła.

Opis techniczny

Obliczenia obliczeniowej dynamiki płynów (CFD) są wykonywane w celu optymalizacji wielkości i rozmieszczenia palników. Palniki powinny być palnikami o niskiej lub bardzo niskiej wartości NO_x.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Bardziej efektywne wykorzystanie energii dzięki posiadaniu palników w optymalnej lokalizacji.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Brak.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Doposażenie istniejącego pieca w inny układ palników może być niewykonalne, dlatego też może być ono wykonalne tylko w przypadku wymiany pieca.

Aspekty ekonomiczne

Doposażenie istniejącego pieca w inny układ palników byłoby kosztowne (jeśli to możliwe).

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

3.4.4.3 Konfiguracja kolumny frakcjonującej

Opis

Zastosowanie konfiguracji z przednim odetanizatorem lub depropanizatorem.

Opis techniczny

Wyposażenie w deetanizator czołowy lub depropanizator czołowy zamiast demetanizatora czołowego; lub wyposażenie w depropanizator czołowy zamiast odetanizatora czołowego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Na zapotrzebowanie na energię sekcji frakcjonowania duży wpływ ma temperatura początkowa wymagana na początku procesu frakcjonowania, w której znajduje się cały przepływ gazu krakowanego. Zastosowanie odetanizatora czołowego lub depropanizatora może zapewnić wyższą temperaturę rozruchu, a tym samym niższe całkowite zużycie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie są znane żadne znaczące efekty między ośrodkami.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Dostępnych jest kilka modyfikacji trzech podstawowych układów. Inne kryteria projektowe, które mogą być istotne, obejmują operatywność, strategię uwodorniania, długość okresu eksploatacji i zachowanie się zanieczyszczeń. Istniejący piec krakingowy nie może zmienić swojego pierwotnego układu frakcjonowania.

Aspekty ekonomiczne

Ponieważ do wdrożenia tej techniki w istniejącym krakingu wymagana byłaby znaczna przebudowa, technika ta ma zastosowanie jedynie w przypadku nowych parowych pieców krakingowych.

Siły napędowe do wdrożenia

Oszczędność energii i ekonomia.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[70, Zimmermann i wsp. 2009]

3.4.4.4 Bardziej wydajne kolumny frakcjonowania

Opis

Zapewnienie kolumn frakcjonujących o wysokiej wydajności separacji.

Opis techniczny

Skuteczność rozdzielania kolumny frakcjonującej może być zwiększona przez szereg czynników, w tym liczbę płyt lub wysokość zorganizowanego (lub przypadkowego) opakowania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Kolumny o większej zdolności separacji wymagają niższego współczynnika refluksu. Technika ta może zatem zmniejszyć zużycie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Wysokość słupa będzie ograniczona względami fizykochemicznymi, w tym dostępnymi fundamentami. Wyższe upakowanie lub większa ilość płyt powoduje większy spadek ciśnienia i wyższą temperaturę dna. Temperatura może być ograniczona z powodu zanieczyszczenia. Spadek ciśnienia i wyższa temperatura dna może spowodować większe zapotrzebowanie na energię.

Ponieważ do wdrożenia tej techniki w istniejącym krakingu wymagana byłaby znaczna przebudowa, technika ta ma zastosowanie jedynie w przypadku nowych parowych jednostek krakingowych.

Aspekty ekonomiczne

Korzyści ekonomiczne wynikają z produktów frakcjonowania o wyższej czystości oraz z oszczędności energii.

Sily napędowe do wdrożenia

Korzyści ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[69, Mafi i wsp. 2009].

3.4.5 Techniki zmniejszania zużycia wody

Podstawowym sposobem minimalizacji zużycia wody przy wytwarzaniu pary jest ponowne użycie kondensatu. W specyficznym kontekście krakingu parowego, większość pary rozcieńczającej jest kondensowana przed sprężaniem gazów powstających w wyniku krakingu (podczas etapu gaszenia wodą w bezpośrednim kontakcie lub pośredniego chłodzenia). Nadmiar wody gaśniczej lub, w zależności od przypadku, skondensowanej pary rozcieńczającej zwykle stanowi znaczną część kondensatu z recyklingu.

Ponowne wykorzystanie tych strumieni wodnych opisano w sekcji 3.4.2.1.1.

Oczywiście, kondensat, który mógłby zostać użyty, nie może być ograniczony tylko do tego z operacji krakingu parowego, ponieważ na miejscu mogą znajdować się inne czynności, które generują kondensat, który również mógłby zostać użyty.

3.5 Nowo powstające techniki

Nie znaleziono żadnych nowych technik na skalę przemysłową w zakresie produkcji dolnych olefin przez krakowanie parowe. Jeśli chodzi o inne szlaki technologiczne (nie wymienione w sekcji 4.2), poniżej opisano pokrótce kilka interesujących przykładów.

3.5.1 Metateza olefin

Opis

Alternatywną drogą do uzyskania propenu jest zastosowanie reakcji metatezy do przekształcenia mieszaniny etenu i 2-butenu w propen.

Opracowany komercyjnie

Proces triolefinowy Phillipsa, wykorzystujący niejednorodny układ katalityczny, został pierwotnie opracowany przez amerykańską spółkę Phillips Petroleum Co. i funkcjonował w latach 1966-1972 do konwersji propenu na eten i buten, ze względu na mniejsze zapotrzebowanie na propen w tym czasie. Według doniesień OMV uruchomił zakład w Niemczech.

Poziom ochrony środowiska

Nie podano informacji.

Oszczędność kosztów w porównaniu z istniejącymi BAT

- Przeliczanie butanu wynosi powyżej 60 % na jedno przejście.
- Selektywność dla propenu wynosi > 90 %.

Szansa na uzyskanie statusu BAT w przyszłości

Technika ta może być stosowana tylko do produkcji propylenu, nie jest więc technologią zastępczą dla parowych pieców krakingowych.

Kiedy może stać się dostępny na rynku

W fabryce olefin Sinopec w Tianjin (Chiny) wykorzystuje się jednostkę półwyrobową wykorzystującą proces OCT (technologia przetwarzania olefin) do metatezy butenu w celu wytworzenia 3-heksenu, który następnie jest izomeryzowany na 1-heksen (komonomer stosowany w produkcji polietylenu).

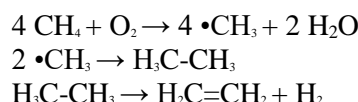
Bibliografia

[[199, Nickel 2010](#)], [[200, CBI 2014](#)]

3.5.2 Produkcja etenu poprzez utleniające sprzężenie metanu, po którym następuje odwodornienie

Opis

Produkcja etanu poprzez katalizowane częściowe utlenianie metanu z tlenem, a następnie katalizowane odwodornienie etanu do etenu:



Metan jest oddzielany od gazu ziemnego i oczyszczany. Tlen jest oddzielony od powietrza kriogenicznie. Stosowane katalizatory to głównie tlenki zasad, ziem alkalicznych i innych metali ziem rzadkich. Wodór i para wodna są czasami dodawane w celu zmniejszenia koksowania na katalizatorach. Po jednym przejściu zużywa się ok. 80 % masy całkowitej wsadu tlenowej. Wydajność etylenu w przeliczeniu na masę metanu wynosi około 30 %.

Opracowany komercyjnie

Nr

Poziom ochrony środowiska

Jeszcze nie ustalone.

Oszczędność kosztów w porównaniu z istniejącymi BAT

Jeszcze nie opracowany komercyjnie.

Szansa na uzyskanie statusu BAT w przyszłości

Niskie z powodu:

- niskiej wydajności:
 - istnieje kompromis pomiędzy konwersją metanu a selektywnością do etylenu;
 - poniżej 600 °C tempo reakcji jest powolne, ale powyżej 600 °C dominują niepożądane utlenienia;
- separacja:
 - stosunkowo wysokie zużycie energii w procesie separacji i recyklingu;
- katalizatory:
 - dodatkowy tlen i wodór są potrzebne do redukcji koksowania na katalizatorach;
 - wysokie temperatury 750-1 000 °C wymagają katalizatorów o wysokiej stabilności termicznej;
- inne sprawy:
 - możliwy wybuch z powodu mieszaniny tlenu i węglowodorów;
 - Emisje CO i CO₂ , węglowodorów aromatycznych, kwaśnych gazów i kwasów organicznych.

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Nie podano informacji.

Bibliografia

[28, Ren i wsp. 2008], [172, Guo i wsp. 2014].

4 ZWIĄZKI AROMATYCZNE

4.1 Informacje Ogólne

Zakłady produkujące związki aromatyczne wytwarzają szereg pośrednich substancji chemicznych, takich jak benzen, toluen, orto- i para-ksylen (powszechnie znane jako związki aromatyczne BTX) oraz cykloheksan. Zakłady związków aromatycznych mogą mieć wiele różnych złożonych konfiguracji. Działają one na rynku niższego szczebla niż rafinerie oraz na rynku wyższego szczebla niż inne zakłady wytwarzające VOC. Większość zakładów aromatycznych jest budowana geograficznie w pobliżu lub wewnątrz rafinerii. Zakłady związków aromatycznych mogą być również umieszczone obok parowych pieców krakingowych.

Benzen (C_6H_6) jest ważną substancją chemiczną, ponieważ jest wykorzystywany jako surowiec do produkcji szerokiej gamy innych produktów chemicznych. Około połowa produkcji benzenu jest wykorzystywana do produkcji monomeru styrenu poprzez produkcję etylobenzenu (zob. rozdział 5). Inne zastosowania benzenu obejmują produkcję aniliny (która jest wykorzystywana do produkcji MDI, zob. rozdział 10) i izopropylbenzenu (kumenu) (który jest wykorzystywany do współprodukcji fenolu i acetonu, zob. rozdział 8).

Toluen ($C_6H_5-CH_3$) jest wykorzystywany jako surowiec do produkcji benzenu i ksylenu. Kolejnym ważnym zastosowaniem jest produkcja diizocyjanianu toluenu (TDI) (zob. rozdział 10).

Ksylen ($C_6H_4(CH_3)_2$) produkowany z zakładów aromatycznych może występować w trzech formach izomerów: para-ksylenu, orto-ksylenu i meta-ksylenu. Większość producentów koncentruje się na paraksylenie, który jest ważnym surowcem do produkcji politereftalanu etylenu (PET), wykorzystywanym do produkcji butelek plastikowych.

Cykloheksan (C_6H_{12}) jest również produkowany z benzenu i chociaż nie jest substancją aromatyczną, jego produkcja jest opisana w tym rozdziale, ponieważ proces ten jest ściśle zintegrowany z zakładem związków aromatycznych.

W procesach aromatycznych wykorzystuje się trzy główne surowce: reformaty rafineryjne, benzynę do pirolizy krakingu parowego (benzyna do pirolizy) i benzen z przetwarzania smoły węglowej. Należy zauważyć, że BTX produkowany jako produkt uboczny koksowania w produkcji żelaza i stali jest objęty dokumentem BREF IS [189, COM 2013]. Kompleksy aromatyczne są projektowane i budowane z różnymi układami zakładów w zależności od zastosowanych surowców i mieszanki produktów końcowych.

Europejski przemysł aromatyczny jest bardzo dużym przedsiębiorstwem. Rynek jest złożony, ponieważ dotyczy sześciu głównych produktów, które są wytwarzane w różnych procesach z różnych surowców. W 2013 r. zdolności produkcyjne węglowodorów aromatycznych w UE-15 oraz w Norwegii i Turcji wynosiły 16,3 mln ton, co stanowiło 14 % światowych zdolności produkcyjnych (118 mln ton). W tym 10,07 mln ton benzenu, 2,108 mln ton toluenu, 2,737 mln ton ksylenu i 1,372 mln ton cykloheksanu [128, Petrochemicals Europe 2016].

W UE funkcjonuje ponad 35 kompleksów aromatycznych, co pokazuje tabela 4.1 poniżej.

Tabela 4.1: Europejscy producenci związków aromatycznych

Kraj	Miejscowość	Operator	Możliwości (1)		
			Benzen	Toluen	Ksylen
Austria	Schwechat	NI	NI	NI	NI
Belgia	Antwerpia	BASF	NI	NI	NI
Belgia	Geel	BP	60	0	0
Belgia	Antwerpia	Łącznie	240	210	550
Belgia	Zelzaete	VFT	90	0	0
Chorwacja	Rijeka	INA	0	70	0
Chorwacja	Sisak	INA	0	88	0
Finlandia	Porvoo	Borealis	150	0	0
Francja	Lavera	Gexaro	240	0	0
Francja	Carling (2)	Łącznie	325	0	0
Francja	Feyzin	Łącznie	70	40	0
Francja	Gonfreville	Łącznie	274	30	180
Niemcy	Gelsenkirchen	Arsol	410	0	0
Niemcy	Mannheim	BASF	300	0	0
Niemcy	Gelsenkirchen	BP	250	0	0
Niemcy	Lingen	Deutsche BP	75	60	0
Niemcy	Bohlen	Dow	300	0	0
Niemcy	Kolonia	INEOS	280	140	0
Niemcy	Heide	Klesch	120	125	0
Niemcy	Burghausen	OMV	160	0	0
Niemcy	Schwedt	PCK	70	52	NI
Niemcy	Godorf	Shell	510	130	280
Niemcy	Wesseling	Shell	160	100	218
Węgry	Szazhalombatta	MOL	NI	110	NI
Włochy	P. Marghera	Versalis	180	55	0
Włochy	Priolo	Versalis	425	180	130
Włochy	Sarroch	Sarlux	NI	0	345
Holandia	Terneuzen	Dow	915	0	0
Holandia	Rotterdam	ExxonMobil	650	100	NI
Holandia	Geleen	Sabic	350	0	0
Holandia	Moerdijk	Shell	550	240	NI
Polska	Płock	PKN Orlen	0	180	0
Portugalia	Porto	Galp Energia	57	154	265 o-ksylen 55 p-ksylen 135
Rumunia	Bukareszt	OMV	NI	NI	NI
Słowacja	Bratysława	Slovnaft	0	86	0
Hiszpania	Algeciras	CEPSA	245	200	NI
Hiszpania	Huelva	CEPSA	400	0	0
Hiszpania	Puertollano	Repsol	125	0	0
Hiszpania	Tarragona	Repsol	NI	NI	NI
Wielka Brytania	Immingham	ConocoPhilips	200	0	0
Wielka Brytania	Stanlow	Essar Energy	240	80	0
Wielka Brytania	Grangemouth	INEOS	295	0	0
Wielka Brytania	North Tees	Sabic	510	330	0

(1) Brak danych dotyczących produkcji cykloheksanu.

(2) Do zamknięcia w najbliższej przyszłości.

Uwaga: NI: Nie podano informacji.

Połączeni z BREF dotyczącym rafinerii

Większość zakładów produkujących węglowodory aromatyczne jest budowana geograficznie w pobliżu lub wewnątrz rafinerii, choć często mogą one wytwarzać produkty należące do innego sektora działalności (tj. chemikalia zamiast paliw). Mogą one dzielić większość systemów ochrony środowiska z rafinerią i innymi mediami, takimi jak gaz opałowy. W wielu przypadkach działają one na podstawie zezwolenia rafinerii i nie ma żadnych procedur pobierania próbek (lub punktów poboru próbek) pomiędzy tymi jednostkami a kolektorem odpowietrzającym rafinerii lub zbiorczym strumieniem ścieków. W wielu przypadkach brak jest danych (dotyczących przepływu lub składu) dotyczących emisji, aby zdezagregować wkład zakładów produkcji węglowodorów aromatycznych (niniejszy dokument) i rafinerii (objętych dokumentem BREF REF [188, COM 2015]) jako całości. Dokument REF BREF nie zajmuje się konkretnie zanieczyszczeniami pochodzącymi z zakładów produkujących związki aromatyczne, które są wysyłane do systemów redukcji emisji w rafineriach.

Kluczowe kwestie środowiskowe

Kluczowe kwestie środowiskowe w odniesieniu do produkcji węglowodorów aromatycznych są następujące:

- Główne emisje substancji aromatycznych do atmosfery są związane z procesami spalania w celu dostarczenia energii (NO_x , SO_x , pył, itp.). Niektóre stare instalacje mogą nadal mieć pewne bezpośrednie emisje do atmosfery lub spaliny. Istotne są również emisje ulotne i pochodzące ze składowania VOC (np. benzenu). Istnieje zainteresowanie odzyskiwaniem materiałów, ponieważ niektóre strumienie mają nie tylko wartość opałową, ale również zawierają cenne materiały, takie jak wodór.
- Do wody odprowadzane są liczne ścieki z różnych sekcji procesu. Najważniejszymi zanieczyszczeniami, ze względu na ich ilość, są węglowodory, ale niektóre rozpuszczalniki stosowane w procesach ekstrakcji (np. sulfolan i sulfotlenek dimetylu) są również ważne ze względu na ich toksyczność.
- Generowane są pozostałości i odpady, takie jak zużyte katalizatory, zużyta glina i pozostałości regeneracji rozpuszczalników.

4.2 Stosowane procesy i techniki

Poniższe opisy stosowanych procesów i technik opierają się w dużej mierze na wkładzie ze strony przemysłu [129, CEFIC 2015].

4.2.1 Możliwości przetwarzania w kompleksach aromatycznych

Zakłady Aromatics mogą mieć bardzo różne konfiguracje, w zależności od pożądanego portfolio produktów, jakości i ilości dostępnych surowców, wyboru technologii, wykorzystania produktów i synergii integracji zakładu. Dlatego nie istnieje coś takiego jak typowy zakład związków aromatycznych.

Kluczową cechą zakładów aromatycznych jest jednak to, że głównymi produktami są zazwyczaj benzen i/lub paraksylen. Surowiec wykorzystywany do produkcji tych produktów pochodzi głównie z krakingu parowego i/lub rafineryjnych reformerów katalitycznych benzyny ciężkiej. Benzyna do pirolizy z parowych pieców krakingowych stanowi około 28 % całkowitej wsadu dla zakładów aromatycznych. Reformat/benzyna surowa z reformerów katalitycznych stanowi około 68 % wsadu dla zakładów aromatycznych. Koks stanowi 3 % całkowitej wsadu dla zakładów aromatycznych. C3-C5 jest znikomym udziałem w światowym rynku substancji aromatycznych. Niniejszy rozdział nie obejmuje półproduktów koksowniczych ani półproduktów C3-C5.

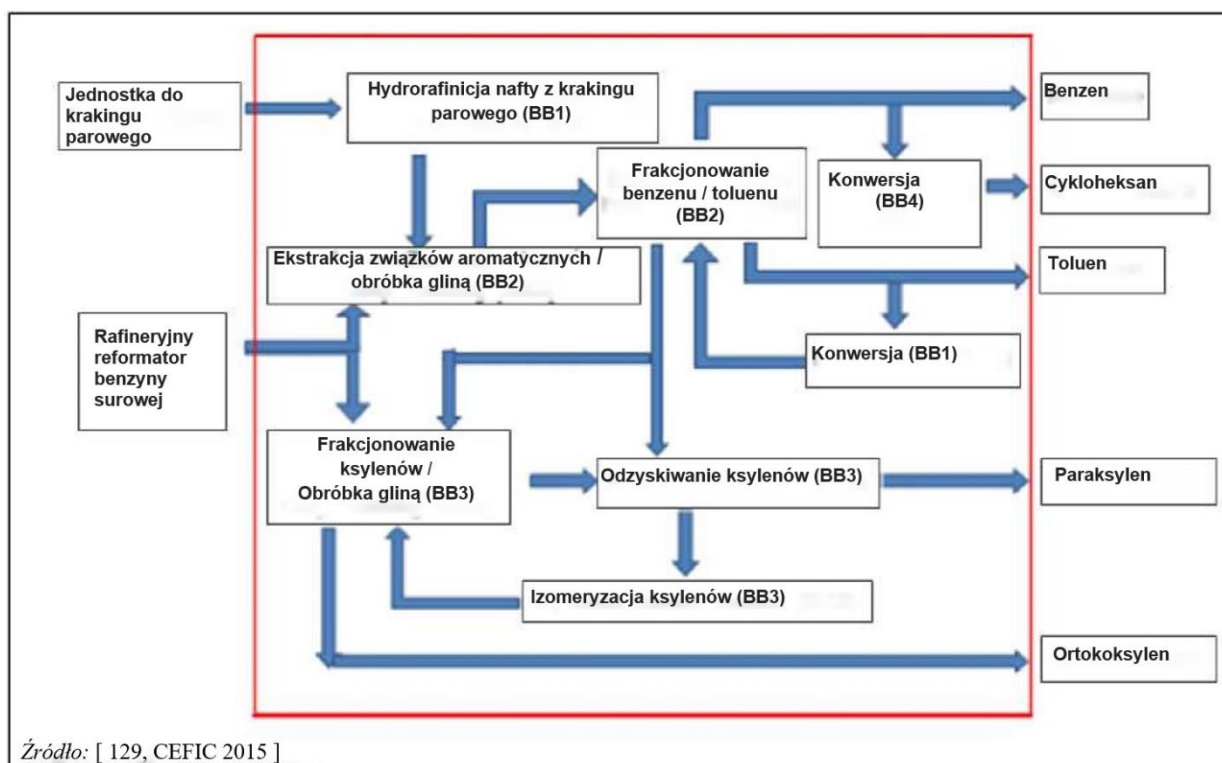
Proces aromatyczny składa się z trzech podstawowych etapów:

- obróbka lub konwersja surowców (uwodornienie benzyny do pirolizy);
- etapy frakcjonowania i oczyszczania w celu oddzielenia czystych produktów;
- etapy przekształcania mniej wartościowych produktów w produkty o wyższej marży.

Jednostki procesowe (lub bloki budowlane - BB), które są najbardziej powszechne i istotne dla Europejskie zakłady aromatyczne są:

- BB1: Hydrofinacja nafty krakowanej parą;
- BB2: ekstrakcja aromatyczna i obróbka gliny; frakcjonowanie benzenu/toluenu;
- BB3: frakcjonowanie ksylenów i obróbka gliny; odzysk para-ksylenu; izomeryzacja ksylenu;
- BB4: inne procesy konwersji.

Typową konfigurację tych procesorów pokazano na poniższej Rycinie. Jednostki przetwarzające zostały opisane bardziej szczegółowo w sekcji 4.2.2.



Rycina 4.1: Konfiguracja typowych jednostek przetwarzania związków aromatycznych

Kompleksy aromatyczne składają się z szeregu podstawowych operacji jednostkowych, takich jak destylacja, uwodornienie w reaktorach stacjonarnych, ekstrakcja, itp. Każda z tych operacji jednostkowych ma określony rodzaj oddziaływania na środowisko. Oznacza to, że niektóre z emisji (i technik ich redukcji) powtarzają się w kilku pozycjach poniżej. Techniki powszechnie stosowane do tych podstawowych operacji jednostek chemicznych są w większości przypadków rodzajowe i nie są specyficzne w odniesieniu do produkcji związków aromatycznych.

Najczęstsze rodzaje podstawowych operacji i źródeł emisji są następujące:

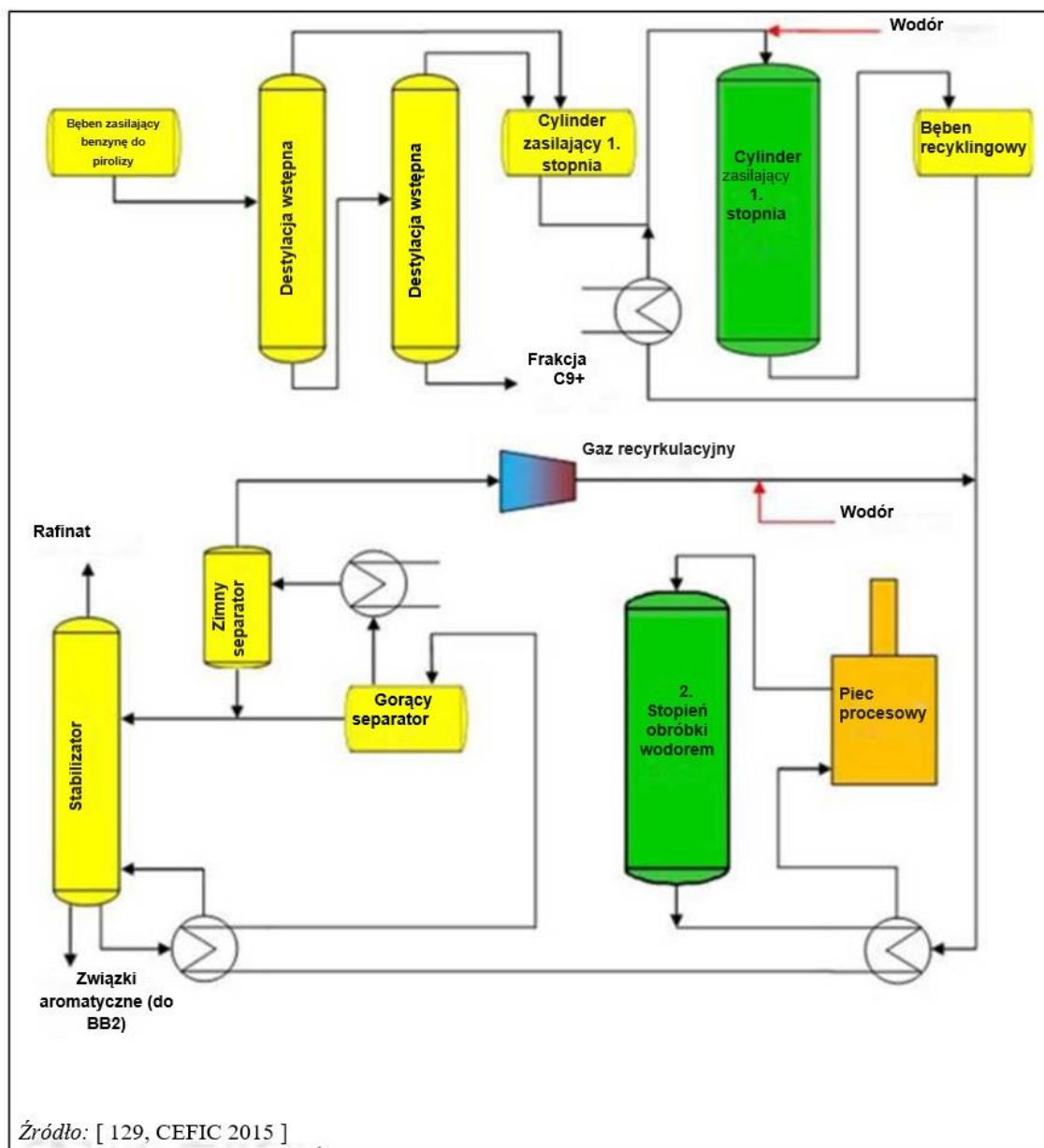
- Destylacja: w przypadku zastosowania próżni może wystąpić ogólny wypływ gazu netto, który będzie obejmował lotne związki organiczne. Zużycie energii jest zazwyczaj wysokie w tych operacjach separacji i zależy od decyzji projektowych i operacyjnych.
- Oczyszczanie gliny: zużyta glina będzie generowana przez większość jednostek.
- Recykling gazu bogatego w H₂: nawet jeśli nadmiar wodoru z reaktorów uwodorniających zostanie poddany recyklingowi, będzie on wymagał strumienia oczyszczającego. Zużycie energii na kompresję.
- Oczyszczanie gazu H₂: PSA zawiera stały granulowany tlenek glinu, sito molekularne i węgiel aktywny, które wymagają okresowej wymiany i powinny być usuwane za pośrednictwem certyfikowanych wykonawców. Istnieją również emisje specyficzne związane z odzyskiwaniem H₂, takie jak zużyty materiał adsorbcyjny. Zużycie energii na kompresję.
- Wstępne podgrzewanie podajników reakcyjnych: kotły lub paleniska są używane jako podgrzewacze podajników reakcyjnych i będą generować emisje związane ze spalaniem (CO, CO₂, NO_x, itp.)
- Procesy regeneracji katalizatorów emitują pył i inne zanieczyszczenia do powietrza, jeśli nie zostaną podjęte żadne środki ostrożności.
- Emisje lotne: większość systemów procesowych pracuje pod ciśnieniem, co prowadzi do emisji z zaworów, kołnierzy, łożysk sprężarek itp.
- Woda płucze strumienie niearomatyczne (rafinowane).
- Zużyty katalizator i pozostałości po regeneracji rozpuszczalnika.

4.2.2 Elementy składowe procesu aromatycznego

4.2.2.1 Hydorafinicja benzyny ciężkiej z krakingu parowego (BB1)

Krakovana parą benzyna ciężka (nazywana także benzyną pirolityczną lub benzyną do pirolizy) składa się z mieszaniny parafin, olefin, diolefin, związków aromatycznych i alkenylowych związków aromatycznych w zakresie od C5 do C10+. Skład wsadu zależy od wsadu i warunków pracy krakera parowego i może się znacznie różnić. Benzyna do pirolizy zawiera dużą ilość związków aromatycznych, w tym benzenu, toluenu i mieszanych ksylenów. Zanim jednak te cenne produkty aromatyczne będą mogły zostać wyekstrahowane, wymagane jest pełne uwodornienie obecnych w nich (di)olefin oraz całkowite usunięcie wszelkich obecnych związków siarki. Aby to osiągnąć, benzyna do pirolizy jest przetwarzana w instalacji hydorafinacji, która zazwyczaj składa się z sekcji wstępnej destylacji, sekcji uwodornienia i sekcji stabilizacji.

Typową konfigurację procesu hydorafinacji benzyny ciężkiej z krakingu parowego przedstawiono na poniższej Rycinie. W dokumencie BREF dotyczącym REF rozważa się inne możliwości przetwarzania wodoru przed zastosowaniem wsadu aromatycznej.



Rycina 4.2: Typowa konfiguracja procesu hydrofiningu benzyny ciężkiej z krakingu parowego

4.2.2.1.1 Sekcja wstępnej destylacji

Wsad benzyny do pirolizy jest wysyłana seryjnie do dwóch kolumn destylacyjnych w celu usunięcia cięższej frakcji C9+, która jest bogata w dicyklopentadien (DCPD). Druga kolumna pracuje w próżni, aby zminimalizować temperaturę dna i w ten sposób uniknąć reakcji polimeryzacji. Zawartość C9+, a w szczególności zawartość DCPD, powinna być utrzymywana na niskim poziomie, ponieważ DCPD (i jego produkt rozkładu cyklopentadienu) będzie również uwodorniony w następnym uwodornieniu, co spowoduje niepotrzebne dodatkowe zużycie wodoru.

Strumienie górne obu kolumn są skondensowane i zebrane razem w bębnie zasilającym reaktor uwodornienia pierwszego stopnia.

4.2.2.1.2 Sekcja uwodornienia

Ciekła benzyna do pirolizy, pozbawiona obecnie składników C9+, jest mieszana z wodorem i przesyłana do reaktora uwodorniającego ze złożem opadowym, który posiada katalizator na bazie palladu lub niklu w celu selektywnego uwodornienia (di)olefin i nienasyconych związków aromatycznych (zwłaszcza styrenu). Ciepło wytworzone w wyniku reakcji uwodornienia egzotermicznego jest odzyskiwane lub rozpraszane, a temperatura reaktora jest kontrolowana przez etap recyklingu produktu w reaktorze za pomocą wymiennika ciepła. Układ reaktora jest zazwyczaj zaprojektowany w taki sposób, aby stosunek ilości przetworzonej wsadu do świeżej wynosił od 2:1 do 3:1. Aktywność katalizatora jest monitorowana poprzez pomiar ilości bromu w reaktorze oraz konwersję styrenu. Produkt z reaktora jest zbierany w bębnie do recyklingu, a następnie częściowo poddawany recyklingowi do reaktora; druga część jest kierowana do reaktora hydrowyafinacji drugiego stopnia.

W wyniku reakcji ubocznych powierzchnia katalizatora stopniowo pokrywa się ciężkimi węglowodorami, zmniejszając tym samym jego aktywność. Podniesienie temperatury na wlocie reaktora (ale w pewnych granicach) zrekompensuje pewne straty w działalności. Katalizator będzie musiał być zregenerowany, jeśli dalszy wzrost temperatury reaktora nie jest możliwy. Regeneracja katalizatora *in situ* odbywa się poprzez utlenianie ciężkich złóż węglowodorów na katalizatorze za pomocą przegrzanej mieszaniny pary wodnej i powietrza. Alternatywnie, zużyty katalizator jest rozładowywany w celu regeneracji *ex situ* poza terenem zakładu.

Wsad do reaktora drugiego stopnia jest mieszany z gazem pochodzącym z recyklingu wodoru, częściowo odparowany na drodze wymiany ciepła ze ściekami z reaktora, a następnie całkowicie odparowany i podniesiony do temperatury wsadu do reaktora hydrowyafinacji drugiego stopnia w fazie parowej. W reaktorze uwodornienia drugiego stopnia wykorzystuje się połączenie dwóch różnych katalizatorów: katalizator niklowo-molibdenowy przekształca wszystkie olefiny w parafiny, natomiast katalizator kobaltowo-molibdenowy przekształca wszystkie związki siarki, głównie siarkowodór (H_2S). Oba katalizatory działają w postaci siarczków metali przy obecności H_2S . W przypadku niewystarczającej ilości związków siarki obecnych w pokarmie naftowym z krakingu parowego można wstrzyknąć niewielką ilość dwusiarczku dimetylu, aby zapewnić, że metale będące katalizatorem pozostaną zasiarcone (każdy nadmiar zostanie ponownie przetworzony do H_2S).

Aktywność katalizatora jest monitorowana poprzez pomiary konwersji olefin reaktora i związków siarki. Reakcje boczne zachodzą również w reaktorze hydrowyafinacji drugiego stopnia, stopniowo pokrywając powierzchnię katalizatora ciężkimi węglowodorami i zmniejszając jego aktywność. Temperatura na wlocie do reaktora może być podwyższona (ale w pewnych granicach), aby zrekompensować pewną utratę aktywności. Jeśli poziomy konwersji są zbyt niskie i wzrost temperatury reaktora nie jest już możliwy, konieczna jest regeneracja lub zastąpienie katalizatorów świeżymi katalizatorami.

Wychodzący z reaktora produkt jest schładzany za pomocą wymiany ciepła wsadu-odpływu i innych form integracji cieplnej i przesyłany do gorącego bębna separatora pary wodnej i cieczy. Para z tego bębna jest dalej chłodzona i przesyłana do zimnego separatora para-ciecz, z którego gaz recyrkulacyjny jest kierowany do sprężarki. Aby uniknąć gromadzenia się lekkich węglowodorów, do systemu gazowego na terenie zakładu utrzymywany jest recyrkulacyjny system oczyszczania gazów odlotowych. Wodór jest dodawany do gazu recyrkulacyjnego w celu uzupełnienia zużycia wodoru w reaktorze.

Reaktory uwodorniania pierwszego i drugiego stopnia funkcjonują razem, osiągając pożądaną jakość produktu hydrowodornianego. Pierwszy stopień uwodornienia może już przekształcić niektóre olefiny w celu zmniejszenia obciążenia drugiego stopnia. I odwrotnie, drugi etap może obsłużyć niektóre diolefiny konwersji, opóźniając regenerację katalizatora pierwszego stopnia.

4.2.2.1.3 Sekcja stabilizacji

W celu usunięcia składników C5- w hydrofiltrowanej benzynie do pirolizy, gorące i zimne strumienie cieczy z separatora są wysyłane do kolumny frakcjonującej depentanizatora. Produkt destylatu C5-skondensowany w układzie górnym tej kolumny ma bardzo małą zawartość benzenu i może być ponownie przetworzony przez parowy piec krakingowy. Para nieskroplona w układzie górnym (wodór, metan, butan i pentan) jest sprężana i przesyłana do układu gazowo-parowego. Strumień dolny z depentanizatora, obecnie wolny od diolefin, związków siarki i składników C5-, może być wykorzystywany jako wsad do procesu ekstrakcji związków aromatycznych.

Istnieje wiele wariantów tego typowego schematu przepływu hydrafinaacji krakowanej benzyny ciężkiej z parą wodną, w tym:

- depentanizacja jest wykonywana w pierwszym etapie (przed hydrofinacją);
- depentanizacja i usuwanie C7+/C9+ odbywa się pomiędzy pierwszym a drugim etapem reaktora uwodornienia;
- w pierwszym i drugim etapie reaktora uwodornienia stosowane są różne układy katalityczne;
- przeprowadza się regenerację *in situ* katalizatora reaktora uwodornienia drugiego stopnia (podobnego do katalizatora reaktora uwodornienia pierwszego stopnia);
- pełne uwodornienie/odsieranie odbywa się przy użyciu tylko jednego zintegrowanego systemu reaktora.

4.2.2.1.4 Regeneracja katalizatora reaktora uwodornienia

Deponowanie koksu jest uważane za najczęstszą przyczynę dezaktywacji w katalizatorach do uwodornienia benzyna do pirolizy.

Koks może być usunięty z katalizatorów poprzez regenerację *in situ* lub *ex situ*. Regeneracja *in situ* może wystąpić, jeśli dostępne są wymagane urządzenia i procedura regeneracji jest prawidłowo przeprowadzona, do niemal całkowitego przywrócenia aktywności katalizatora. Skuteczność regeneracji jest ograniczona w przypadku obecności metalu lub innych trucizn na katalizatorze.

Zasadniczo stosuje się dwie różne procedury regeneracji *in situ*: gaz (np. azot) i usuwanie wodoru przy wyższych niż normalnie temperaturach procesu (łagodna regeneracja) oraz regeneracja parą wodną i powietrzem (pełna regeneracja).

Usuwanie wodoru przy wyższych niż normalnie temperaturach procesu umożliwia usunięcie „miękkiego” koksu (wysoki stosunek H do C), który utworzył się na katalizatorze. Wymagana jest czasowa łagodna regeneracja, ponieważ z czasem koks „miękki” powoli kondensuje się, tworząc koks „twardy”, pozbawiony wodoru, który może być usunięty tylko za pomocą zabiegów wypalania powietrzem. Usuwanie gorącego wodoru przekształca złoża koksu w cieczy węglowodorowe, które mogą być odprowadzane z procesu spalania jako paliwo. Gaz oczyszczający jest wysyłany do systemu paliwowego na miejscu.

W obecności tlenu w typowych warunkach regeneracji parowo-powietrznej organiczna część zużytego katalizatora ulega utlenieniu. Należy zauważyć, że CO₂ jest głównym produktem, nawet jeśli dostępność tlenu jest ograniczona. Gaz odpadowy z oczyszczania gazu oraz z regeneracji parą wodną i powietrzem jest przesyłany do chłodzonego wodą agregatu skraplającego w celu odzyskania węglowodorów i pary. Ze względu na obecność tlenu, kolumna z chłodnicą wodną/kondensatorem jest kierowana do komory paleniskowej pieca regeneracyjnego w celu spalania węglowodorów i śladowych ilości CO, które mogą być jeszcze obecne.

Końcowa regeneracja i schładzanie katalizatora odbywa się za pomocą powietrza, podczas którego kolumna skraplacza jest uwalniana do atmosfery (np. przez komin pieca regeneracyjnego), ponieważ na tym etapie występują jedynie minimalne ilości węglowodorów.

Częstotliwość regeneracji katalizatorów mających na celu usunięcie koksu zależy w dużym stopniu od charakterystyki zasilania, doboru katalizatora i kluczowych kontroli wydajności reaktora (klasyfikacja złoża, prędkości przestrzeni ciecży, temperatury itp.). Tworzenie się koksu może być zminimalizowane poprzez obróbkę wsadu i kontrolę warunków pracy.

W odróżnieniu od pełnej regeneracji na *miejscu*, zużyty katalizator w regeneracji *ex situ* musi zostać rozładowany w celu regeneracji poza miejscem instalacji.

4.2.2.2 Ekstrakcja związków aromatycznych i procesy produkcji benzenu/toluenu (BB2)

Wsad do procesu ekstrakcji związków aromatycznych pochodzi z uwodornionej i odsiarczonej benzyny ciężkiej z krakingu parowego lub benzyny reformowanej katalitycznie. W zależności od stosowanej technologii ekstrakcji aromatycznej, katalitycznie reformowana benzyna ciężka może wymagać dodatkowego etapu hydrotorafinacji w celu usunięcia diolefin/olefin.

Procesy te mają zazwyczaj następujące sekcje:

- Sekcja ekstrakcji aromatycznej: gdy związki aromatyczne (benzen i/lub toluen i/lub ksyleny) obecne w benzynie do pirolizacji lub strumieniach reformatu są oddzielone od obecnych związków niearomatycznych, które gotują się w podobnych temperaturach. Oddzielanie związków aromatycznych odbywa się za pomocą rozpuszczalnika, w oparciu o ekstrakcję cieczerw-cieczerw lub destylację ekstrakcyjną.
- Obróbka gliną: wyekstrahowane substancje aromatyczne z poprzedniej sekcji mogą być dalej przetwarzane w stosunkowo łagodnych temperaturach w złożach gliniastych, gdzie w reakcji z małymi śladami zanieczyszczeń olefinowych powstają ciężkie kotły, które są usuwane z substancji aromatycznych na dole.
- Sekcja destylacji: gdzie różne związki aromatyczne są oddzielone, aby uzyskać zasadniczo czyste produkty o wymaganych specyfikacjach handlowych.

4.2.2.2.1 Ekstrakcja związków aromatycznych i obróbka gliną

Tradycyjna destylacja nie może oddzielić związków aromatycznych od niearomatycznych, ze względu na ich podobną temperaturę wrzenia. Aromaty są zatem odzyskiwane w drodze ekstrakcji ciecz-ciecz lub destylacji ekstrakcyjnej. Istnieją różne komercyjne procesy cieczowo-cieczowe wykorzystujące określone rozpuszczalniki.

Ogólnie rzecz biorąc, w procesach ekstrakcji aromatycznej mogą być stosowane dwa rodzaje rozpuszczalników. Suche rozpuszczalniki, takie jak N-metylo-2-pirolidon (NMP) lub dimetyloformamid (DMF), są stosowane głównie w procesach destylacji ekstrakcyjnej. W przypadku stosowania suchych rozpuszczalników, zarówno strumień produktów aromatycznych, jak i niearomatycznych jest praktycznie suchy, więc zazwyczaj nie powstają żadne odpływy wody procesowej.

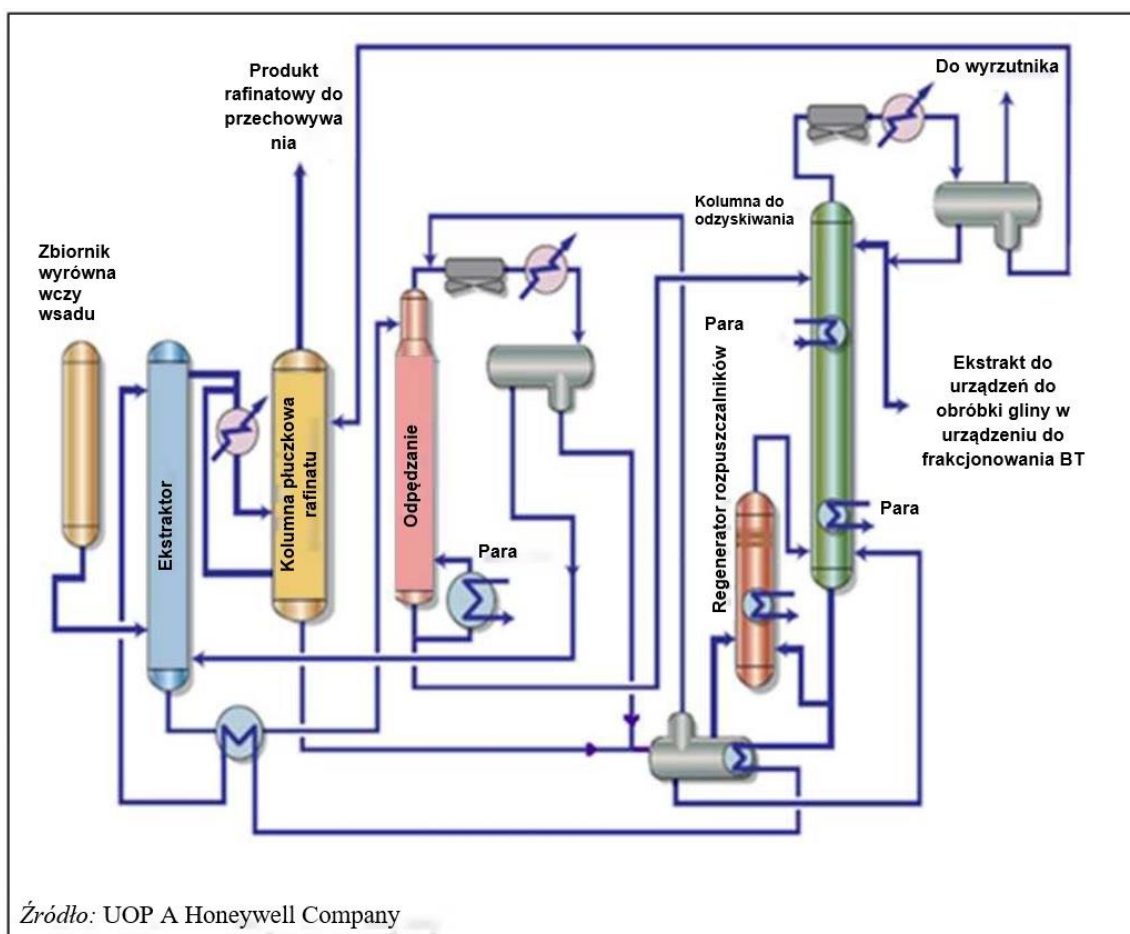
Mokre rozpuszczalniki (mieszanki rozpuszczalnik-woda) są stosowane w procesach ekstrakcji ciecz-ciecz, takich jak w przypadku sulfolanu lub sulfotlenku dimetylu (DMSO), chociaż niektóre mokre rozpuszczalniki mogą być stosowane w procesach destylacji ekstrakcyjnej (sulfolan). W przypadku stosowania mokrych rozpuszczalników, proces ten zakłada oddzielenie faz i/lub etapy suszenia, a część wody może być odprowadzana jako ścieki.

Proces „ekstrakcji sulfolanowej ciecz-ciecz” jest najbardziej rozpowszechniony w przypadku odzyskiwania benzenu, toluenu i mieszanych ksylenów. Wynika to z faktu, że rozpuszczalnik sulfolan (1,1-dwutlenek tetrahydrotiofenu) wykazuje wysoką selektywność i zdolność do ekstrakcji związków aromatycznych. Istnieją również inne komercyjne procesy destylacji ekstrakcyjnej, również z użyciem specyficznych rozpuszczalników. W przypadku gdy odzyskiwany jest tylko benzen i toluen, można pominąć etap ekstrakcji ciecz-ciecz i wystarczająca jest destylacja ekstrakcyjna.

Proces sulfolanowy jest opisany bardziej szczegółowo poniżej:

W typowym procesie ekstrakcji sulfolanowej ciecz-ciecz, wsad wchodzi do ekstraktora i płynie w górę, przeciwnie do strumienia chudego rozpuszczalnika sulfolanowego. Gdy wsad przepływa przez ekstraktor, substancje aromatyczne są selektywnie rozpuszczane w rozpuszczalniku. Z górnej części wyciągu usuwany jest strumień rafinatu, o bardzo niskiej zawartości substancji aromatycznych.

Bogaty rozpuszczalnik, nasycony substancjami aromatycznymi, wychodzi z dna ekstraktora i wchodzi do odpędzacza. Składniki niearomatyczne o wartościach lotnych wyższych niż te, które mają rozpuszczone substancje aromatyczne, są całkowicie oddzielone od bogatego rozpuszczalnika w odpędzaczu i usunięte w górnej części wraz z niewielką ilością substancji aromatycznych. Ten górny strumień jest zwracany do ekstraktora, gdzie lekkie związki niearomatyczne wypierają ciężkie związki niearomatyczne z fazy rozpuszczalnika, pozostawiając dno ekstraktora. Strumień z dna odpędzacza, zasadniczo wolny od zanieczyszczeń niearomatycznych, jest następnie przesyłany do kolumny odzysku, gdzie produkt aromatyczny jest oddzielany od rozpuszczalnika.



Rycina 4.3: Typowy proces ekstrakcji związków aromatycznych sulfolanowych

Kolumna odzysku działa w próżni, aby zminimalizować temperaturę rozpuszczalnika. Chudy rozpuszczalnik z dolnej części kolumny odzysku jest zwracany do ekstraktora. Ekstrakt jest odzyskiwany w górnej części i przekazywany do kolumny destylacyjnych w celu odzyskania poszczególnych produktów aromatycznych. Strumień rafinatu wychodzi z górnej części wyciągu i jest kierowany do kolumny płukania rafinatu. W kolumnie płukania, rafinat jest kontaktowany z wodą w celu usunięcia rozpuszczonego rozpuszczalnika. Bogata w rozpuszczalnik wodę jest odparowywana w urządzeniu do usuwania wody poprzez wymianę ciepła z gorącym, krążącym rozpuszczalnikiem, a następnie używana jako para do usuwania odpadów w kolumnie odzysku. Zakumulowany rozpuszczalnik z dna urządzenia do usuwania wody jest pompowany z powrotem do kolumny odzysku. W ten sposób zarówno obieg rozpuszczalnika, jak i obieg wody są zaprojektowane jako zamknięty obieg wewnętrzny.

Produkt rafinacji wychodzi z górnej części kolumny płukania rafinatu i jest używany do mieszania benzyny, krakingu parowego lub stosowania rozpuszczalników alifatycznych.

W normalnych warunkach pracy rozpuszczalnik sulfolanowy ulega jedynie niewielkiemu rozkładowi. W przypadku przedostania się powietrza do urządzenia może dojść do zwiększonej degradacji rozpuszczalnika. Mały regenerator rozpuszczalników (zazwyczaj parownik, ponownie działający w próżni) jest włączony do projektu urządzenia, aby utrzymać wysoką jakość rozpuszczalnika. Niewielki strumień krążącego rozpuszczalnika jest stale kierowany do tego regeneratora rozpuszczalnika, aby gromadził się i umożliwił usuwanie wszelkich produktów degradacji rozpuszczalnika.

Wyekstrahowany produkt może zawierać śladowe ilości olefin i innych zanieczyszczeń, które mogłyby niekorzystnie wpłynąć na jakość produktu końcowego. Aby wyeliminować te śladowe zanieczyszczenia, ekstrakt przed frakcjonowaniem jest poddawany obróbce gliną w łagodnych warunkach. W pewnym momencie aktywność gliny zostanie wyczerpana i będzie ona wymagała regeneracji lub wymiany. Ekstrakt poddany obróbce gliną jest kierowany do sekcji frakcjonowania, gdzie odzyskuje się benzen, toluen i mieszane ksyleny o wysokiej czystości.

4.2.2.2 Frakcjonowanie benzenu/toluenu

Wytwarzanie produktów aromatycznych po ekstrakcji i usunięciu olefin za pomocą obróbki gliną wymaga zastosowania kilku kolumn destylacyjnych. Konfiguracja tej sekcji frakcjonowania produktu zależy od ekstrahowanych związków aromatycznych. Jeżeli benzen, toluen i mieszane ksyleny są wspólnie ekstrahowane, do uzyskania czystego benzenu i toluenu potrzebne są dwie kolumny frakcjonujące.

Rozmieszczenie tych kolumn destylacyjnych byłoby wówczas zazwyczaj następujące:

Pierwszą kolumną destylacyjną, która przetwarza wyekstrahowane substancje aromatyczne, jest zazwyczaj kolumna benzenowa, oddzielająca benzen jako produkt destylacyjny o czystości od 99,8 % do 99,95 %, aby spełnić wymogi specyfikacji handlowej. Następnie produkt denny zawiera głównie toluen, mieszane ksyleny i inne ciężkie związki. Kolumna jest eksploatowana w taki sposób, że uzyskuje się zarówno specyfikacje toluenu w produkcie benzenowym, jak i specyfikacje benzenu w produkcie toluenowym. Ponowny bojler kolumnowy jest zazwyczaj ogrzewany parą lub poprzez integrację cieplną z innymi kolumnami.

Wyekstrahowane substancje aromatyczne podawane do kolumny benzenowej mogą zawierać rozpuszczoną wodę, szczególnie gdy w procesie ekstrakcji używa się rozpuszczalnika zawierającego wodę (takiego jak sulfolan lub sulfotlenek dimetylu (DMSO)). Aby usunąć wodę, odbieralnik destylatu w górnej części kolumny z benzenem jest wyposażony w butlę wodną, która umożliwia gromadzenie się fazy skroplonej wody i odprowadzanie jej do oczyszczalni ścieków. Woda rozpuszczona w zasilaniu może również zawierać śladowe ilości chlorków i/lub produktów degradacji rozpuszczalnika ekstrakcyjnego, potencjalnie powodując korozję wewnętrzną w sekcji górnej kolumny benzenowej i urządzeniach kondensacyjnych. Ten problem związany z korozją jest zazwyczaj łagodzony poprzez zapobieganie powstawaniu/usuwaniu się jakichkolwiek związków powodujących korozję i/lub poprzez stosowanie dodatków chemicznych.

Produkt denny z kolumny benzenowej jest frakcjonowany w kolumnie toluenowej w celu odzyskania produktu toluenowego jako produktu destylatu, pozostawiając mieszaninę ksylenów i innych ciężkich składników jako produkt denny. Kolumna działa w taki sposób, że uzyskuje się zarówno specyfikacje mieszaniny ksylenów w produkcie toluenowym, jak i specyfikacje toluenu w mieszaninie ksylenów. Ponowny bojler kolumnowy może być ogrzewany parą, poprzez integrację cieplną z innymi kolumnami lub za pomocą grzałki opalanej, aby zapewnić wymagane warunki ponownego gotowania.

Mieszane ksyleny mogą być również odzyskiwane jako produkt handlowy ze strumienia dolnego kolumny toluenowej. W takich przypadkach kolumna toluenowa jest przesyłana do dodatkowej kolumny ksylenowej w celu wytworzenia, zgodnie ze specyfikacją, mieszaniny ksylenów jako produktu destylatu i małego ciężkiego strumienia o dnie, zawierającego głównie cięższe substancje aromatyczne (C9+) i produkty uboczne obróbki gliny (alkilowane substancje aromatyczne i oligomery).

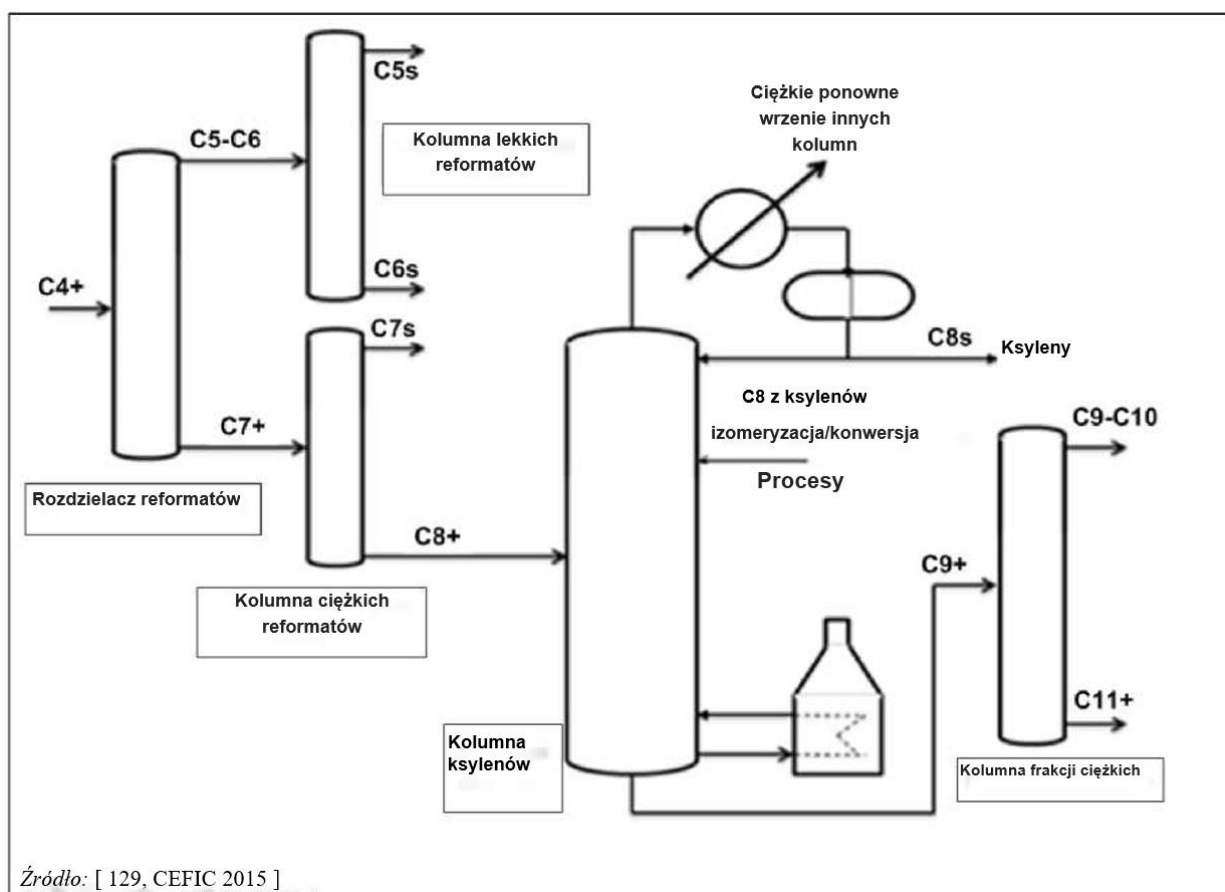
Ten strumień dolny jest zazwyczaj wysyłany do ponownego przetworzenia w rafinerii. W przypadku gdy ekstrahuje się tylko jeden związek aromatyczny, sekcja frakcjonowania może składać się tylko z jednej kolumny lub może nie być w ogóle potrzebna, jeżeli przed ekstrakcją można zapewnić specyfikację tego pojedynczego produktu aromatycznego.

4.2.2.3 Frakcjonowanie ksylenu/obróbka gliny, odzysk ksylenu i izomeryzacja ksylenu

4.2.2.3.1 Frakcjonowanie ksylenów/obróbka gliny

Mieszane ksyleny do produkcji poszczególnych izomerów węglowodorów aromatycznych C8 są produkowane z procesów rafineryjnych (reformowanie katalitycznej benzyny ciężkiej) i/lub z izomeryzacji ksylenów i/lub procesów konwersji węglowodorów aromatycznych (dysproporcja toluenu).

Istnieje kilka systemów frakcjonowania w celu odzyskiwania mieszanych ksylenów z ciekłej frakcji C4+ z reformera benzyny ciężkiej, która zawiera zrównoważone ksyleny, etylobenzen i substancje niearomatyczne. Poniżej opisano i zilustrowano typową konfigurację, w tym potencjalne interfejsy z rafinerią.



Rycina 4.4: Typowe frakcjonowanie ksylenów

- Reformat C4+ jest najpierw oddzielany w kolumnie lekkiego reformatu w celu wytworzenia destylatu C5-C6 i ciężkiego strumienia reformatu (część C7+).
- Strumień C7+ jest następnie oddzielany w kolumnie z ciężkim reformatem w celu wytworzenia strumienia C7, który może być wykorzystywany do mieszania benzyny lub do produkcji toluenu.
- Zarówno lekkie, jak i ciężkie kolumny z reformatu znajdują się zazwyczaj w rafinerii.

- Produkt dennej C8+ z kolumny z ciężkim reformatem rafinerii jest ostatecznie frakcjonowany w kolumnie ksylenej w celu wytworzenia strumienia mieszanego destylatu ksylenej (zwykle powyżej 80 %) i strumienia dennej C9+.
- Kolumna ksylenej znajduje się zazwyczaj w zakładzie związków aromatycznych. Wsady uzupełniające do kolumny ksylenej mogą pochodzić z procesów przemiany chemicznej w zakładzie produkującym mieszanki koncentratów ksylenej (izomeryzacja ksylenej, dysproporcja toluenu).
- Kolumna ksylenej C9+ z dolnym strumieniem może być stosowana do celów mieszania benzyny rafinerijnej z paliwem. Strumień ten może być dalej frakcjonowany w kolumnie ciężkiej zakładów aromatycznych, jeśli istnieje zapotrzebowanie na produkcję części C9-C10 jako współzasilanie dla procesu transalkilacji. Kolumna ksylenej zakładu produkującego węglowodory aromatyczne jest zazwyczaj wyposażona w rekuperator opalany grzałką i pracuje pod podwyższonym ciśnieniem (do 11 barów), co umożliwia zintegrowanie systemu kondensacyjnego (ponowne zagotowanie innych kolumn) przy znacznych oszczędnościach w zużyciu energii.

W zależności od specyfiki zakłady aromatycznej, istnieje kilka odmian tego typowego schematu:

- Jeżeli benzen i toluen są ekstrahowane i odzyskiwane w instalacji do produkcji węglodorów aromatycznych, w kolumnie lekkiego reformatu rafinerijnego powstanie produkt w postaci destylatu C5-C7 (zamiast przesyłania części C7 do basenu benzyny), a kolumna ciężkiego reformatu rafinerijnego może nie istnieć.
- Jeśli benzen, toluen i mieszane ksylenej mają być ekstrahowane i odzyskiwane w zakładzie produkującym związki aromatyczne, rafinerijny rozdzielacz reformatu wytworzy część C6-C8. W tym przypadku przed rozdzielaczem reformatu rafinerijnego może istnieć depentanizator służący do usuwania węglodorów C5, natomiast ciężkie i lekkie kolumny reformatu rafinerijnego mogą nie istnieć.
- W przypadku gdy ortoksylen jest pożądanym produktem z zakładu produkującego związki aromatyczne, kolumna ksylenej może być zaprojektowana tak, aby rozdzielać izomery C8, tworząc produkt destylatu bogaty w metaoksylen, paraoksylen i etylobenzen, pozostawiając ortoksylen i C9+ na dnie. Ponieważ temperatury wrzenia izomerów C8 są bardzo zbliżone, kolumna ksylenej będzie wymagała w tym przypadku znacznej liczby tac. Dodatkowa kolumna przed kolumną ciężką jest również potrzebna do oddzielenia produktu orto-ksylenej od C9+.

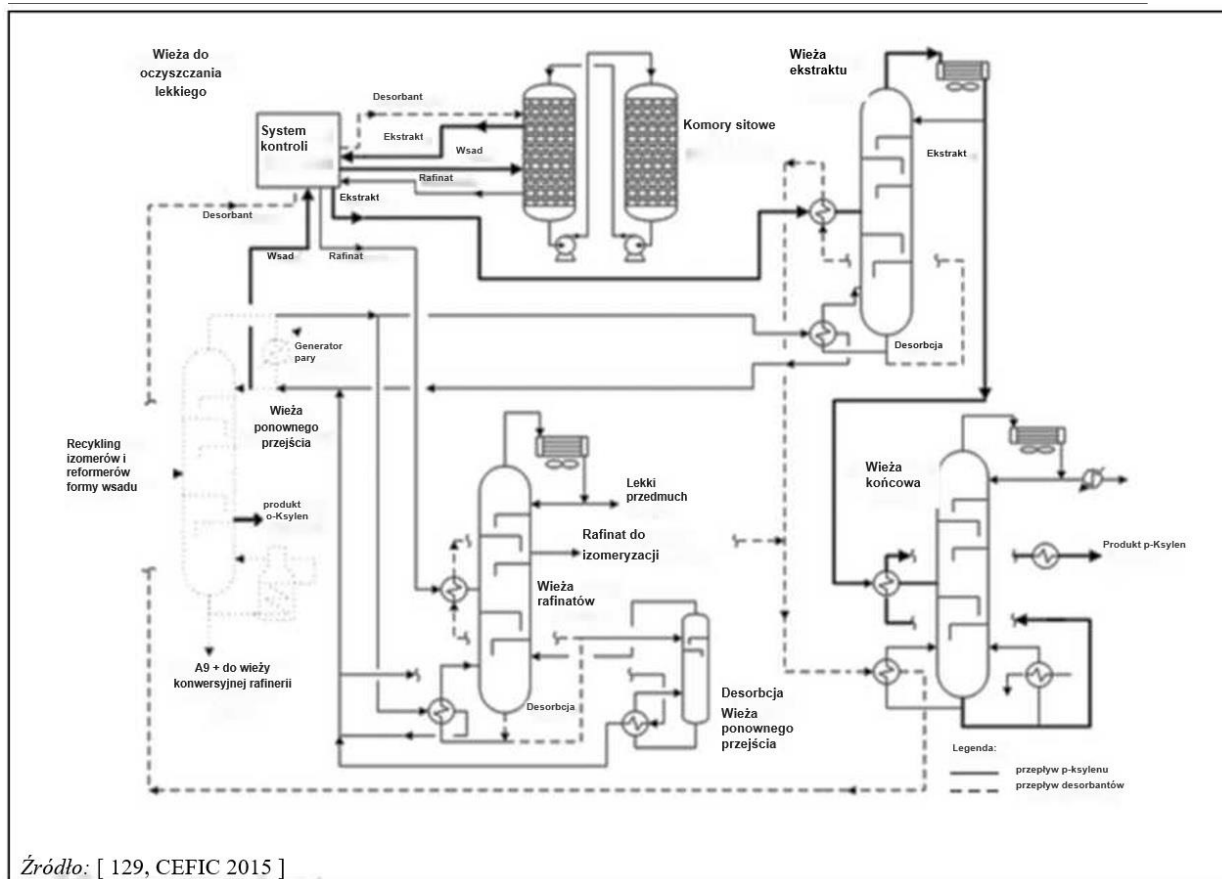
Gliniarnia jest zazwyczaj umieszczana w wsadu do kolumny ksylenej w celu usunięcia śladów związków olefinowych, które mogłyby wpłynąć na jakość końcowych produktów ksylenej. W pewnym momencie aktywność wsadu glinianego trenażera glinianego zostaje wyczerpana i wymaga regeneracji lub wymiany.

Ponieważ zasilanie kolumny ksylenej jest zasadniczo suche, nie powstają żadne ścieki.

4.2.2.3.2 Odzysk paraksylenu

Oddzielanie ksylenej koncentruje się głównie na para-ksylenie, ale producenci mogą również produkować ortoksylen, a w niektórych przypadkach meta-ksylen jest również ekstrahowany jako produkt. Izomery ksylenej mają podobne temperatury wrzenia i dlatego nie jest możliwe oddzielenie paraksylenu przez destylację. Separacja jest więc osiągnięta poprzez adsorpcję lub krystalizację. W celu poprawy odzysku para-ksylenu, zubożony strumień para-ksylenu może zostać poddany izomeryzacji w celu przekształcenia orto- i meta-ksylenu z powrotem do ksylenej równowagi.

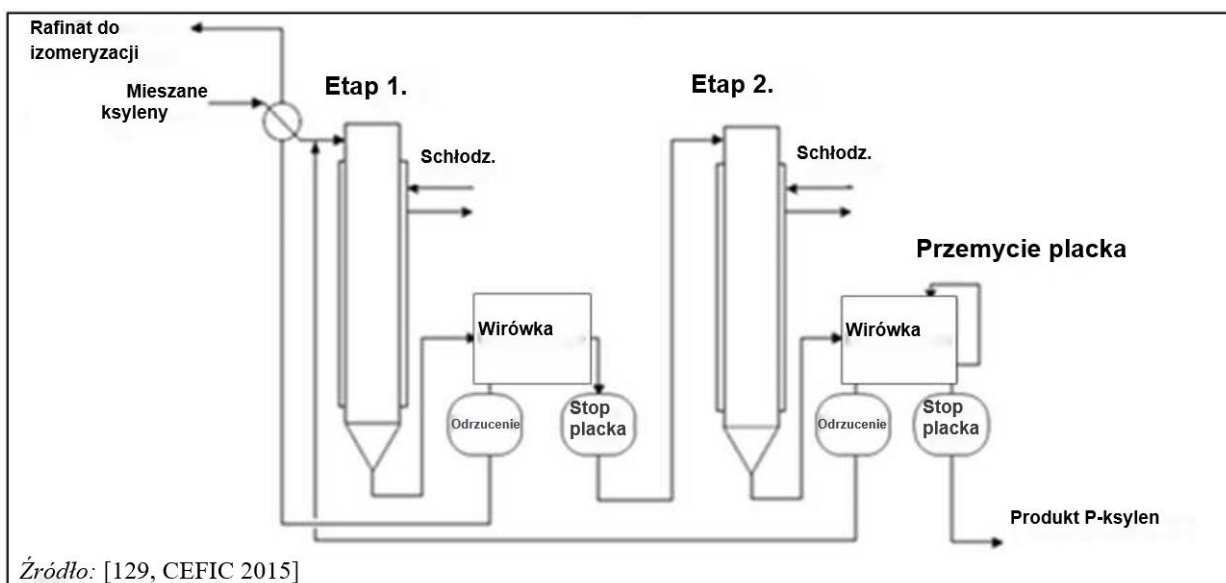
Procesy adsorpcji para-ksylenu wykorzystują komory adsorpcyjne, które są podzielone na szereg złożów adsorpcyjnych zawierających materiał typu sito molekularne do selektywnej adsorpcji paraksylenu. Przewody złożów są przeznaczone do wstrzykiwania i pobierania płynu z każdego złoża.



Dwa strumienie trafiające do komory adsorpcyjnej to mieszany wsad ksylenowy i desorbent (para-dietylobenzen lub toluen), który jest poddawany recyklingowi z sekcji frakcjonowania. Dwa strumienie wychodzące z komory adsorpcyjnej to ekstrakt (para-ksylen rozcieńczony desorbentem) i rafinat (etylobenzen, meta- i ortoksylen rozcieńczony desorbentem). W danym momencie aktywne są tylko cztery linie złoża, niosące te cztery strumienie do i z komory adsorpcyjnej. Pozycje strumieni wchodzących i wychodzących z komory są okresowo przełączane w miarę przesuwania się profilu kompozycyjnego w dół komory. Wyciąg jest przesyłany do kolumny ekstrakcyjnej w celu oddzielenia desorbentu. W przypadku gdy jako desorbent stosowany jest para-dietylobenzen, produkt górny z kolumny ekstrakcyjnej przesyłany jest do kolumny końcowej, gdzie czysty para-ksylen jest oddzielany od jakiegokolwiek toluenu, który mógł być obecny we wsadzie. Rafinat jest przesyłany do kolumny rafinatu w celu oddzielenia desorbentu. Produkt górny kolumny rafinatu zawiera nieekstrahowane składniki aromatyczne C8. Strumień ten może być wysyłany do urządzenia do izomeryzacji ksylenów w celu wytworzenia dodatkowej mieszanki wsadów ksylenowych, z której można ponownie odzyskać paraksylen.

Desorbent z dna zarówno kolumny ekstrakcyjnej jak i rafinatywnej jest zwracany z powrotem do komory adsorpcyjnej. Aby zapobiec gromadzeniu się ciężkich składników i produktów degradacji desorbentu, strumień ślizgowy desorbentu z recyklingu jest przenoszony do małej kolumny powtórnego przetwarzania desorbentu, gdzie zanieczyszczenia te są odrzucane do ponownego przetworzenia w rafinerii. Ponieważ mieszanka wsadów ksylenowych jest wolna od tlenu, oczyszczona z gliny i powtórnie przetworzona przed wysłaniem do procesu adsorpcji, degradacja rozpuszczalnika jest zazwyczaj niewielka, a ilość ciężkich składników do usunięcia z desorbentu jest minimalna. Filtry mogą być instalowane w cyrkulacji desorbentnej w celu usuwania drobnych cząstek (drobiny adsorbentu). Dzięki tym środkom ochronnym można utrzymać dobrą jakość desorbentu, co zapewni, że materiał z sit molekularnych w komorze adsorpcyjnej będzie miał żywotność ponad 10 lat. W celu utrzymania wysokiej selektywności adsorpcyjnej do wsadu można wprowadzić bardzo małą ilość wody do komory adsorpcyjnej. Woda ta jest gromadzona w systemach górnych wież frakcjonujących i przesyłana do oczyszczalni ścieków.

W procesach krystalizacji paraksylenu wykorzystuje się wysoką temperaturę krzepnięcia (+14 °C) z para-ksylenu w porównaniu z innymi substancjami aromatycznymi C8. Mieszanina ksylenów jest suszona i chłodzona przez niskotemperaturowy zewnętrzny układ chłodniczy, co powoduje wytrącanie się para-ksylenu z roztworu jako czystych kryształów, które następnie można odwirować.



Rycina 4.6: Typowy proces krystalizacji para-ksylenu

Wadą procesów krystalizacji para-ksylenu jest niski współczynnik odzysku w przeliczeniu na przepustowość, ponieważ minimalna temperatura jest ograniczona, aby zapobiec krystalizacji innych składników. Ta wada znika, gdy mieszanka wsadów ksylenowych jest bogata w para-ksylen (taki jak ten produkowany z selektywnej dysproporcji toluenu). W takich przypadkach konstrukcja procesu krystalizacji może być raczej różna, wskaźnik odzysku w przeliczeniu na przepustowość może być wysoki, a zapotrzebowanie na chłodzenie zmniejszone.

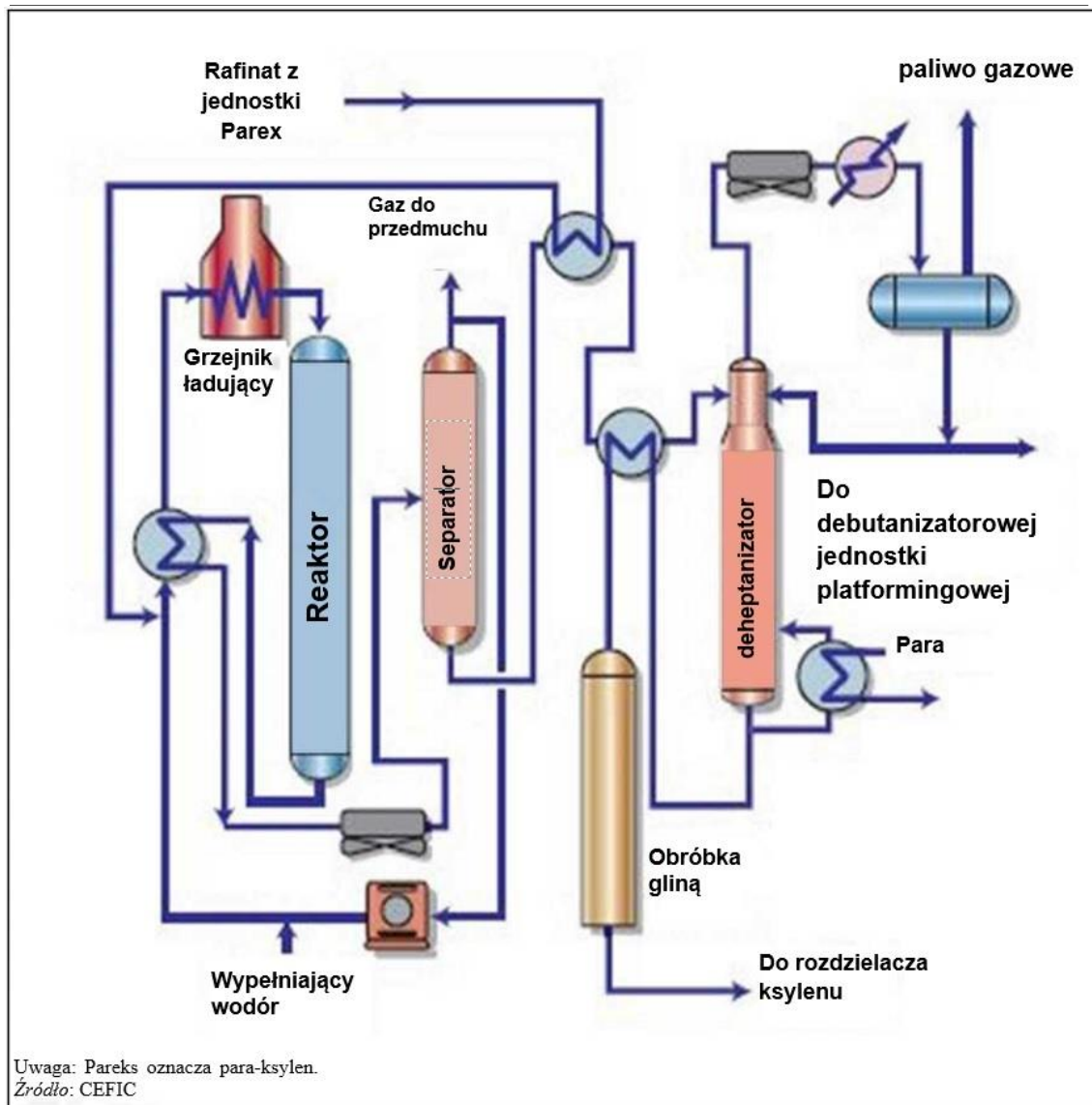
Istnieją również konfiguracje hybrydowe łączące procesy adsorpcji i krystalizacji.

4.2.2.3.3 Izomeryzacja ksylenu

Po frakcjonowaniu ksylenów i odzyskaniu paraksylenu następuje zazwyczaj proces izomeryzacji ksylenów. Proces ten ma na celu przywrócenie równowagi para-ksylenowej w mieszaninie ksylenów, z której odzyskano para-ksylen. Zwracając produkt izomeryzacji ksylenów do frakcjonowania ksylenów, powstaje pętla recyklingowa (zwana pętlą ksylenową), pozwalająca na całkowite przekształcenie wszystkich składników C8 w całej wsadu dla zakładów aromatycznych w wartościowe, czyste produkty aromatyczne. Dokładniej mówiąc, proces izomeryzacji ksylenów łączy w sobie następujące funkcje:

- Odzyskuje się przywrócenie termodynamicznej równowagi chemicznej pomiędzy trzema izomerami ksylenu po paraksylenie, a w niektórych przypadkach również ortoksylenie.
- Konwersja etylobenzenu, który w przeciwnym razie gromadziłby się w pętli ksylenowej. Dostępne są dwie alternatywne technologie konwersji:
 - Dealkilacja etylobenzenu w celu otrzymania benzenu i etylenu (ten ostatni zostanie uwodorniony na etan w warunkach reakcji) jest najbardziej rozpowszechnioną technologią w użyciu.
 - Izomeryzacja etylobenzenu w celu otrzymania mieszaniny ksylenów. Technologia ta może być preferowana w przypadku, gdy surowce ksylenowe są ograniczone.

- Kraking związków niearomatycznych, które również gromadzą się w pętli ksylenowej do lekkich gazów węglowodorowych.



Rycina 4.7: Typowy proces izomeryzacji ksylenów

W typowym procesie izomeryzacji ksylenów, mieszanina zubożonych para-ksylenów jest najpierw łączona z gazem recykulacyjnym bogatym w wodór, a mieszanina jest wstępnie podgrzewana przez wymianę ze ściekami z reaktora, odparowywana w opalanej grzałce i podnoszona do temperatury reaktora. Gorąca para jest następnie przesyłana do reaktora, gdzie przechodzi przez stałe złożo katalizatora. Ścieki z reaktora są chłodzone poprzez wymianę ciepła z połączonym zasilaniem, a następnie wysyłane do separatora produktu. Gaz bogaty w wodór jest pobierany z górnej części separatora produktu i zwracany z powrotem do reaktora. Niewielka część gazu recykulacyjnego jest oczyszczana w celu usunięcia nagromadzonych frakcji lekkich z pętli gazu recykulacyjnego i dodawany jest wodór w celu uzupełnienia zużycia wodoru w reaktorze. Ciecz z dna separatora jest ładowana do kolumny deheptanizatora. Górna część C7 z deheptanizatora jest chłodzona i rozdzielana na produkty gazowe i płynne. Kolumna deheptanizatora jest eksportowana do instalacji gazowej na miejscu. Destylat ciekły jest poddawany recyklingowi w kolumnie debutanizera rafineryjnego reformera katalitycznej benzyny ciężkiej w taki sposób, że powstający w reaktorze benzen jest odzyskiwany w instalacji ekstrakcji aromatycznej. Frakcja C8+ z dna deheptanizatora jest poddawana obróbce gliną, połączona ze świeżo zmieszany wsadem ksylenowym pochodzącym z sekcji frakcjonowania reformatu i ponownie przetworzona w kolumnie ksylenowej. Wsad do procesu może zawierać pewne ślady rozpuszczonej wody, która zgromadzi się w bagażniku bębna destylacyjnego kolumny deheptanizera.

4.2.2.4 Inne procesy konwersji (BB4)

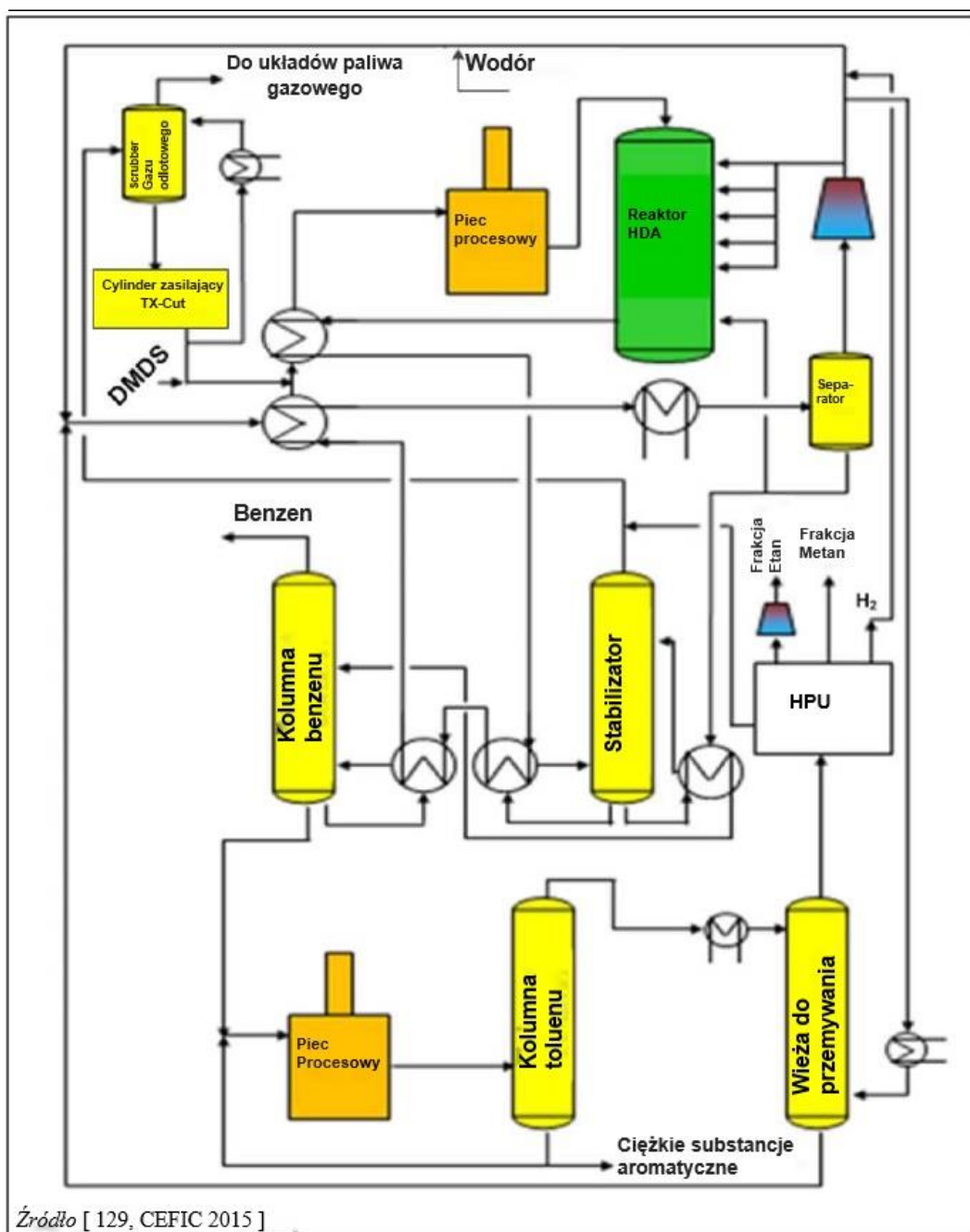
Jednostki te dotyczą przetwarzania toluenu na bardziej wartościowe produkty. W tej sekcji rozważane są trzy z tych procesów konwersji:

- hydrodealkilacja toluenu;
- dysproporcja toluenu;
- produkcja cykloheksanu.

Czwarty proces, transalkilacja toluenu, nie jest tu uwzględniony, ponieważ nie jest przeprowadzany w Europie.

4.2.2.4.1 Hydrodealkilacja toluenu (HDA)

Proces hydrodealkilacji przekształca toluen lub aromatyczny koncentrat TX (otrzymywany z frakcjonowania BTX i składający się z toluenu, etylobenzenu, mieszaniny ksylenów, związków niearomatycznych i C9+) w czysty benzen poprzez usunięcie grup alkilowych z cząsteczek pierścieni aromatycznych. Część toluenu („zmyty toluen”) jest przetwarzana w procesie HDA i stosowana jako płyn do płukania w celu oczyszczenia strumieni gazowych.



Rycina 4.8: Typowy proces hydrodealkilowania toluenu

Proces ten składa się z następujących etapów:

- przejście surowców/scrubbing gazu odlotowego;
- reaktor hydrodealkilacyjny;
- zasilanie wodorem/recyrkulacja gazu sprężarka/recyrkulacja gazu płuczącego;
- stabilizacja;
- separacja benzenu;
- oddzielanie ciężkich związków aromatycznych/produkcja toluenu zmywanego;
- instalacja do odzysku/oczyszczania wodoru (HPU).

Przejęcie surowców/scrubbing gazu odlotowego;

Świeży wsad z bębna podającego TX miesza się z podgrzanym gazem obiegowym i przemywa toluen po wstrzyknięciu niewielkiej ilości mieszaniny dwusiarczku dimetylu (DMDS)/toluenu. Poziomy ppm DMDS w zasilaniu zamieniają się w siarkowodór, co minimalizuje powstawanie koksu włóknistego w reaktorze i w urządzeniach znajdujących się za nim. Cała mieszanina jest wstępnie podgrzewana przez integrację cieplną z wylotem reaktora, odparowywana i podnoszona do odpowiedniej temperatury na wlocie reaktora za pomocą opalanej grzałki. System zasilania zawiera płuczkę gazów odlotowych, która usuwa benzen z kolumny stabilizatora gazów odlotowych (patrz „Stabilizacja”). Ciecz odzyskiwana w separatorze związków aromatycznych HPU (zob. „Instalacja do odzysku/oczyszczania wodoru (HPU)”) jest również pozbawiona ciśnienia, a uwolnione gazy rozpuszczone są kierowane do tej płuczki. Niewielka część podajnika TX jest używana jako płyn do płukania i zwracana do bębna podającego. Oczyszczony gaz odpędowy płuczki jest przesyłany do instalacji gazowej za pomocą sprężarki gazowej.

Reaktor hydrodealkilacyjny

Reaktor jest reaktorem rurowym z wewnętrzną izolacją/pokryciem z betonu ogniotrwałego. Ponieważ reakcja hydrodealkilacji jest egzotermiczna, temperatura reaktora jest kontrolowana poprzez wtryskiwanie gazu gaszącego w różnych punktach. Stopień dealkilacji jest kontrolowany przez zmianę ilości gazu recykulacyjnego i/lub temperatury na wlocie do reaktora. Główne reakcje to dealkilacja toluenu i związków aromatycznych C8/C9 do benzenu i metanu/etanu. Węglowodory parafinowe obecne we frakcji TX są poddawane krakingowi do metanu i etanu w warunkach reakcji. Ponadto, z reakcji ubocznych powstaje niewielka ilość cięższych związków aromatycznych. Gorący strumień wylotowy reaktora jest wykorzystywany w kilku wymiennikach ciepła do wstępnego podgrzewania i odparowania zasilania reaktora oraz do zasilania cieplnego stabilizatorów i rekuperatorów z kolumną benzenową.

Zasilanie wodorem/recykulacja gazu sprężarką/recykulacja gazu płuczącego

Wylot reaktora jest schładzany i wysyłany do bębna separatora pary wodnej. Ciecz z tego separatora jest przesyłana do stabilizatora. Niewielka ilość jest stale używana jako środek do gaszenia cieczy na wylocie reaktora. Opary z separatora są recykulowane przez sprężarkę gazu recykulacyjnego do świeżego zasilania. Wodór jest dodawany do gazu recykulacyjnego w celu uzupełnienia wodoru zużytego w reakcji hydrodealkilacji. Oczyszczanie gazów recykulacyjnych jest utrzymywane w celu kontroli metanu/etanu w odzyskuje gaz i jest schładzany i wysyłany do toluenowej wieży myjącej w celu usunięcia związków aromatycznych (zob. „Separacja ciężkich związków aromatycznych/produkcja toluenu zmywanego”). Gaz opuszczający wieżę myjącą jest przesyłany do HPU (patrz „Odzyskiwanie wodoru/Oczyszczanie wodoru (HPU)”). Zawartość benzenu w tym gazie powinna być jak najmniejsza, aby zapobiec zamarzaniu HPU. Płynny produkt denny z wieży myjącej jest zwracany do systemu zasilania.

Stabilizacja

Ciecz z separatora jest wstępnie podgrzewana i przesyłana do kolumny stabilizatora, która pracuje z całkowitym refluksiem. Niekondensujące się opary ze stabilizatora są wysyłane do płuczki gazowej w celu wypłukania związków aromatycznych. Produkt dolny jest wysyłany do separatora benzenu. Działanie kolumny stabilizatora określa rodzaj i ilość związków niearomatycznych w końcowym czystym produkcie benzenowym. W niektórych przypadkach produkt z dna stabilizatora wymaga dodatkowego etapu obróbki gliny w celu usunięcia śladów (di)olefin w celu wytworzenia benzenu o określonej specyfikacji. Aktywność gliny może być utrzymywana przez odparowanie do zamkniętego systemu, ale w pewnym momencie ładunek gliny jest wyczerpany i musi zostać wymieniony.

Oddzielenie Benzenu

Kolumna benzenu frakcjonuje produkt destylatu benzenu o wysokiej czystości. Dolny produkt z tej wieży, składający się z toluenu, węglowodorów aromatycznych C8 i cięższych węglowodorów aromatycznych, jest wysyłany do sekcji separacji cięższych węglowodorów aromatycznych/płukania toluenu.

Separacja ciężkich związków aromatycznych/produkcja toluenu zmywanego

Kolumna toluenowa odzyskuje toluen płuczkowy z połączonego strumienia dolnego wieży benzenowej i produktu obiegu dolnego. Do podgrzania połączonego zasilania tej wieży stosuje się grzałkę. Toluenu zmywany jest schładzany i przesyłany do wieży mycia. Cięższa frakcja aromatyczna (pozostałość HDA) z dna kolumny toluenowej jest ponownie przetwarzana w krakerze parowym.

Niektóre konstrukcje kolumn toluenowych mogą również zawierać wtrysk pary wodnej w celu ułatwienia separacji.

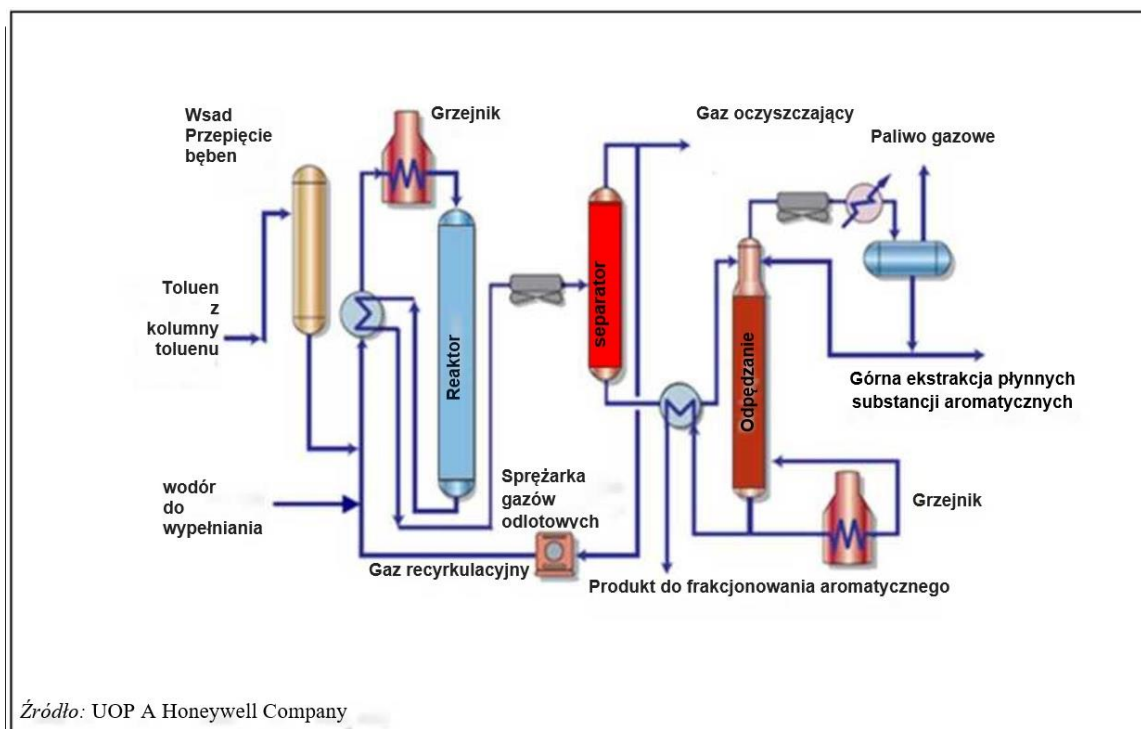
Instalacja do odzysku/oczyszczania wodoru (HPU)

Gaz z toluenowej wieży płuczającej jest wysyłany do HPU w celu odzyskania wodoru. HPU jest komorą chłodniczą, w której następuje oddzielenie poprzez automatyczne chłodzenie, stopniowe skraplanie i odparowywanie etanu i metanu w gazie, pozostawiając gaz produktu wodorowego o wysokiej czystości.

Gaz wysokociśnieniowy trafia do pierwszego wymiennika wielopłaszczyznowego HPU i jest schładzany przed zimnym strumieniem produktu. W tym pierwszym etapie substancje aromatyczne, które pozostały w gazie, są kondensowane i oddzielane, aby powrócić do płuczki gazowej. Gaz opuszczający ten pierwszy stopień jest dalej schładzany w drugim wielodrutowym wymienniku ciepła. W tym drugim etapie etan i część metanu są zagęszczane i rozdzielane, a następnie rozprężane w kolumnie etanowej, gdzie następuje destylacja rozpuszczonego wodoru i metanu. Pozostała ciekła frakcja etanowa jest rozprężana, odparowywana i podgrzewana w drugim, a następnie w pierwszym wielodrutowym wymienniku ciepła. Następnie jest on przesyłany do kompresora etanu w celu wykorzystania go jako wsadu do krakingu parowego lub alternatywnie do systemu gazowego. Jako źródło ciepła dla kolumny etanowej wykorzystuje się część drugiego wymiennika wielodrutowego. Faza gazowa z separatora etanu jest dalej schładzana w trzecim wymienniku ciepła, a skraplający się metan jest oddzielany w celu uzyskania wodoru o wysokiej czystości (85-90 % obj.). Oczyszczony wódór jest podgrzewany w trzecim, drugim i pierwszym wymienniku ciepła i zwracany do gazu recyrkulacyjnego. Skroplony metan jest pozbawiany ciśnienia/odparowany. Niewielka część oczyszczonego wodoru jest również odprowadzana pod ciśnieniem do tego strumienia, aby osiągnąć niską temperaturę separatora metanu. Mieszanina ta jest podgrzewana w trzecim wymienniku ciepła i wysyłana do górnego strumienia słupa etanu. Całkowita frakcja metanu, składająca się z odparowanej cieczy z separatora metanu i górnej części kolumny etanowej, jest podgrzewana w drugim i pierwszym wymienniku ciepła i przesyłana do układu gazowego.

4.2.2.4.2 Dysproporcjonowanie toluenu (TDP)

Kiedy produkt toluenowy jest dostępny, dodatkowe cenne mieszaniny ksilenów i benzenu mogą być produkowane w procesie dysproporcjonowania toluenu.



Rycina 4.9: Typowy proces dysproporcjonowania toluenu

Świeży toluen podawany jest w połączeniu z bogatym w wodór gazem recykulacyjnym, wstępnie podgrzanym i odparowanym w opalanej grzałce, gdzie jest podnoszony do temperatury reakcji (około 330°C). Gorąca para zasilająca jest przesyłana do reaktora (pracującego pod ciśnieniem około 30 barów) z katalizatorem stacjonarnym, przetwarzającym 30-50 % toluenu na benzen i mieszane ksyleny.

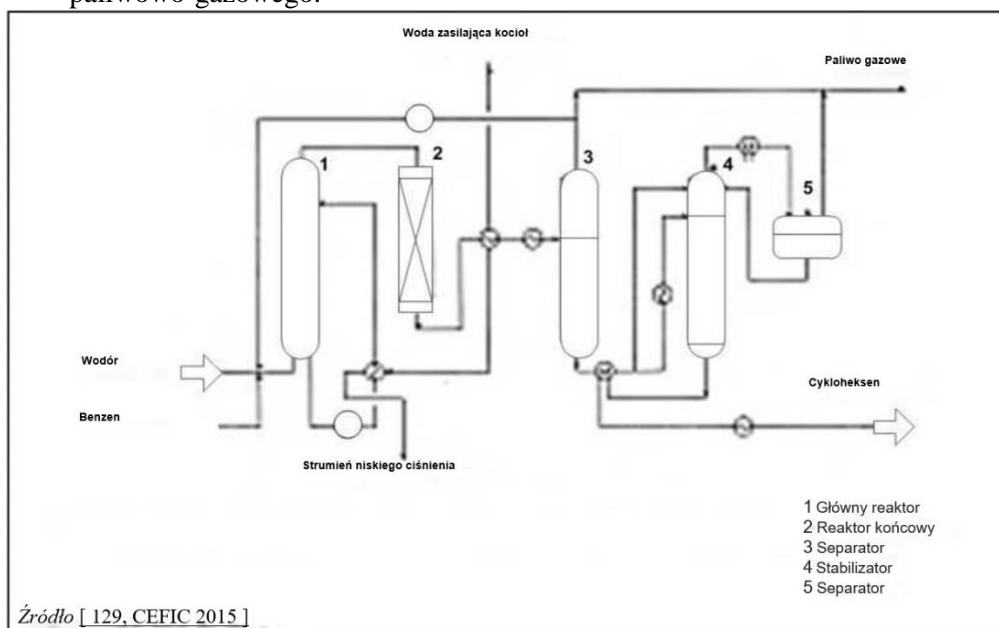
Ścieki z reaktora są chłodzone poprzez wymianę ciepła z połączonym zasilaniem, a następnie wysyłane do separatora produktu. Gaz bogaty w wodór jest pobierany z górnej części separatora i poddawany recyklingowi do reaktora. Niewielka część jest oczyszczana w celu usunięcia nagromadzonych frakcji lekkich z pętli gazowej obiegu wtórnego i dodawana jest niewielka ilość wodoru w celu uzupełnienia zużycia wodoru w reaktorze. Ciecz z dna separatora jest przesyłana do kolumny separatora. Górna część odpędzacza jest chłodzona i rozdzielana na produkty gazowe i płynne. Górny gaz do odpędzania jest wysyłany do systemu gazu opałowego. Każdy benzen znajdujący się w górnej cieczy, z której usuwany jest produkt, może być odzyskiwany w procesie regeneracji rafinerii i ekstrakcji aromatycznej. Benzen i mieszane produkty ksylenowe, wraz z nieprzereagowanym toluenem, są pobierane z dna odpędzacza i wysyłane do instalacji frakcjonowania aromatycznego i odzyskiwania produktów.

Opracowano różne procesy dysproporcji toluenu, w tym selektywne procesy dysproporcji toluenu, w których zastosowano zaawansowany katalizator, który sprzyja tworzeniu się paraksyleny jako głównego izomeru C8 w mieszanym produkcie ksylenowym. Zwiększona zawartość para-ksyleny w mieszanych ksylenach pozwala na bardziej efektywny etap odzyskiwania produktu paraksylenowego.

4.2.2.4.3 Produkcja cykloheksanu

Cykloheksan jest wytwarzany w wyniku katalitycznego uwodornienia benzenu o wysokiej czystości (co najmniej 98 % wag.).

Istnieją różne procesy uwodornienia benzenu w fazie ciekłej i parowej. W niektórych projektach procesowych, przed uwodornieniem benzenu, wsad jest najpierw przesyłany do reaktora hydroodsiarczania w celu usunięcia śladów związków siarki. Wspólną cechą wszystkich procesów jest to, że benzen i nadmiar wodoru stykają się z metalowym katalizatorem w temperaturze 80-300 °C i pod ciśnieniem około 30 barów. Wysoki współczynnik konwersji jest osiągany przez jeden lub więcej reaktorów, a urządzenia są włączone do zarządzania i potencjalnie odzyskiwania ciepła wytworzonego w każdym reaktorze w wyniku wysoce egzotermicznej reakcji uwodornienia. Typowe urządzenia do sprężania gazu z recykulacją wodoru są również dołączone, co minimalizuje ilość gazu oczyszczającego wysyłanego do układu paliwowego lub odzysku wodoru. Frakcje lekkie są usuwane z produktu cykloheksanu przez stabilizator i zazwyczaj są wysyłane do układu paliwowo-gazowego.



Rycina 4.10: Typowa produkcja cykloheksanu

4.2.3 Inne niż normalne warunki eksploatacji

Poniżej przedstawiono środki, które są powszechnie stosowane w celu ograniczenia występowania i wpływu innych niż normalne warunki eksploatacji w zakładach związków aromatycznych.

4.2.3.1 Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji

W każdej części procesu mogą wystąpić inne niż normalne warunki eksploatacji, które zazwyczaj trwają krócej niż siedem dni w roku:

- wyłączenie/rozruchy do obowiązkowych kontroli;
- awarie sprzętu (np. z powodu korozji wewnętrznej/zewnętrznej);
- zanieczyszczenie/oczyszczenie urządzeń (w niektórych procesach ekstrakcji aromatycznej w trakcie procesu mogą być wstrzykiwane dodatki chemiczne w celu zapobieżenia korozji, zanieczyszczeniu lub powstawaniu piany powodujących inne niż normalne warunki pracy);
- przerwy w dostawie wodoru (w przypadku stosowania wodoru);
- przerwy w dostawie paliwa (w przypadku stosowania opalanych grzejników);
- jazda uciążliwa (zainicjowana przez wadliwe działanie oprzyrządowania bezpieczeństwa);
- awarie urządzeń spowodowane problemami ze sprężarkami gazu z recyklingu.

Zgłasza się, że podczas tych innych niż normalne warunków pracy może dojść do uwolnienia zawartości urządzenia do spalania. W przypadku procesów ekstrakcji związków aromatycznych, stężenie rozpuszczalnika w ściekach jest monitorowane w celu uniknięcia destabilizacji procesów oczyszczania ścieków.

Regeneracja rozpuszczalników jest uważana za normalną procedurę operacyjną.

4.2.3.2 Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji

W przypadku odzyskiwania paraksylenu, inne niż normalne warunki eksploatacji mogą również wynikać z zakłóceń wieży frakcjonującej w procesach adsorpcji lub zakłóceń w obiegu chłodniczym w procesach krystalizacji.

W przypadku dysproporcji toluenu, inne niż normalne warunki pracy mogą również wynikać z zakłóceń w wieży rozdzielającej.

W przypadku produkcji cykloheksanu, inne niż normalne warunki pracy mogą również wynikać z uciążliwych wyłączeń (inicjowanych przez nieprawidłowe działanie oprzyrządowania zabezpieczającego).

W przypadku procesów katalitycznych, inne niż normalne warunki eksploatacji mogą również wynikać z regeneracji lub wymiany katalizatorów. Jak opisano w sekcji 4.2.2.1.4 dla uwodorniania biogazu, instalacje do produkcji węglowodorów aromatycznych działają z katalizatorami, które z czasem ulegają dezaktywacji. Za dezaktywację odpowiada kilka mechanizmów, z których jednym jest osadzanie się pozostałości węglowych (koks) na powierzchni katalizatora. Kiedy dezaktywacja osiąga poziom, na którym konwersja, selektywność lub inne parametry procesu są poniżej wymaganej specyfikacji, katalizator musi zostać wymieniony lub zregenerowany. Preferowaną opcją jest regeneracja i ponowne użycie katalizatora.

Skuteczność regeneracji katalizatora zależy jednak od charakteru dezaktywacji. Niektóre trucizny są trudne (lub nawet niemożliwe) do usunięcia z katalizatora. Podobnie, dezaktywacja w wyniku spiekania katalizatora i dezaktywacji termicznej jest zazwyczaj nieodwracalna.

Częstotliwość regeneracji katalizatorów mających na celu usunięcie koksu zależy w dużym stopniu od charakterystyki zasilania, doboru katalizatora i kluczowych kontroli wydajności reaktora (klasyfikacja złoża, prędkości przestrzeni ciecży, temperatury itp.). Tworzenie się koksu może być zminimalizowane poprzez obróbkę wsadu i kontrolę warunków pracy.

Częściej (łagodnej) regeneracji wymagają tylko katalizatory do obróbki benzyna do pirolizy. W zależności od jakości zasilania benzyna do pirolizyem, katalizator reaktora hydrofinacji pierwszego stopnia będzie wymagał pełnej regeneracji mniej więcej raz na dwa lata. Reaktor zapasowy może pozwolić na kontynuację działania podczas regeneracji katalizatora na *miejscu* lub zastąpienia go nowym katalizatorem. Dla reaktora drugiego stopnia nie jest zwykle dostępny zapasowy reaktor lub system regeneracji, a w celu regeneracji lub wymiany katalizatora co kilka lat wymagane jest wyłączenie urządzenia.

4.2.4 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska

Następujące systemy wykonują operacje krytyczne dla ochrony środowiska i powinny mieć możliwie najdłuższy czas sprawności:

- zamknięty(-e) system(-y) odpowietrzania i spustu;
- system rekompresji w celu uniknięcia zapłonu niskociśnieniowych strumieni wentylacyjnych;
- System odzyskiwania PSA;
- system oczyszczania gazów odlotowych;
- zamknięty system wody chłodzącej;
- Separatory olejowo-wodne API;
- system oczyszczania ścieków;
- dedykowane systemy recyrkulacji rozpuszczalników.

4.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

4.3.1 Emisje do powietrza

Instalacje aromatyczne są zazwyczaj zintegrowane z urządzeniami pomocniczymi rafinerii (kolektor odpowietrzający, układ pochodni itp.). W związku z tym emisje procesowe do powietrza ze źródeł kanałowych zakładu najczęściej będą trafiać do urządzeń na końcu procesu, które są wspólne z rafinerią lub do niej należą. Możliwe jest, że niektóre starsze instalacje mogą nadal mieć pewne bezpośrednie emisje do atmosfery lub spalanie. Zgodnie z konkluzjami dotyczącymi CWW BAT, BAT oznacza jednak, że emisje powinny być w miarę możliwości zamknięte i traktowane, a spalanie na pochodniach powinno być stosowane wyłącznie ze względów bezpieczeństwa lub z powodu nierutynowych działań. Procesowe strumienie wentylacyjne zawierają nie tylko wartość opałową, ale także cenne związki, takie jak wodór, które mogą być odzyskane w celu ponownego wykorzystania.

Główne emisje środowiskowe do powietrza z zakładów produkujących substancje aromatyczne są związane ze spalaniem. Kotły parowe lub paleniska na gorący olej, które zasilają instalacje grzewcze, mogą być dedykowane wyłącznie dla zakładów produkujących węglowodory aromatyczne lub współdzielone z pobliskimi instalacjami. Niektóre z tych zakładów mogą również spalać niekonwencjonalne (niekomercyjne) paliwa, takie jak strumień smoły powstający w sekcji frakcjonowania.

Jednostki spalania zazwyczaj dostarczają energię do ogrzewania mieszanek reakcyjnych (np. do uwodornienia) lub do ponownego ogrzewania destylacyjnego. Nie są one przeznaczone do wytwarzania szczególnych warunków reakcji dla przemian chemicznych, np. pieców krakingowych, a zatem są (z zastrzeżeniem zdolności termicznej) objęte dokumentem BREF dotyczącym LCP i nie są objęte dokumentem BREF dotyczącym LVOC.

Istotne są również emisje ulotne i pochodzące ze składowania (np. benzen). Niektóre zakłady mogą posiadać zbiorniki zasilające/pośrednie pomiędzy różnymi częściami zakładu. Zbiorniki te mogą potencjalnie powodować emisję VOC w wyniku magazynowania surowców, półproduktów i produktów. Kontrolę emisji ze składowania opisano w dokumencie BREF EFS.

Istnieje możliwość emisji lotnych związków organicznych do powietrza z procesów produkcji węglowodorów aromatycznych w normalnych warunkach pracy, zwłaszcza że części tych procesów pracują pod nadciśnieniem. Emisje lotne mogą pochodzić z urządzeń takich jak pompy, uszczelnienia i kołnierze, zawory itp. Kontrola emisji lotnych jest opisana w dokumencie BREF CWW.

4.3.1.1 Emisje do powietrza pochodzące z hydrrafinacji benzyny ciężkiej z krakingu parowego (jednostki BB1)

Nowoczesne instalacje do oczyszczania benzyny do pirolizy nie mają bezpośrednich emisji do powietrza, chociaż niektóre starsze instalacje mogą mieć tego typu emisje albo w jednym z etapów uwodornienia, albo w procesie frakcjonowania. Emisje są kierowane, a emisje netto do powietrza będą zależeć od rodzaju i skuteczności obróbki na końcu procesu. Źródła obejmują:

- gorący separator za pierwszym krokiem: VOC, H₂S, CH₄, benzen, toluen i inne lekkie węglowodory; nienasycone olefiny;
- separator zimna poniżej drugiego stopnia: VOC, H₂S, CH₄;
- oczyszczanie kompresorem recyklingowym: VOC, H₂S, CH₄;
- kolumny stabilizatora na dalszym etapie lub odpowietrznik błyskawiczny: VOC, H₂S, CH₄;
- odpowietrzniki z podwieszanych zbiorników kolumnowych i systemów próżniowych: VOC;
- czystki/strumienie z sekcji odzyskiwania gazu: VOC, H₂S, CH₄;
- gaz odlotowy z regeneracji katalizatorów *in situ* ;
- gaz odlotowy z wymiany katalizatora.

4.3.1.1.1 Emisje pochodzące z regeneracji katalizatorów

Wielu operatorów zleca regenerację katalizatorów dostawcy katalizatorów lub innemu usługodawcy. Wybierając regenerację *ex situ*, uniknie się emisji do powietrza podczas regeneracji w instalacji, ale emisja pyłu podczas wymiany może stanowić problem; operacja wymiany może być przeprowadzona przy użyciu filtrów i urządzeń podciśnieniowych w celu zmniejszenia/zbierania generowanego pyłu.

Niektórzy operatorzy przeprowadzają pewne etapy lub całą regenerację katalizatora uwodornienia na *miejscu* (zob. sekcja 4.2.2.1.4). Najczęstszym sposobem oczyszczania powstających gazów odlotowych jest zastosowanie bębna odkoksującego, jako metody redukcji mokrego pyłu, w której gaz odlotowy jest po prostu płukany wodą; nie będzie to wystarczająco skuteczne, aby usunąć wszystkie VOC z gazu odlotowego. Zużyty płyn piorący jest kierowany do oczyszczalni ścieków.

Preferowane sposoby oczyszczania różnią się w zależności od poszczególnych etapów regeneracji. Zazwyczaj gaz wylotowy ze skraplacza (patrz punkt 4.2.3.2) jest:

- wysyłany do pieca w celu usunięcia węglowodorów i CO (zawierających tlen gazów odlotowych z powietrza/odsysania pary); lub
- poddawany obróbce (zwykle myte w bębnie odkoksującym (patrz powyżej)) przed wypuszczeniem do atmosfery; lub
- wysyłany do pochodni.

W tabeli 4.2 podsumowano istniejące możliwości obróbki.

Tabela 4.2: Zanieczyszczenia gazowe podczas regeneracji katalizatora w selektywnym uwodornieniu

	Podgrzewanie	Odpędzanie	Wstępne utlenianie	Spalanie	Chłodzenie 1	Chłodzenie 2
Główne składniki gazu	N=2	Para	Para + powietrze	Para + powietrze	Para	N=2
Zanieczyszczenia	Węglowodory	Węglowodory	CO, CO ₂ , węglowodory i zanieczyszczenia (1)	CO, CO ₂ , węglowodory i zanieczyszczenia (1)	Zanieczyszczenia (1)	Zanieczyszczenia (1)
Droga do	Termiczna redukcja (2)	Termiczna redukcja (2)	Bęben do odkoksowania (3)	Bęben do odkoksowania (3)	Bęben do odkoksowania (3)	Termiczna redukcja (2)
(1) Zanieczyszczenia odnoszą się do związków występujących w ilościach śladowych w surowcach, które są adsorbowane na katalizatorze. (2) Często spalanie w pochodni; alternatywą jest spalanie (w piecu) lub utleniacz. (3) Przed skierowaniem do obróbki termicznej (zob. przypis (2)) lub atmosfery.						

Może być on również przesyłany do instalacji gazowej na miejscu (służącej do odprowadzania gorącego gazu z wykorzystaniem wodoru).

4.3.1.2 Emisje do powietrza z procesów ekstrakcji aromatycznej i produkcji benzenu/toluenu (jednostki BB2)

Emisja węglowodorów do powietrza z tej sekcji jest szczególnie ważna ze względu na bardzo wysokie stężenia benzenu (który jest sklasyfikowany jako substancja CMR) i innych związków aromatycznych, którymi się tam zarządza. W związku z tym producenci muszą podjąć wysiłki w celu zminimalizowania emisji VOC. Inne substancje budzące szczególne obawy, których emisji należy zapobiegać, to rozpuszczalniki do ekstrakcji, takie jak N-metylo-2-pirolidon (NMP), który również został określony jako substancja mutagenna.

Rozpuszczalniki te są jednak zazwyczaj kotłami o dużej mocy i mniejszej lotności w porównaniu z innymi substancjami chemicznymi zarządzanymi w tej sekcji. Należy również wziąć pod uwagę związki pochodzące z rozkładu rozpuszczalników (takie jak SO₂ z rozkładu sulfolanu).

Przykładami źródeł emisji są:

- kolumna destylacji ekstrakcyjnej z odpowietrznikiem podwieszanym;
- kolumna z odzyskiem rozpuszczalnika w górnym otworze wentylacyjnym;
- wentylacja frakcjonująca górna;
- górny zawór odpędzający;
- wypełnianie/opróznianie wieży glinianej;
- odpowietrzniki z systemów podciśnieniowych.

4.3.1.3 Emisje do powietrza pochodzące z frakcjonowania ksylenu/obróbki gliny, odzyskiwania ksylenu i izomeryzacji ksylenu (jednostki BB3)

Odpowietrzniki procesowe: nowoczesne urządzenia nie emitują lotnych związków organicznych bezpośrednio do powietrza, chociaż niektóre starsze urządzenia mogą. Przykładami tych skierowanych strumieni są:

- oczyszczanie kompresorem recyklingowym;
- stabilizator izomeryzacji ksylenu/kolumny/ odpowietrznik płomieniowy;
- odpowietrzniki z górnych zbiorników kolumnowych;
- przedmuchy/strumienie z odzysku gazu.

W przypadku procesów krystalizacji powstają również emisje lotne z powiązanego z nimi układu czynnika chłodniczego.

4.3.1.4 Emisje do powietrza pochodzące z innych procesów przetwarzania (jednostki BB4)

Nowoczesne jednostki HDA nie mają bezpośredniej emisji VOC do powietrza, chociaż niektóre starsze jednostki mogą mieć tego typu emisje do powietrza albo w stopniu stabilizacji, albo w procesie frakcjonowania. Strumienie wentylacyjne obejmują:

- oczyszczenie podjęte przed sprężarką gazu recyrkulacyjnego;
- kolumny stabilizacyjne na górze;
- otwory górne w kolumnach frakcjonujących.

Wentylatory z procesów hydrodealkilacji toluenu obejmują:

- odpowietrznik frakcjonowania benzenowo-metanowego;
- otwór wylotowy bębna separatora;
- zawory z operacji regeneracji katalizatorów;
- zawór stabilizacyjny górny;
- Stabilizator oczyszczający H₂ odpowietrzniki górne.

W procesie produkcji cykloheksanu wytwarzane są niewielkie ilości gazów odlotowych, które mogą zawierać pewną ilość cykloheksanu. W typowym układzie instalacji gaz ten jest zbierany, zatrzymywany i wykorzystywany jako gaz opałowy do innych procesów. Nowoczesne instalacje cykloheksanowe nie mają bezpośredniej emisji VOC do powietrza.

Głównym strumieniem gazowym jest gaz wylotowy z reakcji (który jest kierowany do sprężarki recyklingowej).

4.3.2 Emisje do wody

Do wody z różnych sekcji procesu trafiają liczne strumienie ścieków. Obecne substancje organiczne będą obejmowały szereg substancji, z których część może spowodować szkody, jeśli zostaną bezpośrednio odprowadzone do środowiska wodnego, ze względu na ich toksyczność lub ze względu na ich zapotrzebowanie na tlen. Jednakże większość tych substancji będzie ulegać biodegradacji i konieczne jest stworzenie biologicznej oczyszczalni ścieków. Będzie to wspólny obiekt dla całego terenu, a ponieważ zakłady produkujące substancje aromatyczne są zazwyczaj zlokalizowane wewnątrz rafinerii, oczyszczalnia ścieków będzie często zlokalizowana w rafinerii.

Najważniejszymi zanieczyszczeniami w ściekach są BTX i rozpuszczalniki stosowane w procesach ekstrakcji (np. sulfolan lub DMSO), które mogą wymagać wstępnego oczyszczania (np. usuwania izolacji, patrz sekcja 4.4.2) i monitorowania.

4.3.2.1 Ścieki z hydrowydestylacji ciężkiej benzyny z krakingu parowego (jednostki BB1)

Zwykle wsad do jednostki benzyny do pirolizy jest nasycony wodą. Woda z wsadu benzyny do pirolizy gromadzi się w kilku miejscach butli z wodą w bębniach w urządzeniu i jest przesyłana do zakładowej oczyszczalni ścieków.

Również ścieki, które w sposób nieciągły powstają w wyniku parowania lub płukania, są zbierane i wysyłane do zakładowej oczyszczalni ścieków.

Wiele z napotkanych substancji organicznych będzie miało pewną rozpuszczalność w wodzie, szczególnie biorąc pod uwagę wzrost temperatury oraz potencjalny synergiczny efekt rozpuszczania spowodowany obecnością innych składników.

Dane z kwestionariuszy są bardzo nieliczne i wskazują, że przepływ ścieków z urządzenia może być stosunkowo niewielki (0,01-0,2 m³/tonę produktu, 3^{hZ} systemów próżniowych).

4.3.2.2 Ścieki z ekstrakcji aromatycznej i procesów produkcji benzenu/toluenu (jednostki BB2)

Strumienie ścieków obejmują następujące elementy:

- W procesach ekstrakcji związków aromatycznych stosuje się wyrzutnik pary w celu utrzymania próżni kolumny regeneracyjnej/regeneratorskiej rozpuszczalników, wytwarzany jest kondensat kierowany do oczyszczalni ścieków, ponieważ kondensat ten może być zanieczyszczony węglowodorami.
- Wsad ilasty (lub, w niektórych przypadkach, również reformat katalizatora hydrowydestylacji), który wymaga wymiany, jest odparowywany do zamkniętego systemu kondensacyjnego, aby uwolnić węglowodory przed ich odprowadzeniem. Kondensat jest wysyłany do oczyszczalni ścieków.
- W produkcji benzenu/toluenu, gdy wsad pochodzi z procesu ekstrakcji „mokrych” substancji aromatycznych, woda jest odprowadzana z buta wodnego odbieralnika destylatu z kolumny benzenowej. Na każdą tonę wyprodukowanego ekstraktu aromatycznego można wyprodukować kilkaset gramów wody, która jest wysyłana do oczyszczalni ścieków.

Strumienie te mogą zawierać BTX, rozpuszczalnik, metanol (lub aceton) oraz silnie polarne środki pomocnicze (alkohole, ketony). W odpowiedziach na kwestionariusz wymieniono rozpuszczalniki takie jak DMSO lub sulfolan i węglowodory, np. węglowodory aromatyczne C6-9.

4.3.2.3 Frakcjonowanie ksylenu/obróbka gliny, odzysk ksylenu i izomeryzacja ksylenu

W procesie frakcjonowania ksylenu/obróbki gliny wsad ilasty, który wymaga wymiany, jest odparowywany do zamkniętego systemu kondensacyjnego w celu uwolnienia węglowodorów przed odprowadzeniem. Kondensat jest wysyłany do oczyszczalni ścieków.

W procesie krystalizacji paraksylenu, w suszarniach zasilających woda jest odbierana gorącym gazem do zamkniętego systemu kondensacyjnego, z którego niewielkie ilości nagromadzonej wody są przesyłane do oczyszczalni ścieków.

W procesie izomeryzacji ksylenu z beczki destylatu deheptanizatora produkowanych jest mniej niż 100 gramów wody na każdą tonę przetwarzanego ksylenu, a woda ta jest kierowana do oczyszczalni ścieków.

4.3.2.4 Ścieki z innych jednostek konwersji (jednostki BB4)

Wsad dla zakładów cykloheksanowych zwykle nie zawiera lub zawiera tylko bardzo niewiele wody. Ilość wytwarzanej wody jest niewielka, ale zależy również od składu wsadu i konstrukcji zakładu.

Woda może być usuwana z systemu przez buty wodne lub inne systemy odprowadzania wody.

W procesie hydrodealkilacji toluenu woda powstała w wyniku regeneracji wsadu gliniastego jest zbierana i przesyłana do zakładowej oczyszczalni ścieków. W przypadku zastosowania wtrysku pary wodnej w kolumnie toluenu, woda jest stale usuwana z systemu górnego, a także wysyłana do zakładowej oczyszczalni ścieków.

4.3.3 Zużycie surowców

Jak opisano w rozdziale 4.2, w zależności od modułu/jednostki technologicznej, surowce do procesów aromatycznych to głównie różne surowce węglowodorowe (które oprócz związków aromatycznych mogą zawierać węglowodory nasycone i olefiny), rozpuszczalniki, wodór, powietrze, woda, katalizator i materiał ilasty. W przypadku większości tych surowców nie dostarczono prawie żadnych danych dotyczących konkretnych poziomów konsumpcji. W przypadku utraty materiału jako odpadu, dane są podsumowane w sekcji

4.3.6.

4.3.4 Zużycie energii

Obiekty energetycznego spalania (np. do wytwarzania pary) związane z wytwarzaniem związków aromatycznych, w tym wykorzystujące paliwa niekomercyjne, są objęte dokumentem BREF dotyczącym LCP. Techniki, które dotyczą urządzeń i operacji wytwarzania (dostaw) energii (piece z gorącym olejem, kotły parowe), takich jak palniki o niskiej zawartości substancji toksycznych, są również objęte dokumentem LCP BREF.

Instalacje aromatyczne zużywają paliwo i parę do ogrzewania (np. Reakcje, destylacje) i energii elektrycznej (np. do sprężarek i pomp).

Trudno jest dokonywać porównań między różnymi zakładami związków aromatycznych ze względu na bardzo różne konfiguracje. Tylko kilku operatorów dostarczyło dane. Zakresy w Tabeli 4.3 pokazują rząd wielkości zużycia energii dla różnych jednostek przetwórczych.

Tabela 4.3: Zużycie energii na tonę produktu

		Benzyna do pirolizy BB1	Ekstrakcja BTX BB2	Fracjonowanie ksylenu BB3
		(kWh/t)	(kWh/t)	(kWh/t)
Łącznie	Maks.	462	1564	2854
	Min.	418	633	1757
Para	Min.	182	531	382
	Maks.	363	622	1398
Elektryczna	Min.	15	11	292
	Maks.	54	72	320
Paliwo	Min.	40	149	1054
	Maks.	226	875	3960
Źródło: Dane z gromadzenia danych (2012).				

4.3.5 Zużycie wody

Istnieje wiele potencjalnych zastosowań wody procesowej w produkcji związków aromatycznych, chociaż rzeczywiste zużycie wody procesowej zazwyczaj nie jest mierzone. Te zastosowania są wymienione poniżej:

- Procesy ekstrakcyjne.
- Procesy odzyskiwania rozpuszczalników. Woda może być potrzebna np. do mycia strumieni procesowych (np. do usuwania soli), do regeneracji kolumn jonowymiennych oraz jako woda zasilająca kocioł do wytwarzania pary do oczyszczania zużytej gliny i katalizatora.
- Mycie żrące. Woda może być wprowadzana do procesu wraz z niektórymi surowcami (np. roztworem wodorotlenku sodu). Surowce te mogą być dostarczane do zakładu w pożądanym stężeniu lub mogą być rozcieńczane do wymaganego stężenia po odbiorze; zużycie wody do wszelkich zastosowań tego rodzaju musiałyby być zatem oceniane w kontekście charakteru surowców.
- Do czynności frakcjonowania i oczyszczania można dodać część wody technologicznej w celu zmiany składu i profilu temperaturowego kolumny, aby ułatwić osiągnięcie pożądanego wyniku. Charakter działalności polegającej na frakcjonowaniu/oczyszczaniu może zatem mieć wpływ na zużycie wody procesowej.
- Woda używana w systemach próżniowych (wyrzutnikach) w celu zastąpienia odmulania z obiegów para/woda.
- Woda zasilająca kotła.

4.3.6 Produkty uboczne i wytwarzanie odpadów

Wytworzone pozostałości i odpady obejmują zużyte katalizatory, zużytą glinę i pozostałości regeneracji rozpuszczalników. Wytwarzanie odpadów jest silnie związane z procesem przeróbki, który odbywa się w długich odstępach czasu.

4.3.6.1 Produkty uboczne

Ponieważ skład może być różny w poszczególnych kanałach, a procesy obejmują etapy oczyszczania, większość urządzeń generuje jeden lub różne strumienie produktów ubocznych. W tabeli 4.4 przedstawiono kilka przykładów takich strumieni produktów ubocznych (w tym dodatkowo niektóre strumienie gazowe).

Tabela 4.4: Inne produkty z zakładów związków aromatycznych

Jednostka	Źródło	Strumień
Jednostka BB1:		
Uwodornienie benzyny do pirolizy		Gaz opałowy; strumień wleczony
Uwodornienie benzyny do pirolizy	Separator zimna	Wodór
	Depentanizator	C ₅ ; C ₆ ; C ₇ +
Jednostka BB2:		
Aromatyczna ekstrakcja	Kolumna toluenowa	Związki aromatyczne C ₈ +
Ksylen	Kolumna ksylenowa	Związki aromatyczne C ₉ +
Destylacja ekstrakcyjna	Zewn. górna część destylacyjna	HC niearomatyczne
Jednostka BB3:		
Kryształizacja ksylenu	Wirówka	Ług macierzysty
Adsorpcja ksylenu	Frakcjonowanie	Lekkie związki końcowe
Jednostka BB4:		
HDA	Fragmentacja	Paliwo; di-fenyl; wodór; etan
TDP	Fragmentacja	Lekkie związki końcowe; Związki aromatyczne C ₅ ; związki aromatyczne C ₉ +

Jak pokazano w tabeli 4.4, w większości jednostek aromatycznych występują kolumny destylacyjne, niektóre z nich wytwarzają niewielki ciągły strumień produktu ubocznego z dna wysokich kotłów (ciężkie części destylacyjne, oligomery itp.).

Ilość tego materiału, który nie jest odpadem i jest dalej używany wynosi od 5 kg do 100 kg na tonę produktu.

4.3.6.2 Odpady z regeneracji katalizatorów i zużytych katalizatorów

Katalizatory uwodornienia stosowane do unowocześniania benzyna do pirolizy w pierwszym etapie są zazwyczaj na bazie niklu lub ołowiu. Katalizator musi być okresowo regenerowany i ostatecznie wymieniany. Częstotliwość, z jaką będzie to wymagane, będzie w dużym stopniu zależała od obecności trucizn, warunków działania i charakteru katalizatora. Zob. sekcje 4.2.2.1.2, 4.2.2.1.4 i 4.2.3.2.

W wyniku regeneracji katalizatora może powstać niewielka ilość pozostałości, która jest przekazywana do spalania. Zużyte katalizatory są wysyłane do (zewnętrznego) odzyskiwania metali.

Przykładowe wartości ze zbioru danych są następujące: 0,0015-0,04 kg/t produktu dla zużytego katalizatora uwodornienia pierwszego stopnia i 0,009-0,12 kg/t produktu dla zużytego katalizatora uwodornienia drugiego stopnia.

Obciążenie wsadu katalitycznego reaktora izomeryzacji ksylenu jest zwykle wymieniane co 6 do 12 lat. Zużyty katalizator jest odprowadzany do zewnętrznego usunięcia lub spalania.

Katalizator do produkcji cykloheksanu zazwyczaj składa się z nośnej platyny, niklu lub rutenu. Typowa żywotność katalizatora wynosi od 6 do 12 lat; jest on wysyłany do odzysku metali.

Katalizatory dysproporcji toluenu mają zazwyczaj żywotność dłuższą niż 10 lat. Po jego wymianie zużyty katalizator jest wysyłany do przetwarzania zewnętrznego.

4.3.6.3 Zużyta glina

Zużyta glina powstaje w zbiornikach, w których reagują niewielkie ilości olefin, tworząc ciężkie kotły, które można łatwo oddzielić od strumieni czystych związków aromatycznych poprzez destylację. W celu wymiany zużytej gliny (gdy traci ona wydajność przy usuwaniu olefin), zbiornik należy wycofać z eksploatacji i rozładować zgodnie z procedurami podobnymi do tych stosowanych przy rozładowywaniu reaktorów stacjonarnych lub adsorberów. Większość zakładów jest wyposażona w dwa urządzenia do obróbki gliny, więc kiedy jedno z nich jest zdejmowane z linii produkcyjnej w celu rozładowania zużytego materiału i załadowania świeżej gliny, drugie urządzenie do obróbki pozostaje w pracy, co pozwala na kontynuację produkcji związków aromatycznych.

Ładunki gliny w jednostkach benzyna do pirolizy mają typowy okres eksploatacji od sześciu miesięcy do dwóch lat. Ładunki gliny pochodzące z frakcjonowania i odzyskiwania ksylenu mają typowy okres eksploatacji od dwóch do sześciu lat. Ładunki gliny z instalacji do izomeryzacji ksylenu mają typowy okres użytkowania wynoszący dwa lata. Zużyta glina może zawierać pewne ciężkie wrzące węglowodory, gumy i śladowe ilości substancji aromatycznych i powinna być zutylizowana w taki sposób, aby zminimalizować wpływ na środowisko i ludzi. Są one odprowadzane do zewnętrznego usunięcia lub spalania. Maksymalizacja żywotności wsadu gliny poprzez dobór materiału gliniastego i odpowiednią operację obróbki gliny pozwoli zminimalizować te odpady stałe.

Tabela 4.5: Zakresy zużycia gliny ze zgromadzonych danych

Typ jednostki	Zużyta glina (kg/t produktu)
BB1	0,065–0,217
BB2	0,104–0,65
BB3	0,104
BB4	0,005

4.3.6.4 Osad rozpuszczalnikowy z ekstrakcji BTX

Osad stały jest generowany w procesie regeneracji rozpuszczalnika (parownik) urządzenia ekstrakcyjnego. Na dnie regeneratora pozostaje niewielka niezaparowana pozostałość zawierająca substancje stałe, takie jak gumy, produkty degradacji i utleniania rozpuszczalnika, kamień kotłowy, ciężkie kotły porwane przez wsad, inne pozostałości i pewien rozpuszczalnik, który pozostaje związany z substancją stałą. Mieszanka ta tworzy pastę zawiesinową gromadzącą się w kilkuset kilogramach, które są okresowo (zazwyczaj raz na 2-10 tygodni) rozładowywane i wysyłane do przetwarzania.

Niektóre urządzenia mogą mieć filtry w pętli rozpuszczalnika zamiast regeneratorów rozpuszczalnika. Są one zazwyczaj mniej skuteczne niż regenerator, a także wiążą się z częstym usuwaniem zanieczyszczeń stałych.

Niektóre urządzenia, które nie posiadają regeneratorów i które przez pewien czas pracują z rozpuszczalnikami słabej jakości, mogą nie wytwarzać substancji stałych w normalnych warunkach pracy, ale mogą mieć okresy eksploatacji awaryjnej, co ma wpływ na zdolność ekstrakcyjną i/lub zużycie energii i/lub zużycie rozpuszczalnika (wymiana partii większych ilości rozpuszczalnika z pętli rozpuszczalnika).

Przykład ze zbioru danych podaje jako liczbę dla osadów stałych z regeneracji rozpuszczalników 0,05-0,003 kg/t.

4.3.6.5 Adsorbenty

Adsorbenty są stosowane np. w procesie adsorpcji paraksylenu oraz do oczyszczania gazów, np. jako obróbka wstępna przed urządzeniami do oczyszczania wodoru. Adsorbenty te zazwyczaj składają się z tlenku glinu lub sit molekularnych i mają żywotność ponad 10 lat. Materiały do suszenia wsadów w procesie krystalizacji para-ksylenowej podobnie mają żywotność ponad 10 lat.

Zużyty adsorbent jest zazwyczaj usuwany jako odpad.

4.3.6.6 Inne odpady parowe

Materiały zanieczyszczone olejem i zaolejone osady (z rozpuszczalników, biologiczna obróbka i filtracja wody) są spalane w starannie kontrolowanych warunkach, z towarzyszącym im odzyskiem ciepła.

Istnieje pewna ilość odpadów stałych i niektórych osadów powstających podczas czyszczenia niektórych urządzeń w trakcie prac konserwacyjnych (np. 'gumy' z części nienasyconych, wkładów filtracyjnych). Kwoty te mogą być na ogół nieistotne, epizodyczne i niełatwo je powiązać z warunkami procesu. Materiały te są zazwyczaj wysyłane do spalarni.

Osady i stałe materiały polimeryzacyjne, które są odzyskiwane z urządzeń procesowych podczas czynności konserwacyjnych, są zazwyczaj spalane poza zakładem, ale mogą być wykorzystywane na miejscu jako źródło paliwa.

4.4 Techniki do rozważenia przy ustalaniu BAT

W niniejszej sekcji opisano techniki (lub ich kombinacje) oraz związane z nimi monitoring, uznane za mogące potencjalnie osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w działalności objętej zakresem niniejszego rozdziału. Opisane techniki będą obejmowały zarówno stosowane technologie, jak i sposób projektowania, budowy, konserwacji, eksploatacji i likwidacji instalacji.

Obejmuje on techniki zintegrowane z procesem i środki stosowane na końcu procesu. Rozważa się również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie nimi, w tym minimalizację odpadów i procedury recyklingu, jak również techniki ograniczające zużycie surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisane techniki obejmują również środki stosowane w celu zapobiegania wypadkom i incydentom lub ograniczania ich skutków dla środowiska, jak również środki zaradcze na miejscu zdarzenia. Obejmują one również środki podejmowane w celu zapobiegania emisjom lub ograniczania ich w innych niż normalne warunki eksploatacji (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji). W stosownych przypadkach stosuje się odsyłacze do innych rozdziałów, aby uniknąć powtórzeń.

W załączniku III do dyrektywy wymieniono szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje zawarte w niniejszym rozdziale będą dotyczyły tych kwestii. W miarę możliwości standardowa struktura w tabeli 2.6 jest wykorzystywana do przedstawienia w zarysie informacji dotyczących każdej techniki, aby umożliwić porównanie technik i ocenę w odniesieniu do definicji BAT w dyrektywie.

Niniejszy rozdział nie musi zawierać wyczerpującej listy technik, które mogłyby być stosowane. Mogą istnieć lub mogą zostać opracowane inne techniki, które można uwzględnić przy ustalaniu BAT dla danej instalacji.

4.4.1 Techniki redukcji emisji do powietrza

4.4.1.1 Ogólne techniki zmniejszania obciążenia organicznego gazów powstających w procesie technologicznym

W celu zmniejszenia obciążenia organicznego pochodzącego z procesów pozagazowych i zwiększenia efektywności wykorzystania zasobów lub, jeżeli nie jest to możliwe, w celu odzyskania energii z tych procesów pozagazowych, stosuje się różne techniki. Większość technik stosowanych w zakładach związków aromatycznych ma charakter ogólny dla sektora LVOC. Pierwszym priorytetem powinno być odzyskiwanie węglowodorów i, w stosownych przypadkach, wodoru w celu ich ponownego wykorzystania. W przeciwnym razie należy odzyskać energię (poprzez spalanie i odzysk ciepła w instalacji spalania lub w utleniaczu termicznym). Spalanie powinno być stosowane tylko ze względów bezpieczeństwa lub z powodu nierutynowych czynności.

Wszystkie techniki przedstawione poniżej są opisane w pkt 2.4 niniejszego dokumentu, w dokumencie BREF REF lub w dokumencie BREF CWW. Wymienione poniżej techniki są szeroko stosowane w kompleksach aromatycznych. Jednak nie wszystkie techniki są stosowane we wszystkich zakładach; kombinacja technik, które mogą być stosowane, będzie zależała od konfiguracji kompleksu.

- Kondensacja i kriogeniczna kondensacja: Skraplacze są używane do odzyskiwania materiałów i/lub redukcji zawartości VOC w strumieniach wentylacyjnych związanych z procesem. Separacja kriogeniczna (komora chłodnicza) jest stosowana do odzyskiwania drogich/skończonych surowców (np. wodoru lub metanu) z recykulacji przedmuchiawczy sprężarek lub innych strumieni wentylacyjnych. Technika ta jest stosowana np. w jednostkach BB1, BB3 i BB4.
- Adsorpcja: Adsorpcja przy użyciu węgla aktywnego lub innych adsorbentów umożliwia odzyskiwanie węglowodorów (surowców, produktów ubocznych, produktów lub rozpuszczalników) ze strumienia gazowego.
- Odzyskiwanie energii ze strumieni procesowych (wartość opałowa): Strumień gazowy jest przesyłany do układu gazowo-parowego/piecowego w celu odzyskania energii z VOC zawartych w takim strumieniu.

Normalne ciśnienia robocze powinny umożliwiać bezpośrednie doprowadzenie gazu paliwowego wytworzonego w procesie do układu gazowego.

- Rekompresja gazu w celu odzyskania energii lub surowca: Niektóre urządzenia/jednostki są przeznaczone do pracy w warunkach podciśnienia lub niskiego ciśnienia. W tym przypadku górne otwory wentylacyjne mają niższe ciśnienie niż kolektor odpowietrzający lub kolektor gazu opałowego; mogą być one ponownie sprężone i wysłane do sieci gazu opałowego lub do pieca. Rekompresja gazu jest wykorzystywana do pełnego odzysku niektórych lub wszystkich węglowodorów, które w przeciwnym razie zostałyby uwolnione do ostatecznej obróbki lub, w niektórych przypadkach, do spalania.
- Odzyskiwanie surowca: Niektóre strumienie gazu zawierają cenne substancje chemiczne i są zwracane do procesu w celu ich odzyskania.

4.4.1.2 Odzyskiwanie/ponowne wykorzystanie materiału z procesu technologicznego zawierającego wodór gazu odlotowego

Jednostki BB1:

Gazy wydzielane za reaktorami uwodornienia (lub oczyszczone, jeżeli urządzenie jest wyposażone w sprężarkę z recyrkulacją) mają obniżone stężenia H_2 . Jednakże techniki te mogą być stosowane do odzyskiwania energii lub cennych surowców i zmniejszania emisji.

- W niektórych przypadkach możliwe jest zastosowanie gazów zawierających wodór w innych urządzeniach do obróbki wodoru, które mogą pracować z niższą czystością wodoru.
- W innych przypadkach są one wykorzystywane jako gaz opałowy na miejscu, ze względu na większe ilości węglowodorów, takich jak metan i etan.
- W niektórych jednostkach możliwe jest ponowne stężenie H_2 za pomocą jednostki PSA lub komory chłodniczej (separacja kriogeniczna). Ten ostatni wariant wymaga jednak bardzo dużych inwestycji i zasadniczo nie jest uzasadniony.

Jednostki BB3 i BB4:

Odzyskiwanie strumieni rozcieńczonego H_2 , etanu i metanu: gazy oddzielone za reaktorem izomeryzacji i reaktorem hydrodealkilacji (lub oczyszczone, jeżeli urządzenie jest wyposażone w sprężarkę do recyklingu) mają obniżone stężenia H_2 , etanu i metanu. Można je jednak dalej przetwarzać, aby zapobiec emisji i zmniejszyć zużycie wodoru.

- W niektórych jednostkach możliwe jest ponowne stężenie H_2 za pomocą jednostki PSA lub komory chłodniczej (separacja kriogeniczna).
- Ponadto oddzielony metan może być wykorzystywany bezpośrednio jako gaz opałowy, a frakcja etanowa może być wysyłana z powrotem do parowych pieców krakingowych jako materiał wsadowy, ale również jako gaz opałowy.

4.4.1.3 Kierowanie gazu odlotowego z procesu regeneracji katalizatora uwodornienia do odpowiedniego układu oczyszczania

Opis

Proces oczyszczania gazów odlotowych jest wysyłany do mokrych lub suchych urządzeń odpylających w celu usunięcia pyłu, a następnie do jednostki spalania lub utleniacza termicznego w celu usunięcia związków organicznych, aby uniknąć bezpośredniej emisji do powietrza lub spalania na pochodniach. Samo odkoksowanie bębnowe nie wystarczy.

Opis techniczny

Jak opisano w sekcjach 4.2.2.1.4 i 4.3.1.1.1, różne etapy łagodnej i pełnej regeneracji katalizatorów uwodornienia mogą wymagać różnych form obróbki gazów odlotowych. W zależności od składu gazu ziemnego, do odzyskania węglowodorów wykorzystywany jest kondensator. Pył jest usuwany, zwykle przez redukcję pyłu na mokro. Następnie, w celu zminimalizowania emisji, strumienie gazów odlotowych zawierających związki organiczne są kierowane do jednostki redukcji emisji termicznej. W celu uniknięcia spalania na pochodniach, gaz odlotowy jest kierowany do istniejącej jednostki spalania lub wspólnego utleniacza termicznego.

Na przykład, gaz odlotowy z usuwania wodoru jest przesyłany do instalacji gazowej, a tlen zawierający gaz odlotowy z pary wodnej i powietrza jest kierowany do komory paleniskowej pieca.

Spalanie w pochodni jest stosowane tylko w przypadkach, gdy ze względów bezpieczeństwa nie ma innej możliwości oczyszczania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższa emisja do powietrza.

4.4.2 Techniki ograniczania emisji do wody

Głównymi źródłami ścieków są:

- para używana podczas regeneracji katalizatora hydrowyodróżnienia *in situ* (BB1);
- systemy próżniowe (BB1, BB2);
- kolumna odzysku w procesie sulfolanu (BB2);
- płukanie wodą rafinowaną w procesie sulfolanowym (BB2).

Aromatyczne produkty (np. BTX) i rozpuszczalniki są głównymi potencjalnymi zanieczyszczeniami. W zależności od stężenia, ładunku, podatności na biodegradację i toksyczności przeprowadza się wstępne oczyszczanie (zob. sekcja 4.4.2.1) lub okresowe monitorowanie strumieni ścieków (w odniesieniu do gospodarki ściekowej zob. dokument referencyjny BHP). Monitorowanie może nie być konieczne w przypadku stosowania zintegrowanych technik zapewniających niskie emisje. Rozpuszczalniki zawierają sulfolan, sulfolenek dimetylu (DMSO), N-metylo-2-pirolidon (NMP) i N-formylomorfolinę (NFM).

Większość technik stosowanych w zakładach związków aromatycznych jest rodzajowa.

4.4.2.1 Ogólne techniki zmniejszania ilości ścieków i ładunku organicznego z zakładów związków aromatycznych

Wymienione poniżej techniki, które są stosowane w odpowiednich kombinacjach, opisano w pkt 2.4 lub w dokumencie BREF CWW. W przypadku gdy nie są one uznawane za ogólnie stosowane w odniesieniu do zakładów aromatycznych, możliwość zastosowania tych technik jest określona poniżej.

- Bezwodne wytwarzanie próżni (patrz sekcja 2.4.7.1): Technika ta polega na zastosowaniu mechanicznych systemów pompowych w obiegu zamkniętym, odprowadzających tylko niewielką ilość wody jako przedmuch, lub na zastosowaniu pomp pracujących na sucho. W niektórych przypadkach bezwodne wytwarzanie próżni można osiągnąć poprzez zastosowanie produktu jako cieczy zaporowej w mechanicznej pompie próżniowej lub poprzez zastosowanie strumienia gazu z procesu produkcyjnego.
- Segregacja źródeł ścieków (patrz sekcja 2.4.4.3): Ścieki z zakładów produkujących substancje aromatyczne są segregowane z innych źródeł ścieków w celu ułatwienia usuwania i odzyskiwania surowców lub produktów. W przypadku istniejących zakładów możliwość zastosowania może być ograniczona przez specyficzny dla danego miejsca system odwadniania.
- Odpędzanie w celu odzyskania węglowodorów (patrz sekcja 2.4.8.1.3): Odpędzanie może być stosowane na pojedynczych lub łączonych strumieniach. W przypadku małych strumieni, usuwanie nadkładu głównie w celu odzysku może być nieuzasadnione, jeśli stężenie węglowodorów jest zbyt niskie, np. < 1 % wag.
- Separacja faz ciekłych z odzyskiem węglowodorów (patrz sekcja 2.4.4.4): Wiąże się to z oddzieleniem faz organicznej i wodnej przy odpowiednim projekcie i działaniu systemu (np. wystarczający czas przebywania, wykrywanie i kontrola granic faz), aby zapobiec porwaniu nierozpuszczonego materiału organicznego.

- Ponowne wykorzystanie wody (patrz punkt 2.4.7.2): Przy dalszym uzdatnianiu, ścieki wodne po oczyszczeniu mogą być używane jako woda technologiczna lub jako woda zasilająca kocioł, zastępując inne źródła wody.

4.4.2.2 Stosowanie suchych rozpuszczalników lub zamkniętych systemów do ekstrakcji związków aromatycznych

Opis

Użycie suchych rozpuszczalników lub systemów zamkniętych w celu ponownego użycia wody.

Opis techniczny

Do ekstrakcji związków aromatycznych używa się suchych i mokrych rozpuszczalników. Suche rozpuszczalniki nie wytwarzają żadnych lub wytwarzają bardzo małą ilość ścieków. Mokre rozpuszczalniki są eksploatowane z zamkniętym układem odzysku w pętli zamkniętej do odzysku i ponownego wykorzystania wody (np. po oddzieleniu przez suszenie/kondensację).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszenie ilości ścieków i emisji rozpuszczalników do wody.

4.4.3 Techniki zmniejszania zużycia surowców

4.4.3.1 Wykorzystanie wodoru produkowanego w koprodukcji

Opis

Wykorzystanie współwytworzonego wodoru jako odczynnika chemicznego lub paliwa, lub, gdy nie jest to możliwe, do odzyskiwania energii z tych otworów technologicznych.

Opis techniczny

Wodór wytworzony w koprodukcji, np. z reakcji dealkilacji, jest odzyskiwany i stosowany jako odczynnik, np. w reakcjach uwodornienia. Wodór może być również wykorzystywany jako paliwo.

Jeśli nie można zastosować tych opcji, proces spalania gazów odlotowych (np. w jednostce spalania lub w utleniaczu z odzyskiem ciepła) jest spalany w celu odzyskania energii.

Zob. techniki odzysku wodoru w sekcji 2.4.3.4.1.

Zob. techniki odzysku energii w sekcji 2.4.6.2.1.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszenie zużycia materiałów.
- Zmniejszenie zużycia energii.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Stosowanie wodoru jako odczynnika ma zastosowanie tylko w miejscach, gdzie przeprowadzane są reakcje uwodornienia (co zazwyczaj ma miejsce).

4.4.3.2 Inne techniki

4.4.3.2.1 Jednostki BB1

Aby zminimalizować zużycie wodoru, niektóre konstrukcje instalacji umożliwiają odzyskiwanie strumieni gazów bogatych w wodór (np. z uwodornienia) jako materiału wsadowego do uwodornienia (np. recyklingu lub uwodornienia drugiego stopnia) lub do innych zastosowań.

4.4.3.2 Jednostki BB2

Techniki stosowane w celu zwiększenia odzysku związków aromatycznych (zmniejszenia zużycia surowców) z jednostki ekstrakcji aromatycznej w normalnych warunkach pracy są następujące:

- Optymalizacja warunków pracy (stosunek rozpuszczalników, temperatury, ciśnienia w kolumnach i wewnętrzne pętle recyrkulacyjne) w celu uzyskania najlepszego kompromisu pomiędzy zużyciem energii i odzyskaniem związków aromatycznych przy jednoczesnym zapewnieniu wymaganej jakości produktu.
- Zastosowanie systemów sterowania, które pozwalają na regulację warunków procesu w celu osiągnięcia bliskiego optimum działania (odzysk produktu i zużycie energii). Zaawansowane systemy kontroli procesu mogą być w niektórych przypadkach odpowiednie do tego celu.
- Minimalizacja wahań materiału wsadowego (jakość i natężenie przepływu) w celu umożliwienia optymalizacji sekcji ekstrakcji (odzysk energii i materiału).

Stosunek rozpuszczalnika do wsadu BTX jest rzędu od 2:1 do 6:1, w zależności od rodzaju rozpuszczalnika. Istnieją dwie główne przyczyny utraty rozpuszczalnika:

- Straty rozpuszczalnika w niewłaściwych strumieniach technologicznych: straty rozpuszczalnika podczas normalnej pracy zależą od sposobu działania końcowych urządzeń separujących dla każdej części (np. dekantacja rafinatu/wody w górnej części kolumny płukania wody rafinowanej).
- Degradacja rozpuszczalnika na skutek krakingu w wysokiej temperaturze lub innych reakcji rozkładu. Inne straty spowodowane są degradacją rozpuszczalnika w czasie i zależą od wewnętrznej stabilności rozpuszczalnika, temperatury pracy i różnych rodzajów ciał stałych dostających się do urządzenia (gromadzących się w rozpuszczalniku).

Jednym z zastosowanych środków jest zastosowanie systemów ciągłej regeneracji, w tym małych przepływów rozpuszczalnika w celu zminimalizowania jego zużycia. Innym środkiem jest zapewnienie szczelności urządzeń pracujących w warunkach podciśnienia, aby zapobiec przedostawaniu się powietrza, które mogłoby przyspieszyć degradację rozpuszczalnika i jego zużycie.

4.4.3.2.3 Jednostki BB3

Adsorpcja p-ksylenu za pomocą sit molekularnych pozwala osiągnąć wysoką szybkość odzysku na przejście.

4.4.3.2.4 Jednostki BB4

W urządzeniach HDA, oczyszczanie lub frakcjonowanie wsadu zmniejsza zużycie wodoru. W jednostkach TDP toluen może być frakcjonowany przed wprowadzeniem go do jednostki TDP, w celu zminimalizowania zużycia wodoru.

4.4.4 Techniki zmniejszania zużycia energii

Zużycie energii jest kluczową kwestią ekonomiczną i ekologiczną w odniesieniu do produkcji związków aromatycznych. Ważne są ogólne techniki oszczędzania energii, odzyskiwania energii i integracji ciepła. Kilka technik omówiono pod względem wydajności i kosztów w [136, Neelis i wsp. 2008].

Destylacja jest jednym z obszarów, w którym można zoptymalizować zużycie energii. W związku z tym niniejsza sekcja koncentruje się na technikach zmniejszania zużycia energii z operacji destylacji.

Odzyskiwanie energii ze strumieni bogatych w wodór - zob. sekcja 4.4.3.1.

4.4.4.1 Pojedyncza kolumna destylacji ekstrakcyjnej

Opis

Projekt procesu destylacji ekstrakcyjnej z konfiguracją jednokolumnową.

Opis techniczny

W konwencjonalnym ekstrakcyjnym systemie destylacji rozdział wymagałby sekwencji dwóch etapów separacji (tj. głównej kolumny destylacyjnej z kolumną boczną lub kolumną odpędową). W pojedynczej ekstrakcyjnej kolumnie destylacyjnej rozdział rozpuszczalnika przeprowadza się w mniejszej kolumnie destylacyjnej, która jest wbudowana w płaszcz pierwszej kolumny.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższe zużycie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie w przypadku nowych zakładów lub większych modernizacji. Możliwość zastosowania może być ograniczona dla istniejących jednostek o mniejszej wydajności, ponieważ operacyjność może być ograniczona przez połączenie kilku operacji w jeden element wyposażenia.

Aspekty ekonomiczne

Korzyści z obniżenia kosztów energii.

Siły napędowe do wdrożenia

Ekonomia (obniżenie kosztów energii).

Przykładowe zakłady

Arsol Aromatics GmbH w Gelsenkirchen, Niemcy.

Literatura źródłowa

[176, ThyssenKrupp Uhde 2016], [177, Yildirim i wsp. 2011]

4.4.4.2 Kolumna destylacyjna ze ścianą działową

Opis

Kolumna destylacyjna ze ścianą działową.

Opis techniczny

W konwencjonalnym systemie destylacji, rozdzielenie trójskładnikowej mieszaniny na jej czyste frakcje wymaga bezpośredniej sekwencji co najmniej dwóch kolumn destylacyjnych (lub głównych kolumn z kolumnami bocznymi). W przypadku kolumny ze ścianą działową, separacja może być przeprowadzona w jednym urządzeniu. Jedną z bardziej efektywnych metod obniżania zarówno kosztów kapitałowych jak i energetycznych jednostek rozdziału jest instalacja słupa ściany działowej tam, gdzie jest to właściwe.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Chociaż wyniki są różne, kolumna destylacyjna ze ścianką działową zwykle obniża koszty kapitałowe i energetyczne o około 30 % w porównaniu z tradycyjnym systemem dwukolumnowym.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ograniczenia stosowania są podobne do ograniczeń dotyczących pojedynczych destylacji ekstrakcyjnych (zob. powyżej).

Spójność składu wsadu: Znaczne wahania w składzie wsadu komplikują lub nawet utrudniają jej stosowanie.

Aspekty ekonomiczne

W porównaniu z konwencjonalnym systemem destylacji koszty inwestycji są o 20 % niższe, koszty energii o 35 % niższe, a zapotrzebowanie na powierzchnię jest mniejsze o 40 %.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Rafineria Ruhr Oel w Münchsmünster, Niemcy.

Literatura źródłowa

[177, Yildirim i wsp. 2011]

4.4.4.3 Destylacja sprzężona energetycznie**Opis**

Destylacja połączona z destylacją energetyczną.

Opis techniczny

Jeżeli destylacja jest przeprowadzana w dwóch kolumnach, przepływy energii w obu kolumnach mogą być połączone. Para z górnej części pierwszej kolumny jest podawana do wymiennika ciepła u podstawy drugiej kolumny.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższe zużycie energii.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie tylko w przypadku nowych zakładów lub dużych modernizacji zakładów. Możliwość zastosowania zależy od ustawienia kolumn destylacyjnych i warunków procesu, np. ciśnienia roboczego.

Sily napędowe do wdrożenia

Ekonomia (obniżenie kosztów energii).

4.4.4.4 Optymalizacja destylacji**Opis**

Optymalizacja destylacji.

Opis techniczny

Dla każdej kolumny destylacyjnej optymalizowana jest liczba tac, współczynnik refluksu, miejsce podawania oraz - w przypadku destylacji ekstrakcyjnej - stosunek rozpuszczalników do wsadu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższe zużycie energii.

Siły napędowe do wdrożenia

Ekonomia (obniżenie kosztów energii).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie do nowych jednostek destylacyjnych. W przypadku istniejącej kolumny destylacyjnej jedyną zmienną, którą można zoptymalizować, jest współczynnik refluksu, który ma być ustalony na poziomie minimalnym niezbędnym do osiągnięcia specyfikacji produktu w ramach ograniczeń operacyjnych.

4.4.4.5 Odzysk ciepła z oparów kolumny górnej

Opis

Wykorzystanie ciepła z górnych oparów z kolumny destylacyjnej.

Opis techniczny

Technika ta polega na odzyskiwaniu ciepła z górnych par kondensacyjnych kolumn destylacyjnych. Ciepło kondensacyjne, np. z kolumny destylacyjnej toluenu i o-ksylenu, jest wykorzystywane do dostarczenia ciepła w innym miejscu instalacji. Praca w kondensatorze kolumny destylacyjnej jest wykorzystywana na przykład do dostarczania ciepła do rekuperatora innej kolumny destylacyjnej lub do wytwarzania pary wodnej. Potencjał odzysku energii zależy od temperatury par górnych.

Należy zauważyć, że technika ta podkreśla jedną z różnych ogólnych opcji odzyskiwania energii w związku z operacjami destylacji. Na przykład, ciepło jest również odzyskiwane z dolnej części, które zwykle ma wyższą temperaturę i tym samym wyższą zawartość ciepła.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone zużycie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie w przypadku nowych zakładów lub większych modernizacji. Zastosowanie do istniejących jednostek może być ograniczone ze względu na konstrukcję, dostępność przestrzeni i/lub ograniczenia eksploatacyjne.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

4.4.5 Techniki mające na celu zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów

4.4.5.1 Wybór i zastosowanie katalizatora

Zarówno wytwarzanie zużytego katalizatora, jak i wytwarzanie odpadów organicznych (gum i oligomerów) zależy od katalizatora i warunków eksploatacji.

Wybór katalizatora i związane z nim warunki działania mają zasadnicze znaczenie dla wydajności każdego procesu katalitycznego. Kryteria regulujące wybór katalizatora do uwodornienia pierwszego stopnia są następujące:

- wysoka aktywność uwodornienia w celu pełnego uwodornienia diolefin, alkenylowych związków aromatycznych i innych prekursorów gumy, w najniższej możliwej temperaturze;
- niska aktywność polimeryzacyjna w celu ograniczenia do minimum tworzenia się gumy i umożliwienia wystarczająco długich cykli roboczych nawet w przypadku wysoko reaktywnych wsadów;
- wysoka selektywność w kierunku uwodornienia diolefin i alkenylowych związków aromatycznych przy jednoczesnym zminimalizowaniu uwodornienia olefin na parafiny.

Katalizatory do reaktorów pierwszego stopnia są dwóch podstawowych typów: katalizatory na bazie palladu lub niklu. Oba katalizatory korzystają z nośnika z tlenku glinu. Katalizatory palladowe są na ogół bardziej aktywne niż katalizatory niklowe, ale (zazwyczaj) są mniej tolerancyjne wobec zasilanych trucizn. Zależy to jednak w dużym stopniu od przewidywanych trucizn (zanieczyszczeń wsadowych), które mogą (od czasu do czasu) być obecne w wsadu benzyny do pirolizy. Katalizator niklowy jest niekorzystny, ponieważ wymaga bardziej rygorystycznych procedur załadunku, aktywacji i rozładunku. Możliwość zmiany z palladu na nikiel lub odwrotnie w istniejących jednostkach jest ograniczona z powodu różnic w działalności i procedur obsługi.

Typ katalizatora jest na ogół podyktowany (przewidywaną) jakością surowej wsadu benzyna do pirolizy. W przypadku zastosowań z czystym wsadem, zastosowanie katalizatorów palladowych spowoduje mniejsze zapotrzebowanie na objętość reaktora.

Istnieją różne środki, które zmniejszają ilość wytwarzanych zużytych katalizatorów:

- Obróbka wstępna wsadu/optimalizacja warunków na wcześniejszym etapie w celu ograniczenia wnikania zanieczyszczeń. Na przykład usuwanie wody lub pyłu przez zastosowanie dekanterów i koalescerów/filtrów w celu ochrony przed wodą i zawieszonymi ciałami stałymi podczas przechowywania.
- Oczyszczanie wsadu: Pierwszego stopnia uwodornienie i usunięcie frakcji wysokowrzącej, a także węglowodorów C5. Węglowodory C5 mogą redukować ilość związków powodujących zamulanie na wejściu do drugiego etapu obróbki wodnej. Dwie kolumny destylacyjne polegające na usunięciu ciężkiej frakcji, jak również węglowodorów C5, mogą zmniejszyć ilość związków powodujących zanieczyszczenie we wsadzie do pierwszego stopnia uwodornienia, ale wykonalność zależy od konfiguracji instalacji. Stabilizacja wysokowrzącej frakcji może być istotna dla uniknięcia problemów w procesach niższego szczebla lub mieszaniu olejów opałowych, np. gdy uwodornione węglowodory C5 są kierowane do produkcji benzyny w rafinerii.
- Niższe temperatury pracy, aby uniknąć tworzenia się oligomerów lub gumy.
- Właściwy recykling płynów w celu rozcieńczenia wlotowego stężenia diolefin w celu zminimalizowania polimeryzacji i późniejszego koksowania.
- Właściwa regeneracja katalizatora.
- Czasowa regeneracja, ponieważ koks na katalizatorze staje się twardszy i w związku z tym usuwanie wodoru staje się mniej efektywne i konieczne jest usunięcie z niego pary wodnej i powietrza. Ten ostatni zawsze posiada pewną (niewielką) dezaktywację katalizatora, a następnie każdy ponowny rozruch wymaga nieco wyższej temperatury rozpoczęcia pracy.

Zużyty katalizator uwodornienia jest okresowo usuwany z reaktorów i zazwyczaj jest zwracany producentowi katalizatora lub wyspecjalizowanym firmom w celu regeneracji lub odzyskania metalu (szlachetnego) zawartego w katalizatorze (niklu lub palladu). Ma to uzasadnienie ekonomiczne i korzyści dla środowiska. Nośnik katalizatora jest wysyłany na wysypisko śmieci.

Dalsze informacje na temat regeneracji katalizatorów znajdują się w sekcji 2.4.8.1.4.

4.4.5.2 Zużyta glina

Produkt używany do ekstrakcji związków aromatycznych jest często poddawany obróbce gliną przed frakcjonowaniem w celu usunięcia śladowych ilości olefin i innych zanieczyszczeń. Wytwarzanie zużytej gliny zależy od zawartości olefin w wsadu oraz od wyboru materiału adsorpcyjnego. Aby zapobiec lub zmniejszyć ilość wypalanej gliny przeznaczonej do usunięcia, stosuje się następujące techniki.

4.4.5.2.1 Selektywne uwodornianie surowców zreformowanych lub benzyny do pirolizy

Opis

Selektywne uwodornienie surowców zreformowanych lub benzyny do pirolizy.

Opis techniczny

Głównym czynnikiem wpływającym na powstawanie zużytej gliny jest ilość olefin, które pozostają w ekstrahowanym produkcie aromatycznym. Sekcja ekstrakcyjna jest w stanie usunąć większość olefin obecnych w jej wsadu za pomocą strumienia niearomatycznego. Jednak w przypadku stosowania wsadów niepoddanych obróbce termicznej (np. pochodzących bezpośrednio z reformerów nafty), w wyekstrahowanych substancjach aromatycznych pozostają pewne ślady olefin.

W zależności od zawartości olefin, do usuwania olefin można zastosować uwodornienie. Wydłuży to okres eksploatacji materiału gliniastego.

Niektóre ciężkie kotły powstałe wewnątrz gliny w wyniku reakcji alkilacji i/lub oligomeryzacji olefin osłabiają jej strukturę, co po pewnym czasie powoduje utratę wydajności. W przypadku, gdy kawałki skał aromatycznych poddane pełnej hydrrafinacji są wykorzystywane jako materiał wsadowy do sekcji ekstrakcyjnej, urządzenia do obróbki gliny zazwyczaj nie są stosowane, ale w przypadkach, w których mogą być dostępne, wykazują bardzo długie cykle robocze.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone wytwarzanie odpadów.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Spożycie zużytej gliny zależy w dużej mierze od indeksu bromowego wsadu. Typowy reformat ma indeks bromowy wynoszący 100, co prowadzi do zużycia gliny w wysokości 1 tony na 10 000 Mt surowca.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii na kompresję.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do zakładów wykorzystujących surowce o wysokiej zawartości olefin. W przypadku wsadów o zmniejszonej zawartości olefin, takich jak te pochodzące z reformerów, uwodornienie nie jest uzasadnione ze względu na koszty i efekty między ośrodkami (większe zużycie energii).

Aspekty ekonomiczne

Koszty inwestycyjne i operacyjne uwodornienia mogą przewyższać koszty obróbki gliny, zwłaszcza gdy zawartość olefin jest niska.

Siły napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

4.4.5.2.2 Wybór materiału gliniastego

Opis

Użycie glin o długim okresie eksploatacji lub użycie materiału syntetycznego, który może być regenerowany.

Opis techniczny

Po pewnym czasie materiał gliniasty traci swoją wydajność przez zanieczyszczenie, np. przez ciężkie kotły powstałe wewnątrz gliny w wyniku reakcji alkilowania i/lub oligomeryzacji olefin, i musi zostać usunięty. Odpady z wypalanej gliny są redukowane przez zastosowanie gliny, która wytrzyma tak długo, jak to możliwe w danych warunkach (tj. ma właściwości powierzchniowe/strukturalne, które zwiększają długość cyklu operacyjnego) lub przez zastosowanie syntetycznego materiału stałego, który pełni tę samą funkcję co glina, ale może być regenerowany (np. proces Olgone).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone wytwarzanie odpadów.

Aspekty ekonomiczne

Materiały syntetyczne są znacznie droższe niż gliny.

4.5 Nowe techniki

4.5.1 Ciecz jonowa do reakcji alkilacji

Ciecz jonowa jest stosowana jako jednorodny katalizator w reakcjach alkilacji w temperaturze otoczenia i pod umiarkowanym ciśnieniem.

Informacje na temat tej techniki znajdują się w dokumencie REF BREF.

4.5.2 Membrany do odzyskiwania rozpuszczalników

Zastosowanie membran do odzyskiwania rozpuszczalników w procesach ekstrakcji/odsysania rozpuszczalników. Siłą napędową jest zmniejszenie zużycia energii [197, Dekkers 2000].

4.5.3 Benzen z metanu

Opis

Metan skrapla się do benzenu z H₂ jako produktem ubocznym w reaktorze ze stałym łóżem lub w reaktorze ze złożem fluidalnym w temperaturze 700-800 °C.

Zastosowane katalizatory są następujące:

- Węglik molibdenu: Odwodornienie i sprzężenie C1.
- Kwaśny zeolit: Oligomeryzacja/Aromatyzacja.

Selektywność w stosunku do benzenu wynosi około 80 %, a innymi produktami są na przykład naftalen i toluen.

Ograniczeniem tej techniki jest niski współczynnik konwersji metanu (np. < 15 %).

Opracowany komercyjnie

Prawdopodobnie nie.

Poziom ochrony środowiska

Brak danych. Brak dowodów na korzyści dla środowiska.

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Zależy to od działalności badawczej i zainteresowania ekonomicznego oparciem produkcji benzenu na metanie (np. gazie ziemnym), a nie na ropie naftowej.

Bibliografia

[127, Lippert 2009]

5 ETYLOBENZEN I STYREN

5.1 Informacje Ogólne

Etylobenzen ($C_6H_5-C_2H_5$) jest prawie wyłącznie ($> 99\%$) stosowany jako półprodukt do produkcji monomeru styrenu, który jest jednym z najważniejszych surowców chemicznych o dużej objętości. W produkcji styrenu wykorzystuje się etylobenzen jako surowiec wyjściowy i jest on odpowiedzialny za 50% światowej produkcji benzenu. Mniej niż 1% pozostałego po produkcji etylobenzenu jest wykorzystywane jako rozpuszczalnik do farb lub jako półprodukt do produkcji dietylobenzenu i acetofenonu. Europejskie moce produkcyjne w 2014 r. wynosiły 7,5 mln ton metrycznych rocznie, co stanowiło około 16% światowych mocy produkcyjnych [137, Yang i wsp. 2016].

Monomer styrenu ($C_6H_5CH=CH_2$) jest głównym produktem przemysłowym o produkcji ponad 27 mln ton rocznie na całym świecie, a europejska zdolność produkcyjna w 2012 r. wynosiła 5,7 mln ton metrycznych rocznie [138, Mellor 2013]. Styren jest używany głównie jako surowiec do produkcji polistyrenu. Polistyren jest czwartym najczęściej produkowanym polimerem po polietylenie, polipropylenie i polichlorku winylu. Styren jest również wykorzystywany do produkcji innych żywic styrenowych (kopolimerów), takich jak styren akrylonitrylowo-butadienowy (ABS), lateks styrenowo-butadienowy (SBL), kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) i styrenowo-akrylonitrylowy (SAN).

Prawie cały etylobenzen jest produkowany poprzez alkilowanie benzenu etylenem. Nowsze technologie wykorzystują syntetyczne zeolity do katalizowania reakcji, chociaż znaczna ilość etylobenzenu jest nadal produkowana w procesie alkilowania przy użyciu katalizatora z chlorkiem glinu. Etylobenzen może być następnie przekształcony w monomer styrenu (SM) poprzez odwodornienie. Większość styrenu jest produkowana w ten sposób.

Innym ważnym procesem stosowanym do produkcji monomeru styrenu jest jego koprodukcja z tlenkiem propylenu. W tym procesie etylobenzen jest najpierw utleniany do postaci wodorotlenku. Wodorotlenek jest następnie przekształcany w alkohol w reakcji epoksydowej z propylenem. Na koniec alkohol jest odwodniony do postaci styrenu, z tlenkiem propylenu jako głównym produktem ubocznym.

Tlenek propylenu (PO) jest głównym produktem przemysłowym, którego produkcja wynosi ponad 7 mln ton rocznie na całym świecie. Około 70% z niego jest wykorzystywane do produkcji polioli eterycznych, które są surowcem do produkcji poliuretanów. Pozostała część jest wykorzystywana do produkcji glikol propylenowy, który jest surowcem do produkcji nienasyconych poliestrów, a także dodatkiem do produktów spożywczych i kosmetyków. Koprodukcja tlenu propylenu z monomerem styrenu stanowi około jednej trzeciej produkcji tlenu propylenu na świecie. Inne procesy produkcji tlenu propylenu zostały uwzględnione w sekcji 2.1.2.8; są to: proces chlorohydrynowy; epoksydowanie propylenu nadtlaniem wodoru; epoksydowanie propylenu nadtlaniem organicznymi; epoksydowanie przy użyciu stopionych soli.

Tabela 5.1: Większość europejskich producentów etylobenzenu i styrenu

Kraj	Miejscowość	Operator	Etylobenzen	Styren wg odwodornienia EB	Współprodukcja styrenu z PO
			Możliwości (kt/rok)	Możliwości (kt/rok)	Możliwości (kt/rok)
Belgia	Antwerpia	Styrolution	890	500	ND
Czechy	Litvinov	Synthos	300	NI	NI
Czechy	Kralupy	Synthos	NI	170	ND
Francja	Gonfreville	Łącznie	810	650	ND
Niemcy	Ludwigshafen	BASF	650	550	ND
Niemcy	Böhlen	Styron	400	400	ND
Włochy	Mantova	Versalis	547	610	ND
Holandia	Maasvlakte	Lyondell Basell		ND	565
Holandia	Moerdijk	Shell	640	ND	990
Holandia	Terneuzen	Styron	550	250	
Hiszpania	Tarragona	Repsol	505	ND	450
Hiszpania	Puertollano	Repsol	NI	ND	150
Wielka Brytania	Stanlow	Essar	160	ND	ND
Łącznie			6053	3130	2155
Uwaga: NI: Brak informacji. ND: Nie dotyczy. Źródło: CEFIC i inne uwagi TWG					

Kluczowe kwestie środowiskowe

Kluczowe kwestie środowiskowe w odniesieniu do produkcji etylobenzenu są następujące:

- Emisje do powietrza lotnych związków organicznych, które normalnie są kierowane i przetwarzane zbiorczo.
- Proces $AlCl_3$ generuje odpady stałe i płynne z etapu neutralizacji.
- W niektórych konstrukcjach zakładów surowce mogą znajdować się w rozcieńczonej wsadu, co powoduje, że duże strumienie są wysyłane z powrotem do jednostek wyższego szczebla.
- Produkcja smoły, która jest rozdzielana w procesie frakcjonowania, ale wytwarzana jest na wyższym szczeblu. Odpady produkowane są również z regeneracji katalizatorów.

Nowsze procesy oparte na zeolitach (zwłaszcza w fazie ciekłej pierwszej) generują mniej odpadów i mniej ścieków.

Kluczowe kwestie środowiskowe w odniesieniu do produkcji styrenu metodą odwodornienia etylobenzenu są następujące:

- Emisje do powietrza z pieca parowego przegrzewacza pary wykorzystywanego do reakcji.
- Inna ważna emisja do powietrza pochodzi z sekcji reakcji poza gazem. Zwykle stosuje się układ odzysku gazów odlotowych w celu odzyskania wodoru, ale będą generowane inne otwory lub strumienie czyszczące zawierające VOC.
- Sekcja reakcji będzie również generować najbardziej znaczące ścieki.
- Z sekcji frakcjonowania powstają oligomery smołowe i/lub polistyrenowe.

Kluczowe kwestie środowiskowe dla koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu są następujące:

- Najbardziej znaczące strumienie gazów odlotowych są generowane w sekcjach utleniania i epoksydacji i zazwyczaj są odzyskiwane do innych zastosowań przed ich ograniczeniem i odpowietrzeniem na końcu procesu.
- Istnieją dwa ścieki, dla których oczyszczanie jest technicznie złożone i istotne: kwaśne oczyszczanie z etapu utleniania i żrące płukanie z etapu epoksydowania.
- Smoła i inne pozostałości powstają w wyniku różnych etapów frakcjonowania.

Emisje ulotne i pochodzące z magazynowania są również ważne dla wszystkich tych rodzajów zakładów.

5.2 Stosowane procesy i techniki

W handlu prawie cały etylobenzen (EB) jest produkowany poprzez alkilowanie benzenu etylenem. Nowsze technologie wykorzystują syntetyczne zeolity zainstalowane w reaktorach stacjonarnych do katalizowania alkilacji w fazie ciekłej. Inna sprawdzona metoda wykorzystuje syntetyczne zeolity o węższych porach, instalowane również w reaktorach ze stałym złożem, do przeprowadzania alkilacji w fazie parowej. Jednakże znaczna ilość etylobenzenu jest nadal produkowana w procesie alkilacji z użyciem jednorodnego katalizatora z chlorku glinu w fazie ciekłej, chociaż ostatnio w przemyśle istnieje tendencja do wyposażania takich urządzeń w technologię zeolitu.

Surowcem do produkcji styrenu jest etylobenzen. Bezpośrednie odwodornienie etylobenzenu do styrenu stanowi około 85 % produkcji handlowej. Reakcja jest przeprowadzana w fazie parowej z parą wodną nad katalizatorem składającym się głównie z tlenku żelaza. Reakcja jest endotermiczna i może być przeprowadzana adiabatycznie lub izotermicznie. Obie metody są stosowane w praktyce.

Jedyną inną drogą do komercyjnej produkcji styrenu jest jego koprodukcja z tlenkiem propylenu. Ta droga oferuje sposób na produkcję tlenku propylenu bez konieczności stosowania chloru, jak w procesie chlorohydrynowym; jednakże podlega ona wahaniom rynkowym w zakresie popytu na styren i PO, które mogą nie odpowiadać stechiometrii procesu. Proces ten wymaga dużych nakładów kapitałowych i produkuje styren po wyższych kosztach niż proces konwencjonalny, ale przychody ze sprzedaży współproduktu PO mogą sprawić, że cała operacja będzie opłacalna. Obecnie około 15 % światowych dostaw styrenu pochodzi z tego procesu.

5.2.1 Ścieżki technologiczne

5.2.1.1 Ścieżki technologiczne produkcji etylobenzenu

Procesy alkilacji

[51, Welch i wsp. 2012], [56, Vora i wsp. 2003], [137, Yang i wsp. 2016], [139, Perego i wsp. 2002].

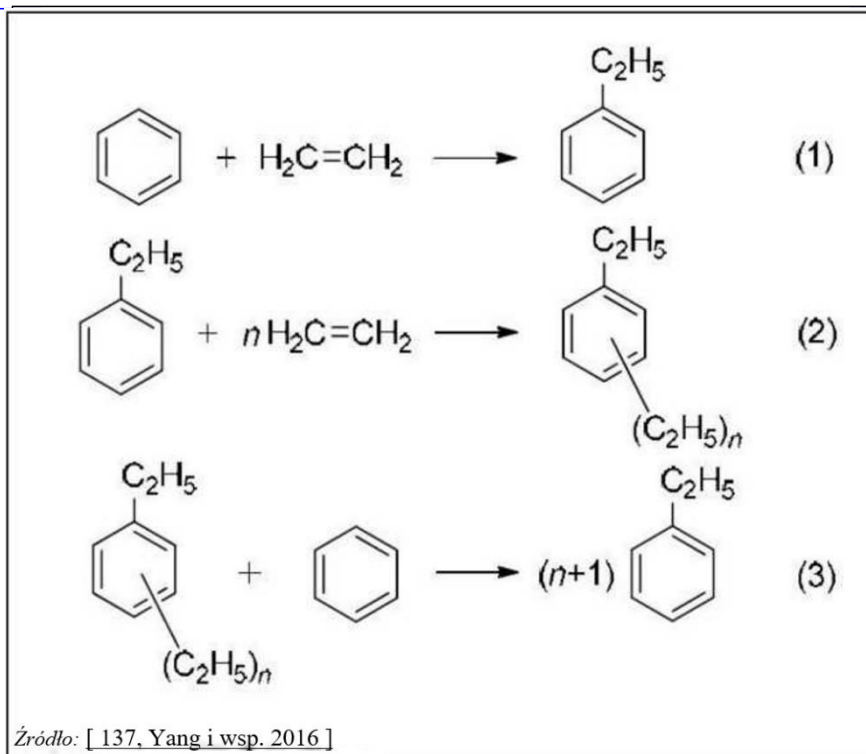
Etylobenzen (EB) jest najczęściej wytwarzany w procesie alkilacji benzenu, a etylen jest najczęściej stosowanym środkiem etylującym (reakcja (1) na Rycinie 5.1 poniżej). Powstały etylobenzen może, w pewnych warunkach reakcji, dalej reagować z etylobenzenem, tworząc polietylobenzeny (PEB) (reakcja (2) na Rycinie 5.1), takie jak dietylobenzeny (DEB) i trietylobenzeny (TEB). Transalkilację PEB z benzenem przeprowadza się w celu zwiększenia wydajności etylobenzenu (reakcja (3) na Rycinie 5.1).

Najwyższą konwersję benzenu i etylenu osiąga się teoretycznie, gdy reaktory są podawane w stosunku stechiometrycznym, ale przy tych stosunku selektywność jest bardzo niska, a prawdopodobieństwo powstania di-, tri- lub wyższych etylobenzenów jest znacznie większe.

Reakcja alkilacji w zwykłym trybie jest bardzo szybka. Gdy tylko tworzy się monoetylo-benzen, etylen ma tendencję do dodawania do monoetylo-benzenu, aby dać dietylo-benzen. Im więcej grup etylowych na pierścieniu benzenowym, tym bardziej reaktywna staje się molekula, tak że o ile nie zostaną podjęte kroki w celu zapobieżenia temu, alkilat ostatecznie doprowadzi głównie do polietylobenzenów. Na szczęście mogą one łatwo reagować z benzenem na (mono)etylobenzen (transalkilacja). Dlatego też w większości procesów stosuje się stosunek benzenu do etylenu wyższy niż stechiometryczny – od 1,5 do 6 razy wyższy od benzenu.

Dodanie jednostki translalkilowej do produkcji EB zwiększa wydajność EB o około 10 %.

Reakcje boczne, takie jak powstawanie ksilenów, zależą od konstrukcji reaktora i długości przebiegu i są uważane za niepożądane dla dalszej obróbki styrenu. To samo dotyczy każdego propylenu obecnego jako zanieczyszczenie wsadu etylenowej lub powstałego w wyniku krakingu innych niearomatycznych zanieczyszczeń, które mogą reagować dalej z izopropylbenzenem.



Rycina 5.1: Alkilowanie benzenu z wytworzeniem etylobenzenu

Główne opcje wytwarzania etylobenzenu drogą alkilowania benzenu (Friedel-Crafts) dotyczą (i) fazy, w której zachodzi reakcja - albo w fazie pary, albo w fazie ciekłej oraz (ii) rodzaju zastosowanego katalizatora - katalizator zeolitytowy lub katalizator kwasowy Lewisa.

Przemysłowo wykorzystywane są drogi produkcyjne:

- a) proces katalizowania AlCl_3 w fazie ciekłej;
- b) proces zeolitycznej fazy parowej;
- c) proces zeolitu w fazie ciekłej;
- d) mieszany proces zeolitu w fazie ciekłej z fazą parową.

a) Proces katalizowania AlCl_3 w fazie ciekłej

Starsze katalizowane AlCl_3 alkilowanie w fazie ciekłej benzenem było pierwszym procesem opracowanym do przemysłowej produkcji etylobenzenu w latach 30. XX wieku i pozostawało popularne aż do lat 80. Przeprowadzono je przy stosunku molowym benzenu do etylenu $\sim 2,5:1$ i w temperaturze 130°C . Produkty intensywne mieszania i mieszania reagentów to ciekły benzen, ciekły katalizator i gazowy czysty etylen. Ze względu na wysoki współczynnik konwersji i wydajność szlak chlorku glinu jest ogólnie konkurencyjny pod względem ekonomicznym, ale usuwanie niebezpiecznych strumieni odpadów powstających w wyniku zastosowania rozpuszczonego katalizatora kwasowego Lewisa i silnej korozji urządzeń i rurociągów spowodowało, że szlak stał się coraz bardziej kosztowny [51, Welch i wsp. 2012], [56, Vora i wsp. 2003].

W 1974 r. przedstawiono zaawansowaną (nowoczesną) technologię alkilacji chlorku glinu, która znacznie zredukowała zastosowany katalizator AlCl_3 . Ilość potrzebnego katalizatora została zredukowana do AlCl_3 rozpuszczonego w wsadu (do granicy rozpuszczalności w zakresie od 0,001 do 0,0025 mola na jeden mol etylenu) poprzez dokładną kontrolę dodawania etylenu i podniesienie temperatury alkilacji do $160\text{-}180^\circ\text{C}$ i ciśnienia $0,5\text{-}2\text{ MPa}$. Ten zakres temperatur zapewnia zwiększoną aktywność katalizatora z dodatkową korzyścią, że ciepło reakcji może być odzyskiwane jako para o niskim ciśnieniu. Stosunek molowy benzenu do etylenu jest nieco niższy niż w starszej technologii ($\sim 1,5:1$), ale proces jest również zdolny do pracy z rozcieńczonym wsadem etylenowym. Eliminacja oddzielnej fazy ciekłej katalizatora i wprowadzenie dodatkowego reaktora do transalkilowania zwiększyły selektywność i ogólną wydajność, a także zmniejszyły problem przetwarzania zużytego katalizatora i usuwania odpadów [140, patent US 3848012 A 1974].

Dodatkowy reaktor do transalkilacji nie wymaga dodatkowego katalizatora, ponieważ zarówno do alkilacji, jak i transalkilacji stosuje się ten sam katalizator, AlCl_3 , który jest już rozpuszczony w ściekach z reaktora do alkilacji. Kolejną zaletą tego procesu jest to, że reakcja jest bardzo szybka i daje prawie stechiometryczną wydajność etylobenzenu, a współczynnik konwersji etylenu wynosi prawie 100 %.

Głównymi wadami tego procesu pozostają rosnące ograniczenia środowiskowe i ekonomiczne związane z katalizatorem. Mimo że obróbka i przetwarzanie odpadów z katalizatorów AlCl_3 , a także kwestie związane z urządzeniami i korozją rurociągów, zostały nieco zmniejszone w porównaniu ze starszym procesem, nadal stanowią one istotny wkład w wysokie koszty utrzymania i eksploatacji, które prawdopodobnie będą nadal rosnąć ze względu na rosnące wymagania środowiskowe.

b) Proces zeolitycznej fazy oparów

Technologia fazy parowej została opracowana w latach 70-tych XX wieku z wykorzystaniem syntetycznego katalizatora zeolitowego ZSM-5 w reaktorze stacjonarnym. Ze względu na doskonałe właściwości katalityczne (struktura porów i kwaśny charakter) oraz stabilność termiczną, zeolit ten jest szeroko stosowany w procesach petrochemicznych i nadaje się do alkilacji benzenu różnymi środkami etylującymi, od czystego do rozcieńczonego etylenu (włącznie z gazami z krakingu katalitycznego cieczowego (FCC)) lub nawet etanolu, co sprawia, że jest powszechnie licencjonowaną technologią do zastosowań z rozcieńczonym etylenem.

W konstrukcji pierwszej generacji przeprowadzono alkilację faz parowych i transalkilację w jednym reaktorze stacjonarnym, podobnie jak w starszej technologii AlCl_3 . Wykorzystanie gazów odlotowych FCC i innych rozcieńczonych gazowych wsadch etylenowych wymaga zaawansowanej obróbki wstępnej wsadu w celu wyeliminowania niektórych olefin i innych zanieczyszczeń, które mogłyby reagować (izomeryzacja i inne reakcje uboczne) i tworzyć produkty uboczne, które spowodowałyby zanieczyszczenie produktu i dezaktywację katalizatora. W najbardziej zaawansowanej, tak zwanej technologii trzeciej generacji (od lat 90.), do sekcji wstępnej obróbki wsadu dodano urządzenie do usuwania propylenu, a etap transalkilacji wykonywany jest w oddzielnym reaktorze przy niższych ciśnieniach i wyższych temperaturach, co pozwala na osiągnięcie wydajności powyżej 99 % i wyższej jakości produktu.

Temperatury alkilacji mieszczą się zazwyczaj w zakresie 350-450 °C i ciśnieniu od 1 do 3 MPa, co umożliwia odzyskanie > 99 % ciepła procesowego netto i ciepła reakcji jako pary. Reaktor pracuje ze znacznym nadmiarem benzenu w stosunku do etylenu (stosunki molowe ~ 7:1).

Katalizator dezaktywuje się stopniowo w wyniku tworzenia się koksu (zatrucia katalizatora) i musi być zregenerowany po pewnym czasie. Żywotność katalizatora jednobiegunowego zależy w dużym stopniu od konkretnego projektu instalacji i warunków eksploatacji i może wynosić od 6 do 9 miesięcy dla alkilacji i od 18 do 24 miesięcy dla transalkilacji. Ponieważ regeneracja *in situ* trwa dość długo - około 36 godzin - część reaktora w elektrowni jest często podwajana, aby utrzymać sprawność energetyczną w stanie nienaruszonym.

Do kosztów operacyjnych dochodzi jeszcze wysokie zużycie energii przez kolumny do destylacji benzenu, wynikające z wysokiego stosunku benzenu do etylenu i wysokich temperatur reakcji.

c) Proces zeolitycznej fazy ciekłej

Zakłady wykorzystujące technologię fazy ciekłej zaczęły powstawać od lat 90-tych XX wieku z wykorzystaniem ultra stabilnego katalizatora na bazie Y-zeolitu.

Technologia oparta na katalizatorze na bazie zeolitów MCM-22 oraz technologia oparta na katalizatorze na bazie β -zeolitu są najnowszymi procesami fazy ciekłej. Obydwaj licencjodawcy zazwyczaj zalecają regenerację katalizatora poza miejscem jego instalacji ze względu na długi czas cyklu regeneracji.

We wczesnych etapach rozwoju technologii alkilacja była przeprowadzana w fazie ciekłej, podczas gdy transalkilacja była początkowo prowadzona w fazie gazowej z katalizatorem na bazie ZSM-5, a ostatnio została zmieniona na fazę ciekłą z nowym katalizatorem.

W obu technologiach etylen jest wtryskiwany do stacjonarnego reaktora alkilacji o wielu stopniach zaawansowania w obecności nadmiaru ciekłego benzenu (stosunek benzenu do etylenu jest wysoki): 4–6:1). Żywotność obu typów stosowanych katalizatorów zwiększa się do trzech lat (lub, jak wynika z niektórych raportów, nawet więcej). Temperatury reakcji są utrzymywane poniżej temperatury krytycznej benzenu - 289 °C, zwykle od 240 °C do 270 °C, a ciśnienie musi być wystarczająco wysokie, aby utrzymać wszystkie składniki w fazie ciekłej – rzędu 4 MPa. Całkowita wydajność etylobenzenu w tych technologiach wynosi ponad 99 %, a wsad etylenowa jest zazwyczaj czystością polimerową. Zarówno MCM-22, jak i β zeolit pokonują problemy związane z oligomeryzacją i krakowaniem, ponieważ są wysoce aktywne w procesie alkilacji i nieaktywne w procesie oligomeryzacji i krakingu.

Zaletami tych technologii w porównaniu z technologiami fazy parowej są lepsza kontrola termiczna, niższe temperatury reakcji, zmniejszone reakcje uboczne (i powstawanie produktów ubocznych) oraz dłuższy czas trwania katalizatora. Charakterystyczną cechą konstrukcyjną reaktora umożliwiającą takie rozwiązanie jest wielopunktowe wtryskiwanie etylenu - przez kilka punktów wtryskowych (dysz) wzdłuż sekcji alkilacji reaktora, zamiast dostarczania go w wejściu do stałego złoża. Pozwala to na pochłanianie ciepła reakcji i przekazywanie go przez wymienniki ciepła/chłodnice do pary, co pozwala uniknąć problemów związanych z reakcjami ubocznymi i przedłużyć żywotność katalizatora [51, Welch i wsp. 2012], [58, Aspen 1999], [59, CBI/UOP 2016].

Obydwie technologie wymagają znacznego nakładu ciepła ze względu na obróbkę nadmiaru benzenu (kolumny destylacyjne w procesie odzysku i obróbki wstępnej), choć mniej niż w przypadku procesów w fazie gazowej (stosunek nadmiaru benzenu zmniejsza się o połowę w procesie w fazie ciekłej). Niemniej jednak obie technologie nadal dają wiele możliwości w zakresie odzysku ciepła i integracji popytu i podaży na ciepło.

d) Proces zeolityczny w fazie ciekłej z fazą parową, mieszany

Technologia wykorzystująca destylację katalityczną do produkcji etylobenzenu została skomercjalizowana w 1994 roku. Technologia ta łączy katalityczne alkilowanie benzenu i destylację w jednym reaktorze. Przeciwbieżnie przepływają strumienie benzenu i etylenu: ciekły benzen wprowadzany na górze i gazowy etylen na dole kolumny destylacji reaktywnej. Katalizator na bazie Y-zeolitu został początkowo użyty, ale później zmieniony na katalizator na bazie β -zeolitu. Katalizator jest układany w bele i w miarę jak gazowy etylen rozpuszcza się w benzenie, alkiluje on benzen do etylobenzenu, a ciepło uwolnione w wyniku reakcji kieruje destylację benzenu do górnych części kolumny przedreakcyjnej. Wydawany w tej reakcji etylen stanowi siłę napędową dla większej ilości etylenu z fazy parowej do rozpuszczenia w benzenie i kontynuowania alkilacji. W dolnej części kolumny, z mieszaniny produktów reakcji - głównie polietylenów - odzyskuje się ciekły etylobenzen, który jest transalkilowany w oddzielnym reaktorze fazy ciekłej. Temperatury reakcji wahają się od 150 °C do 195 °C w sekcji alkilacji i wynoszą około 300 °C w sekcji odpędzania/rektyfikacji. Zakres ciśnień wynosi od 1,6 MPa do 2,1 MPa. Stosunki molowe benzenu do etylenu są porównywalne do technologii fazy ciekłej w zakresie 4-5:1. Całkowita wydajność etylobenzenu wynosi ponad 99%, co - wraz z niskim zużyciem energii przez „samowystarczającą” destylację reaktywną, stosunkowo długą żywotność katalizatora do dwóch lat i zmniejszone zapotrzebowanie na jednostki destylacyjne związane z benzenem - sprawia, że jest to technologia bardzo atrakcyjna ekonomicznie. Fakt, że zasilanie etylenem ma postać gazową, sprawia, że nadaje się również do rozcieńczonych źródeł etylenu, takich jak gaz odłotowy FCC. [137, Yang i wsp. 2016]

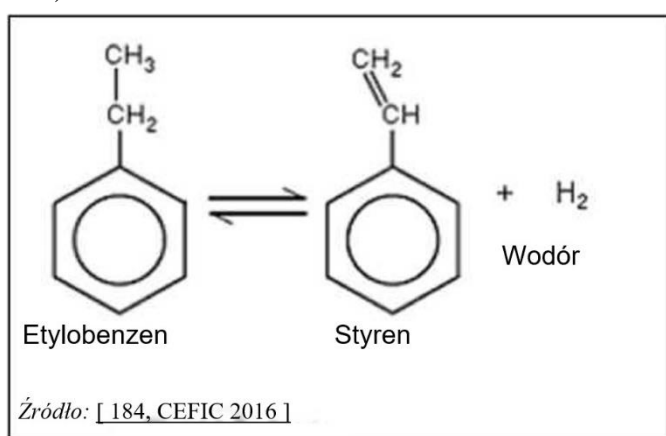
Główną zaletą procesów z fazami ciekłymi w porównaniu z procesami z fazami parowymi jest to, że przebiegają one w niższych temperaturach i dlatego w wyniku krakingu powstaje mniej ksyleny. Ksylen jest trudny do oddzielenia od etylobenzenu i zatrać monomer styrenu. Zawartość ksyleny w etylobenzenu produkowanym w procesach z fazami parowymi jest trudna do ograniczenia do poniżej 600 ppm, podczas gdy w procesach z fazami ciekłymi łatwo jest osiągnąć tylko około 10 ppm. Co więcej, stosunek benzenu do etylenu jest znacznie niższy w procesach w fazie ciekłej. Mniej nadmiaru benzenu musi zostać poddany recyklingowi i rozproszony. Inne zalety etylowania w fazie ciekłej to lepsza kontrola termiczna i dłuższe czasy życia katalizatora, które umożliwiają regenerację poza miejscem pracy i ułatwiają kontrolę zanieczyszczenia.

Proces separacji

Alternatywą dla alkilacji jest proces ekstrakcji poprzez oddzielenie od mieszanych strumieni ksylenu. W latach 60-tych XX wieku w Stanach Zjednoczonych, Europie i Japonii wybudowano kilka zakładów, które odzyskiwały etylobenzen poprzez frakcjonowanie mieszanych ksylenów produkowanych w rafineryjnych jednostkach reformingu katalitycznego. Oddzielenie wymaga zazwyczaj trzech kolumn destylacyjnych w szeregu, z których każda ma ponad 100 etapów (tzw. superfrakcjonowanie). Praktyka ta została w dużej mierze zaniechana ze względu na słabą ekonomię, wynikającą z wysokich kosztów energii i inwestycji, a także niewielkie korzyści skali w porównaniu ze starszymi szlakami alkilacji. W związku z tym nie będzie ona dalej omawiana w tym rozdziale.

5.2.1.2 Ścieżki technologiczne produkcji styrenu**a) Produkcja styrenu poprzez odwodornienie etylobenzenu**

Większość handlowej produkcji styrenu (~ 85 %) odbywa się poprzez bezpośrednie odwodornienie etylobenzenu. Reakcja ta polega na odwracalnej, endotermicznej przemianie etylobenzenu w styren i wodór (patrz Rycina 5.2).



Rycina 5.2: Konwersja etylobenzenu do styrenu i wodoru

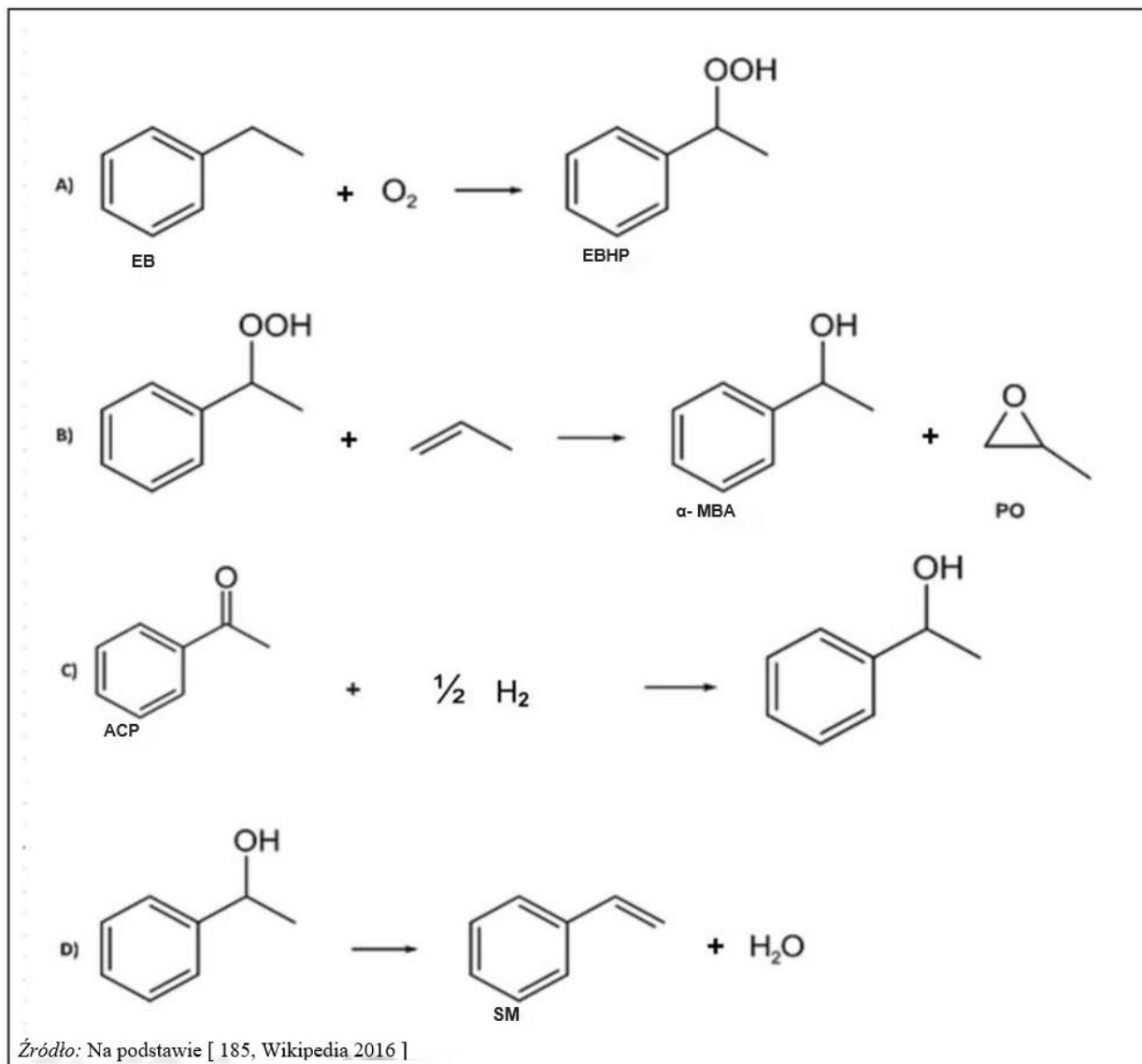
Reakcja przebiega termicznie z niską wydajnością i katalitycznie z wysoką wydajnością. Zazwyczaj przeprowadza się ją pod niskim ciśnieniem, aby zapewnić, że reakcja w przód (w kierunku produktów) jest bardziej korzystna niż w tył. Reakcje konkurencyjne to termiczna degradacja etylenu do benzenu lub węgla i wodoru oraz katalityczne uwodornienie styrenu do toluenu i metanu. Węgiel działa jak trucizna na katalizator tlenku żelaza. Poprzez włączenie potasu do katalizatora, staje się on samooczyszczający się poprzez intensyfikację utleniania węgla parą wodną, tworząc dwutlenek węgla i wodór, które są usuwane z reaktora za pomocą gazów odlotowych.

Stosowane katalizatory są zazwyczaj mieszaniną tlenku żelaza i chromu z dodatkiem tlenku potasu lub węglanu. Typowe warunki pracy w reaktorach komercyjnych to około 620 °C i niskie ciśnienie. Ogólna wydajność zależy od relacji pomiędzy konwersją katalityczną na styren a krakowaniem termicznym produktów ubocznych. W typowych warunkach równowagi osiągnięta jest odwracalna konwersja etylobenzenu wynosząca 80 %. Jednak czas i temperatura niezbędne do osiągnięcia tego celu powodują nadmierny kraking termiczny, więc jednostki komercyjne zazwyczaj pracują na poziomie konwersji 50-70 % wag., z wydajnością 88-95 % mol.

Para wprowadzona do reaktora obniża ciśnienie cząstkowe etylobenzenu i przesuną równowagę w kierunku styrenu, minimalizując straty spowodowane krakingiem termicznym. Dostarcza również ciepło potrzebne do reakcji i oczyszcza katalizator poprzez reakcję z węglem w celu wytworzenia dwutlenku węgla i wodoru [63, James i wsp. 2012].

b) Produkcja styrenu w koprodukcji z tlenkiem propylenu

Styren jest współwytwarzany w procesie **peroksydacji** z tlenkiem propylenu. W tym procesie etylobenzen jest utleniany w powietrzu, tworząc nadtlenek etylobenzenu (EBHP) (A na Rycinie 5.3). Wodoronadtlenek ten jest następnie wykorzystywany do utleniania propylenu do tlenku propylenu za pomocą katalizatora epoksydacyjnego (jednorodnego lub heterogenicznego na bazie krzemionki na bazie Mo-) i wytwarzania niewielkich ilości alkoholu α -metylobenzylowego (α -MBA, znanego również jako 1-fenyletanol) oraz acetofenonu (ACP) (B na Rycinie 5.3). Aby poprawić wydajność, ACP jest przekształcany w α -MBA za pomocą katalizatora - mieszaniny cynku i tlenku miedzi (C na Rycinie 5.3). Powstały α -MBA jest następnie odwadniany w obecności kwaśnego katalizatora, otrzymując styren (D na Rycinie 5.3) [63, James i wsp. 2012].



Rycina 5.3: Reakcje w procesie peroksydacji

W procesie etylobenzenowym powstaje 2-2,5 kg styrenu na kilogram PO. Oczywiście, obecność tych współproduktów może być wadą, jeśli wymagania wobec SM i PO nie są odpowiednio zrównoważone. Działalność gospodarcza wymaga zintegrowania z kompleksem rafineryjnym, w którym mieszane butany i etylobenzen są łatwo dostępne; lub zintegrowania z procesem petrochemicznym, który jest na ogół bardziej efektywny.

c) Produkcja styrenu z innych surowców

Poniżej opisano krótko alternatywne procesy produkcji styrenu.

Styren z benzyny do pirolizy: Mieszanka aromatyczna („benzyna do pirolizy”) zawierająca styren jest otrzymywana w wyniku krakingu termicznego benzyny ciężkiej lub oleju napędowego. Odzyskiwanie styrenu zaproponowano na podstawie destylacji ekstrakcyjnej z dimetyloformamidu lub dimetyloacetamidu, poprzez adsorpcję, tworzenie kompleksów lub rozdzielanie membran. Jednakże jak dotąd żadna z tych metod nie była wykorzystywana w celach komercyjnych. Proces ten nie jest zatem dalej rozważany.

Styren z butadienu: Kolejna, szeroko badana droga do produkcji styrenu zaczyna się od dimeryzowania 1,3-butadienu przez Diels-Alder do 4-winylocykloheksenu. Reakcja ta jest egzotermiczna i może być przeprowadzana zarówno termicznie jak i katalitycznie. Procesy termiczne wymagają temperatury około 140 °C i ciśnienia około 4 MPa. Ta droga do styrenu nie jest jeszcze ekonomicznie atrakcyjna, ale dostępność i cena butadienu w przyszłości może to uczynić. Proces ten nie jest zatem dalej rozważany.

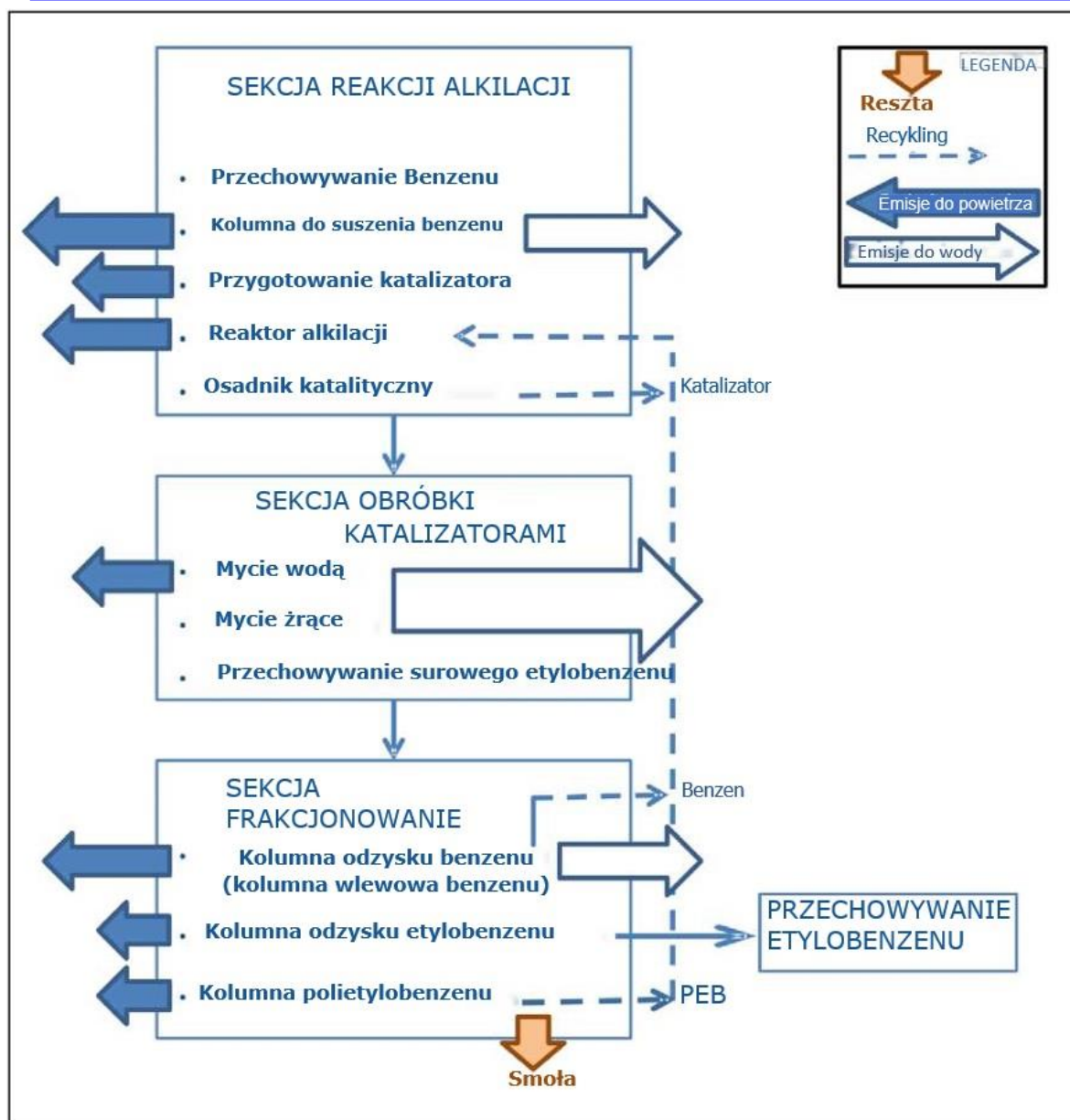
Styren z toluenu: Było wiele prób znalezienia drogi do styrenu zaczynając od toluenu. Toluen jest łatwo dostępny, jest zazwyczaj o co najmniej 15 % tańszy od benzenu i nie jest aż tak toksyczny. Jednak żaden proces nie stał się jeszcze konkurencyjny komercyjnie. Firma Monsanto prowadziła szeroko zakrojone prace nad procesem produkcji styrenu, począwszy od utleniania powietrza, ale nie ogłoszono jeszcze żadnych zakładów komercyjnych. Proces ten nie jest zatem dalej rozważany.

5.2.2 Produkcja etylobenzenu metodą alkilacji

5.2.2.1 Opis procesu

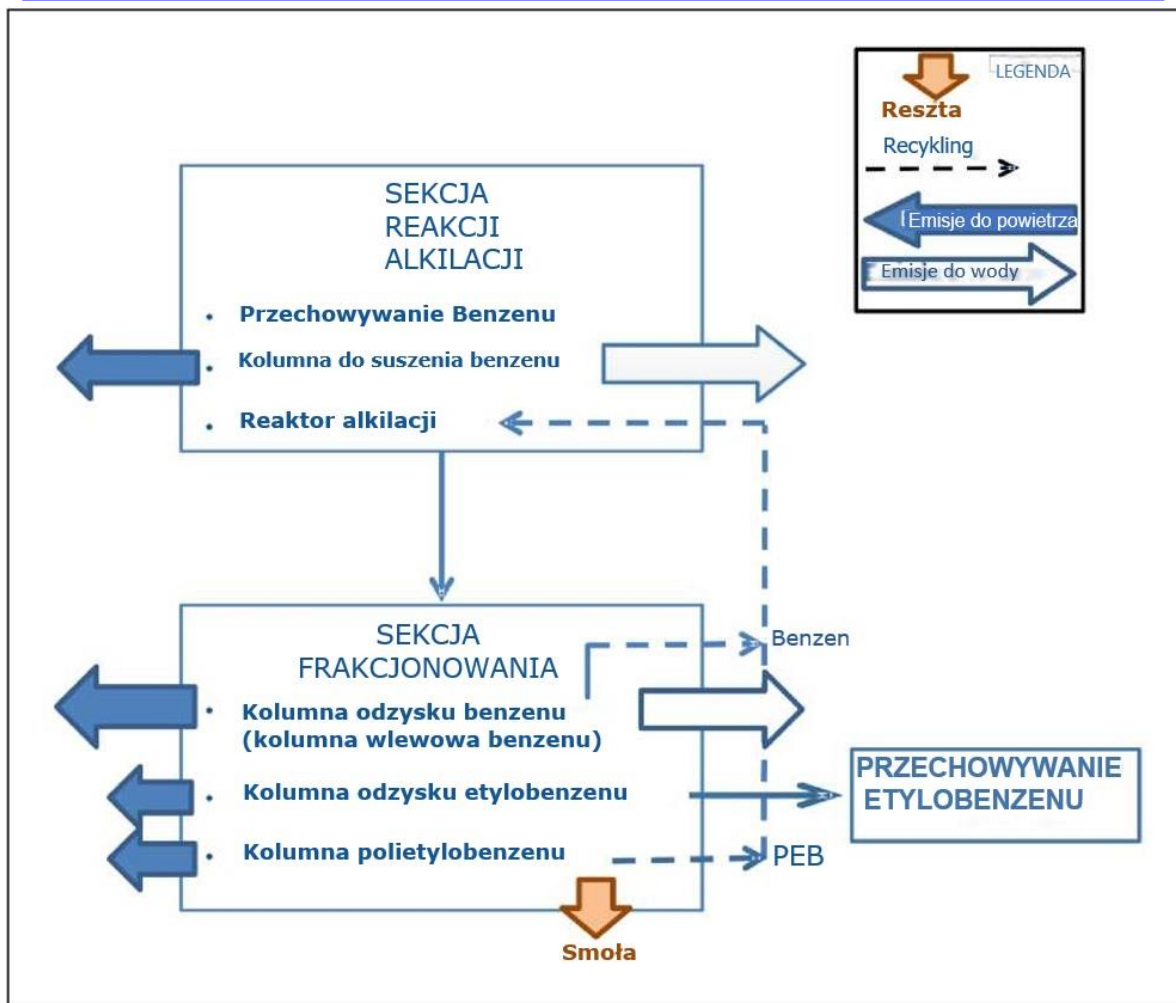
Podstawowe etapy procesu w zakładzie produkcji etylobenzenu to obróbka wstępna surowców, alkilacja i transalkilacja oraz oddzielanie produktów w instalacji frakcjonowania. Procesy katalityczne AlCl_3 - posiadają jednostki manipulacyjne związane z katalizatorem (do przygotowania i wymiany katalizatora, do usuwania lub oddzielania zużytego katalizatora od ścieków z reakcji oraz do odzysku i/lub oczyszczania zużytego katalizatora).

Głównymi procesami w produkcji etylobenzenu na drodze alkilacji są procesy katalizowania aluminium-chlorku glinu i zeolitu. Schematy blokowe obu procesów przedstawiono na rysunkach 5.4 i 5.5, przy czym główne procesy i operacje jednostkowe przedstawiono w grupach zgodnie z ich funkcją w procesie. Następnie omawiane są możliwe konfiguracje urządzeń odnoszące się do konkretnej technologii w zależności od zastosowanego katalizatora i fazy, w której przebiega reakcja.



Rycina 5.4: Schemat blokowy produkcji katalizowanego AlCl₃, etylobenzenu

Oczywistą różnicą pomiędzy obydwoima procesami jest to, że wykorzystują one różne katalizatory, co z kolei determinuje pewne specyficzne jednostki i ustalenia potrzebne do dostosowania procesu. Proces chlorowania aluminium posiada zatem dodatkowe **jednostki związane z obsługą katalizatorów**, które nie są potrzebne w procesie zeolitowym. Ta sekcja zajmująca się obsługą katalizatorów składa się z (i) zespołów przygotowania/wymieniania katalizatorów oraz (ii) usuwania/oddzielania katalizatorów lub tzw. zużytych zespołów przetwarzania katalizatorów. W starszych technologiach usuwania chorku glinu, jednostki usuwania katalizatorów służą zarówno (i) do oddzielania płynnego kompleksu katalizatora od ścieków z reaktora, jak i (ii) do usuwania katalizatora rozpuszczonego w mieszaninie produktów organicznych. Nowoczesne technologie chorku glinu wykorzystują tylko te ostatnie. Urządzenia do usuwania/oddzielania katalizatorów składają się z różnych sekcji płukania (kwas/woda, żrący), w których faza produktu organicznego jest oddzielana od katalizatora i innych kwaśnych produktów ubocznych, które są neutralizowane. Ścieki wodne z tych urządzeń są wykorzystywane albo do recyklingu katalizatora z powrotem do reaktora, albo do ponownego wykorzystania w sekcjach przemysławania, albo te produkty uboczne są zagęszczane i wykorzystywane/sprzedawane do innych zastosowań.



Rycina 5.5: Schemat blokowy produkcji katalizowanego zeolitem etylobenzenu

Pomimo pewnych różnic między procesami chlorku glinu i zeolitów, które pochodzą z różnych stosowanych katalizatorów, istnieje również wiele podobnych etapów procesu, z których pierwszym są reakcje **alkilowania i transalkilowania** zachodzące w obu procesach. Postępują one albo w tym samym, albo w oddzielnych **reaktorach**. Oba procesy posiadają również **jednostki związane z benzenem**, przeznaczone do wstępnej obróbki/suszenia wsadu lub do oddzielania nadmiaru benzenu z produktów reakcji (kolumna odzysku benzenu), lub lżejsze benzenowe wsady lub ścieki z reaktora (kolumna spustowa lub świetlna benzenu) w celu ponownego wprowadzenia ich do reaktorów (alkilacja lub transalkilacja). Kolejną cechą wspólną obu procesów są **jednostki oczyszczania lub frakcjonowania**, w których produkty reakcji są oddzielane od produktów ubocznych, nieprzereagowany surowiec, produkty uboczne i pozostałości. Jednostki frakcjonujące to kolumny destylacyjne z osadnikami i/lub dekanterami po sekcjach kondensacji górnej. Kolumny rozdzielające i destylacyjne wyłożone są w następującej kolejności: najpierw nieprzereagowany benzen oddzielany jest w kolumnie odzyskiwania benzenu, następnie etylobenzen oddzielany jest od cięższych produktów reakcji, a na koniec polietylobenzeny (PEB) oddzielane są od pozostałości i innych cięższych produktów ubocznych i ponownie wprowadzane do reaktora transalkilacji.

5.2.2.1.1 Wstępna obróbka materiału wsadowego

Materiał wsadowy

Etylen stosowany w tym procesie może być dostarczany jako polimer, chemikalia lub czasami w postaci rozcieńczonej, np. gazy odlotowe z krakingu katalizacyjnego cieczą (FCC) lub częściowo oczyszczone gazy odlotowe z urządzeń do frakcjonowania etylenu z niższej produkcji olefin (benzyna ciężka z krakingu parowego lub olej gazowy), zawierające zazwyczaj 10-25 % mol etylenu. Klasy chemicznej, FCC i częściowo oczyszczony etylen są często określane jako 'diluted etylen, w tym sensie, że surowiec zawiera znaczną część cząsteczek innych niż etylen: zazwyczaj od 20 % do 80 % masy.

Wsad **benzenu** stosowany w tym procesie może również mieć różną czystość od tak zwanego surowego lub zanieczyszczonego benzenu (85–96% wag. Benzenu) odzyskanego z innych niższych procesów olefinowych, aromatycznych lub rafineryjnych (pirogazowych) do wysokiej czystości (99,99% % wag.) benzenu.

Innymi składnikami takiego surowego surowca benzenowego są związki alifatyczne lub niearomatyczne (cykloheksan, dimetylopentan, metylocykloheksan, n-heptan itp.) I inne zanieczyszczenia (np. Związki siarki lub azotu), które mogą, w zależności od warunków reakcji (T, p), powodują zatrucie lub zanieczyszczenie katalizatora, tworzą produkty uboczne w reakcjach ubocznych, zwiększają korozję sprzętu i rurociągów itp. Problemów tych można z powodzeniem uniknąć w procesach katalizowanych zeolitem (w fazie pary lub w fazie ciekłej) przy obniżaniu temperatury reakcji.

Niebenzenowe i nieetylenowe składniki wsadu będą musiały być oddzielone od produktów reakcji i mogą powodować zwiększone strumienie gazów i ścieków w procesie.

Zanieczyszczenia wsadowe lub składniki nieetylenowe i nie-benzenowe są czasami oddzielane od wsadu (przed reakcją), a czasami od produktów/ścieków z reaktora (po reakcji). Może to w znacznym stopniu wpływać na operacje przetwarzania, katalizator (aktywność, selektywność i trwałość), wydajność reakcji, reakcje uboczne, produkty uboczne, gazy odlotowe, ścieki i pozostałości. Jednostki potrzebne do ich usunięcia, oddzielenia i dalszego oczyszczania są omówione poniżej.

Jednostki stosowane do obróbki wstępnej substratów

Do wstępnej obróbki surowca benzenowego najczęściej stosuje się **kolumnę do suszenia benzenu** oraz **osadnik lub dekanter**. W zależności od składników wsadu (jak węglowodory lekkie/gazowe), kolumna drenarska do benzenu może również służyć jako wstępna obróbka wstępna dla wsadu benzenu. W przypadku wsadów benzenowych z bardzo małą ilością zanieczyszczeń, **kolumna do suszenia benzenu** jest stosowana przede wszystkim do usuwania i obniżania zawartości wody do 0,01 % wag. lub poniżej. W niektórych konfiguracjach instalacji stosuje się **dekantery** (dodatkowe lub zamiast kolumny suszenia benzenu) do usuwania zawartości wody.

Do wstępnej obróbki substratów etylenu, złoża **ochronne** lub **filtry z żywicy jonowymiennnej** stosowane są do usuwania zanieczyszczeń substratów - związków siarki, azotu i hydroksylowych. Osłony przeciwpożarowe to stałe złoża z materiału chłonnego, takiego jak korund, glina lub tlenki metali. W procesie etylobenzenowym nie jest niczym nietypowym stosowanie tego samego katalizatora, który jest stosowany w reaktorze alkilacji/transalkilacji w celu wychwytywania zanieczyszczeń z wsadu poprzez adsorpcję, a tym samym zwiększenia trwałości katalizatora reaktora. W szczególności katalizatory zeolitowe są bardzo wrażliwe na zanieczyszczenia cząsteczkami polarnymi obecnymi w benzenie i etylenie.

Kolumna do **suszenia benzenu** jest kolumną destylacyjną, zwykle zaprojektowaną jako prosta sekcja do usuwania nadmiaru **benzenu** do destylacji, pracująca pod średnim lub niskim ciśnieniem. Górny skraplacz tej kolumny destylacyjnej może być wykorzystywany do odzyskiwania ciepła i wytwarzania pary wodnej. Dwie fazy są zbierane na górze: faza wodna i faza węglowodorowa; są one oddzielane za pomocą **dekantera**. Odzyskany benzen jest przesyłany do reaktora i ścieki do dalszego oczyszczania. Ta część górnego strumienia może, w przypadku wsadów z rozcieńczonym benzenem, składać się również z niewielkich ilości fazy gazowej, chociaż bardziej powszechne jest oddzielanie tych składników od ścieków z reaktora w kolumnie odzyskiwania benzenu po alkilacji.

5.2.2.1.2 Jednostki alkilacji i transalkilacji

Reakcja alkilacji zachodzi poprzez zmieszanie nadmiaru benzenu z etylenem w obecności katalizatora w reaktorze alkilacji. Reakcja jest egzotermiczna i chociaż istnieje nadmiar benzenu, a niektóre specyficzne cechy konstrukcyjne reaktora pozwalają uniknąć reakcji ubocznych, część etylenu (w zależności od selektywności katalizatora) reaguje dalej z etylobenzenem, tworząc izomery dietylobenzenu i trietylobenzenu wraz z mniejszymi ilościami cięższych związków aromatycznych.

Posiadanie stechiometrycznego nadmiaru benzenu w pętli alkilacji minimalizuje powstawanie polietylobenzenów (PEB).

Te produkty uboczne są oddzielane i poddawane recyklingowi do reaktora transalkilacji, gdzie w obecności zwykle tego samego katalizatora, który jest wykorzystywany do reakcji alkilacji, polietylobenzeny są poddawane reakcji z benzenem do etylobenzenu.

Konstrukcja reaktora

Reaktory alkilacji $AlCl_3$ mogą być bardzo zróżnicowane pod względem konstrukcji w celu zapewnienia efektywnego przenoszenia masy, kontroli temperatury reaktora i wystarczającego odzysku ciepła. Reaktory mogą być prostymi reaktorami ze zbiornikiem ciągłym z mieszadłem (CSTR) z jedną lub wieloma komorami, z różnymi dyszami wlotowymi, sparametryzowanymi i mieszadłami, lub reaktorami przepływowymi z rurką w skorupce, których konstrukcja zapewnia większy przepływ w rurce oraz dobre mieszanie i kontakt reagentów podczas reakcji. Reaktory mogą być eksploatowane w trybie jedno- lub wieloprzejściowym w celu kontroli temperatury reakcji (reakcja egzotermiczna) i zapewnienia odpowiednich czasów styków. W starszych procesach $AlCl_3$, faza ciekła kompleksu katalitycznego zapobiega pracy w temperaturach wyższych niż 130 °C, co następnie powoduje konieczność dłuższych czasów kontaktu/ przebywania, wynoszących 30-60 minut. We współczesnych procesach $AlCl_3$, w których stosuje się mniejsze ilości katalizatora rozpuszczonego w reagentach, temperatury mogą być wyższe, tj. 150–190 °C lub nawet więcej niż 200 °C, a czasy kontaktu są znacznie krótsze (w reaktorach wieloprzepustowych, np. w zakresie sekund) [140, patent US 3848012 A 1974 [141, patent W O9116285 A1 1991].

Niektóre układy wykorzystują ten sam reaktor do reakcji alkilowania i transalkilacji, a niektóre wykorzystują oddzielne reaktory. Ze względu na korozyjne zachowanie $AlCl_3$, w częściach reaktora i rur mających kontakt z katalizatorem należy stosować materiały i powłoki odporne na korozję. Stosowane materiały obejmują powłoki z Hastelloy, stali nierdzewnej oraz szkła i emalii.

Reaktory alkilacji zeolitu: W wielkoskalowych procesach przemysłowych może być wykorzystywany reaktor stacjonarny pracujący w trybie ciągłym z przepływem w górę lub w dół albo reaktor z ruchomym złożem pracujący z katalizatorem równoległym lub przeciwrządowym i przepływem węglowodorów. Reaktory te mogą zawierać jedno- lub wielostopniowe złożo katalizatora i mogą być wyposażone w międzystopniowe (wielopunktowe) dodawanie etylenu oraz międzystopniowe chłodzenie (wymenniki ciepła). Mogą one pracować w trybie jedno- lub wieloprzejściowym, w zależności od kinetyki reakcji i innych właściwości zasilania i konstrukcji. Ze względu na niekorozyjny charakter ścieków z reakcji, reaktorów i katalizatorów, jako materiału do budowy reaktorów i rurociągów można użyć zwykłej stali węglowej.

5.2.2.1.3 Katalizatory i jednostki związane z katalizatorami stosowane w produkcji etylobenzenu

5.2.2.1.3.1 Katalizator $AlCl_3$

[140, patent US 3848012 A 1974], [142, Weissermel i wsp. 2008].

Bezwodny $AlCl_3$ jest znanym katalizatorem Friedel-Crafts. Jest to przedstawiciel halogenków kwasu (kwasy Lewisa), które mają pozbawiony elektronów centralny atom metalu zdolny do odbioru elektronów z odczynników (zasadowych). W wielu reakcjach Friedel-Crafts muszą być stosowane znaczne ilości $AlCl_3$, znacznie przekraczające ilości potrzebne do uznania ich za katalityczne. Dzieje się tak dlatego, że kwasy Lewisa lub Brønsteda są ze sobą powiązane, albo tworząc kompleksy stechiometryczne z odczynnikami i produktami (takimi jak związki karbonylowe), albo uczestnicząc jako jony przeciwne w tworzeniu „czerwonego oleju” (systemy składające się z kompleksów karboksacyjnych powstałych w wyniku protonacji lub alkilacji związków aromatycznych). W procesie alkilacji benzenu z etylenem w starszym procesie stosowany jest kompleks katalityczny „czerwony olej”, podczas gdy nowoczesny proces ma na celu uniknięcie jego powstawania i zmniejszenie ilości potrzebnego katalizatora.

W temperaturach wyższych niż 130 °C następuje szybki spadek aktywności kompleksu katalitycznego

AlCl_3 . Ponadto, niektóre niearomatyczne i poliaromatyczne węglowodory mogą się tworzyć, które mają charakter żrący i preferencyjnie rozpuszczają się w wysoce kwaśnym kompleksie katalitycznym. Przy ciągłej recykulacji kompleksu katalitycznego te ciężkie substancje aromatyczne mają tendencję do degradacji i polimeryzacji w kierunku produktu podobnego do osadu, zwanego „olejem do zmiękczenia bitumów i asfaltów” lub smołą. Stopniowemu spadkowi aktywności katalitycznej można przeciwdziałać poprzez częściowe usunięcie katalizatora i zastąpienie go świeżym katalizatorem.

W nowoczesnym procesie katalitycznym AlCl_3 , w którym wykorzystuje się wyłącznie katalizator rozpuszczony w ściekach z reakcji, konieczne jest ciągłe uzupełnianie świeżym katalizatorem; sprawia to, że wszelkie zabiegi mające na celu usunięcie z reaktorów substancji trujących o niskim stężeniu nie są konieczne, z wyjątkiem wody, która może być obecna w benzenie w zbyt wysokim stężeniu, powodując nadmierne zużycie katalizatora.

5.2.2.1.3.2 Jednostka wymiany/przygotowania katalizatora AlCl_3

[143, Reddy i wsp. 2013].

Kompleks katalityczny („czerwony olej”) (proces starszy) lub strumień zasilający/recyklingowy z rozpuszczonym katalizatorem (proces nowoczesny) jest przygotowywany poprzez rozpuszczenie granulowanego bezwodnego (higroskopijnego) chlorku glinu w proszku w zasilaniu benzenem lub w strumieniu recyklingowym (poli)etylobenzenu. Kompleks katalityczny zawiera do jednej trzeciej AlCl_3 , podczas gdy dla rozpuszczonego strumienia katalitycznego potrzeba znacznie mniej. Konkretnie, rozpuszczalność AlCl_3 w (poli) etylobenzenu (-ach) jest w zakresie od 0,001 mola do 0,0025 mola na mol etylenu (wchodzącego w reakcję), a rozpuszczalność AlCl_3 w benzenie wynosi 1,24 g/100 g benzenu w 80 °C i rośnie wraz z temperaturą. Do ścieków z katalizatora dodawany jest również promotor chlorku etylu, który w środowisku reakcji tworzy HCl lub HCl . Mieszanie katalizatora, promotora i wsadu odbywa się w oddzielnym zbiorniku/reaktorze przed dostarczeniem do reaktora alkilacji/transalkilacji. Temperatura reakcji wynosi 140-200 °C, ciśnienie 0,5-1 MPa, a czas przebywania co najmniej 15 minut (najlepiej 30-60 minut) [140, patent US 3848012 A 1974].

Przenoszenie proszku AlCl_3 za pomocą przenośnika pneumatycznego i zasypywanie go do zbiornika mieszającego jest możliwym źródłem emisji pyłów i HCl . Minimalna ilość HCl może być również obecna w gazach odlotowych zebranych z obróbki AlCl_3 ze względu na jego reakcję z parą wodną w powietrzu (wilgotność), lub z reakcji pomiędzy promotorem a katalizatorem ze względu na mieszanie i parowanie z zbiornika mieszającego.

Kompleks katalityczny „czerwony olej” może być również przygotowany *in situ* poprzez reakcję metalu glinu i gazu HCl oraz rozpuszczenie produktu (AlCl_3) w etylobenzenu w zbiorniku/reaktorze w następującym stosunku: stały proszek glinu podawany przy 5 % wagowych, ciekły polietylobenzen podawany przy 57 % wagowych i gaz HCl podawany przy 38 % wagowych, w temperaturze 75 °C, pod ciśnieniem 207 kPa i przy czasie kontaktu wynoszącym 30 minut [141, patent W 09116285 A1 1991].

Emisje pyłu i HCl w gazach odlotowych z zamienników katalizatorów z chlorkiem glinu mogą być zmniejszone poprzez scrubbing wodą, która może być ponownie wykorzystana w części myjącej za reaktorami.

5.2.2.1.3.3 Zużyte jednostki obróbki katalizatora AlCl_3

Katalizator rozpuszczony w ściekach z reaktora organicznego jest usuwany przez pierwsze płukanie wodą (urządzenie do scrubbingu wodą), co powoduje, że większość chlorku glinu rozpuszcza się w fazie wodnej. Następnie wykonuje się drugi (lub więcej) etap przemywania rozcieńczonym roztworem NaOH (żrący roztwór płuczący) w celu usunięcia pozostałości rozpuszczonego katalizatora chlorku glinu.

Kwaśne ścieki wodne z płukania wodnego oraz słone ścieki alkaliczne z płukania żrącego są dekantowane (w dekanterze/osadniku po etapie płukania) z fazy ścieków organicznych, które przechodzą do sekcji frakcjonowania w celu dalszego oczyszczania. Oba ścieki wodne z oczyszczania zużytych katalizatorów mogą być dalej oczyszczane.

Kwaśny ściek wodny jest wodnym roztworem chlorków glinu i kwasów organicznych, nasyconych lotnymi związkami organicznymi, głównie benzenem i etylobenzenem. Zawartość VOC może być zmniejszona przez usuwanie pary wodnej. Jeżeli zakład produkcji etylobenzenu znajduje się obok zakładu produkcji monomeru styrenu, strumień ten może zostać usunięty razem ze ściekami wodnymi z sekcji odwodornienia. Gazy odpadowe z procesu usuwania zanieczyszczeń (VOC) są następnie kierowane do jednostki spalania lub utleniacza termicznego.

Pozostały roztwór AlCl_3 może zostać zagęszczony przez odparowanie nisko wrzącego roztworu HCl i wody. Skoncentrowany roztwór AlCl_3 może być ponownie wykorzystany w oczyszczalni. Faza parowa z odparowania jest oczyszczana wodą w celu utworzenia rozcieńczonego roztworu HCl , który może być ponownie wykorzystany w preparacie katalizatora (jako promotor) lub jako stabilizator pH dla żrących ścieków z płukania. Gaz odpadowy z płuczki może nadal zawierać trochę HCl , ale przepływ masy i stężenie są bardzo niskie z powodu wysokiej rozpuszczalności HCl w wodzie [144, Campbell 1977].

Alkaliczny ściek żrący zawiera rozcieńczony roztwór NaOH , sól (NaCl) i wodorotlenek glinu ($\text{Al}(\text{OH})_3$) i jest nasycony węglowodorami (benzen i etylen). Również w tym przypadku węglowodory mogą być usuwane przez odpędzanie z parą wodną, a pozostałe ścieki są neutralizowane za pomocą roztworu HCl z roztworu stężonego AlCl_3 lub świeżego kwasu - przed oczyszczeniem we wspólnej oczyszczalni ścieków.

5.2.2.1.3.4 Zeolity

[146, patent WO 2007081923 A2 2007].

Rosnąca troska o środowisko i rozwój zielonych procesów opartych na niejednorodnej katalityce są siłą napędową, nie tylko dla poprawy konwencjonalnych zeolitów, ale także dla odkrycia nowych sit molekularnych o nowej architekturze porów.

Kwasowość w zeolitach jest generowana przez miejsca występowania kwasów Brønsteda i Lewisa. Pierwsze z nich przypisuje się protonom kompensującym ujemny ładunek sieciowy atomu tlenu w pobliżu atomu aluminium, podczas gdy drugie uważa się za wynikające z miejsc defektów sieci i/lub pozastrukturalnych związków aluminium. Zeolity są stabilne termicznie do $800\text{ }^\circ\text{C}$, umożliwiając reakcje wysokotemperaturowe i regenerację termiczną zużytych katalizatorów poprzez spalanie pozostałości węglowych w strumieniach gazów zawierających tlen. Zeolity mogą być syntezowane w różnych rozmiarach porów. Ilość i wytrzymałość miejsc z kwasem Brønsteda, jak również rozmiary kryształów, mogą być regulowane.

Wymiary porów są tego samego rzędu wielkości co molekuly odczynników i produktów reakcji. Wysoka selektywność tych materiałów w reakcjach alkilowania lub transalkilowania, na przykład w procesie alkilowania benzenu do etylobenzenu lub transalkilowania benzenu dietylobenzenem, leży zarówno w jego szczególnej charakterystyce kwasowej, jak i w selektywności kształtu dostosowanej do specyficznej struktury porów katalizatora.

Glinokrzemiany z trójwymiarowymi szkieletami składającymi się z czworościanów SiO_4 i AlO_4 (pierwotne bloki konstrukcyjne) tworzą pojedyncze lub podwójne 4-, 5-, 6-pięścieniowe (wtórne bloki konstrukcyjne) - cechą wyróżniającą mikroporowatą strukturę zeolitową. Najczęściej stosowane systemy są oparte na krzemionce i tlenku glinu. Jednakże wiele innych elementów zostało włączonych do struktury zeolitu.

Katalizatory zeolitowe najczęściej stosowane do etylowania benzenu to ZSM-5, Y, beta i MCM-22. Oprócz ZSM-5, który jest stosowany w procesie etylobenzenu w fazie gazowej, są one stosowane w fazie ciekłej, a zeolit Y jest również stosowany w procesach z fazami mieszanymi (destylacja katalityczna/reaktywna).

Tabela 5.2: Parametry strukturalne typowych zeolitów stosowanych do alkilowania benzenu

Sito molekularne (zeolit)	Kod IZA (struktura)	Okno główne (liczba pierścieni)	Wymiarowość kanału	Rozmiar poru/kanału (Nm)
MCM-22	MWW	10	2D	0,40 × 0,55
ZSM-5	MIF	10	3D	0,54 × 0,56
Beta	BEA	12	3D	0,76 × 0,64
T	FAU	12	3D	0,74

Źródło: [147, Cejka i wsp. 2010]

Katalizatory zeolitowe są stosowane w preparatach przygotowanych w postaci proszku lub granulek, które są wiązane lub pakowane do złoża. Typowe formułacje katalizatorów mogą zawierać około 20–50% wag. spoiwa, takiego jak glina, tlenek glinu lub krzemionka, które wiążą katalizator i oferują jego integralność strukturalną i dodatkową porowatość oraz 50–80% wag. sita molekularnego (zeolitu). Katalizator może być związany, oparty lub wytłaczany z dowolnym materiałem nośnym, takim jak tlenek glinu, krzemionka, glinokrzemian, tytan lub glina - w celu zwiększenia jego wytrzymałości mechanicznej i odporności na ścieranie.

[137, Yang i wsp. 2016], [147, Cejka i wsp. 2010].

Zeolit ZSM-5 ma strukturę MIF (typ szkieletowy) o trójwymiarowej strukturze 10-pierścieniowej (średnio-pory) i jest bardzo skuteczny w alkilacji parowej benzenu. Jest to wysoce krzemionkowy zeolit, stabilny termicznie i hydrotermicznie z regulowaną ilością i siłą kwasów. Zeolit ZSM-5 ze względu na unikalną strukturę porów i kwaśne właściwości jest szeroko stosowany w procesach petrochemicznych, takich jak krawing katalityczny cieczy (FCC), konwersja metanolu na propylen, konwersja metanolu na benzynę itp.

Zeolit Y jest faujasytem (typ ramowy FAU) sitem molekularnym o trójwymiarowej 12-pierścieniowej strukturze porów (duże pory). Ze względu na swoją nanokrystaliczną strukturę, większe przestrzenie międzykrystaliczne, dużą objętość porów, więcej kwaśnych miejsc na powierzchniach zewnętrznych, większą aktywność i lepszą stabilność, jest stosowany w niższych temperaturach w procesach ciekłych, jak i mieszanych (destylacja katalityczna). Chociaż wymagany stosunek benzenu do etylenu jest wysoki (~ 7:1), zeolit Y jest konkurencyjny ze względu na jego stabilność termiczną i długą żywotność katalizatora (około jednego roku).

Zeolit β ma trójwymiarową (porowatą strukturę typu BEA) 12-pierścieniową strukturę porów (duże pory), bogatą w krzemionkę strukturę i łatwo dostępne miejsca aktywne w porach, które są połączone wąskimi kanałami spiralnymi. Zeolit β daje wyższą ogólną konwersję etylenu i selektywność etylobenzenową niż zeolit Y. Stosunek benzenu do etylenu jest zmniejszony w porównaniu do zeolitu Y do 4:1, a żywotność katalizatora przedłużona do dwóch lat.

Zeolit MCM-22 jest dobrze znanym przedstawicielem zeolitów o strukturze MWW (typu szkieletowego) tworzonych przez układanie w stosy warstw podstawowych ze strukturą MWW. Zeolit MCM-22 ma osobliwą strukturę składającą się z dwóch niezależnych systemów porów dostępnych przez okna 10-pierścieniowe. Te różne rodzaje układów porowych odgrywają ważną rolę w zdolności katalitycznej tego zeolitu. Zeolit MCM-22 wykazuje aktywność porównywalną do zeolitu Y w alkilacji benzenu w fazie ciekłej, ale jest mniej aktywny niż zeolit β. Zaletą zeolitu MCM-22 jest to, że jego selektywność wobec etylobenzenu jest wyższa niż w przypadku zeolitów Y i β, co powoduje powstanie mniejszej ilości polietylobenzenów (które mogłyby być transalkilowane do etylobenzenu), w związku z czym generalnie mniejsze ilości EB są generowane podczas alkilowania benzenu z MCM-22 niż zeolitami Y i β. To, co czyni ten katalizator atrakcyjnym, to niski stosunek benzenu do etylenu (3:1 do 4:1) oraz jego stabilność (żywotność powyżej trzech lat).

Zeolit ZSM-5 o średniej strukturze porów nadaje się do stosowania w procesach parowo-fazowych, natomiast w procesach ciekłych jego opór dyfuzyjny na przenoszenie masy jest silniejszy i preferowane są zeolity o dużych porach, takie jak Y, β i MCM-22. Ponownie, β i MCM-22 są bardziej odpowiednie niż zeolit Y, ponieważ procesy katalizowane przez MCM-22 mogą być prowadzone przy niższych proporcjach benzenu do etylenu, a β-zeolit ma najwyższą aktywność katalityczną i tolerancję na trucizny.

5.2.2.1.3.5 Dezaktywacja i regeneracja katalizatora zeolitowego

[148, Argyle i wsp. 2015], [149, Flego i wsp. 1999].

Mechanizmy dezaktywacji

Dezaktywacja katalizatora, utrata w czasie aktywności katalitycznej i/lub selektywności, jest problemem o dużym i ciągłym znaczeniu ze względu na koszty wymiany katalizatora i wyłączenia procesu.

Katalizator nieuchronnie rozpada się, jednak utrata aktywności w dobrze kontrolowanym procesie następuje zazwyczaj powoli. Z drugiej strony, zaburzenia procesu lub źle zaprojektowany osprzęt mogą doprowadzić do szybkiego spadku wydajności katalizatora.

Najważniejsze mechanizmy dezaktywacji katalizatora zeolitowego w alkilacji benzenu to zatrucie i zanieczyszczenie.

Zatrucie jest silną chemisorpcją reaktorów, produktów lub zanieczyszczeń w miejscach, które w przeciwnym razie byłyby dostępne do katalizy. To, czy dany związek działa jak trucizna, zależy od jego siły adsorpcji w stosunku do innych związków konkurujących o miejsca katalityczne. Trucizny katalityczne można sklasyfikować według ich składu chemicznego, selektywności dla miejsc aktywnych i rodzajów reakcji zatrutych. Zasady organiczne, węglowodory i metale ciężkie są powszechnie stosowanymi truciznami dla katalizatorów krzemionkowo-glinowo-zeolitowych stosowanych w reakcjach alkilacji.

Zanieczyszczenie to fizyczne (mechaniczne) osadzanie się związków z fazy ciekłej na powierzchni katalizatora, które powoduje utratę aktywności w wyniku zablokowania miejsc i/lub porów. Ze względu na ograniczone wymiary kanałów, w których znajdują się miejsca kwaśne i w których reagują molekuly, dezaktywacja jest szczególnie istotnym zjawiskiem. Może to być spowodowane zarówno przez zanieczyszczenie pojedynczych miejsc kwasowych, jak i przez fizyczne zablokowanie kanałów systemu porowatego; jest to spowodowane tworzeniem się substancji o dużej masie cząsteczkowej, które utrudniają swobodny przepływ odczynników i produktów oraz utrudniają proces reakcji. Osady organiczne są dwójakiego rodzaju: fazy lekkie (benzen, etylen, etylobenzen, dietylobenzeny), które łatwo desorbują się między 80 °C a 350 °C; i ciężkie oligomery, produkty polialkilowane i polikondensowane pierścienie aromatyczne (antraceny), które można usunąć tylko przez spalanie. Osady tych substancji na katalizatorze są nazywane koksem lub pakami. Jeśli nie są desorbowane lub usuwane przez spalanie, obniżają aktywność katalizatora i mogą również zanieczyszczać strumień produktu, z którego są one oddzielane w kolumnach destylacyjnych (takich jak PEB) jako tak zwane związki ciężkie, dolna frakcja, smoła lub olej do zmiękczenia bitumów i asfaltów.

Procedury regeneracji dla różnych zeolitów

[146, patent WO 2007081923 A2 2007].

Istnieją dwa rodzaje regeneracji katalizatorów zeolitowych *in situ*: obróbka cieplna z użyciem gazów i obróbka cieplna z użyciem węglowodorów aromatycznych.

Obróbka cieplna z wykorzystaniem gazów Katalizator może być regenerowany na *miejscu* poprzez przedmuchiwanie strumieniem gorącego gazu, gdy reaktor jest zdejmowany z linii produkcyjnej.

Strumień oczyszczający (gaz regeneracyjny) może zawierać dowolny odpowiedni gaz obojętny (np. azot). Procedura regeneracji polega na stopniowym ogrzaniu katalizatora do temperatury wyższej niż temperatura reakcji i przedmuchiwanie gorącym gazem. Na przykład katalizator jest podgrzewany najpierw do temperatury 370 °C i oczyszczany za pomocą gazu azotowego zawierającego około 2 % tlenu, przez czas wystarczający do dostarczenia strumienia gazów o zawartości tlenu około 0,5 %. Katalizator może być podgrzewany do drugiej temperatury, np. 50 °C wyższej od pierwszej i tak dalej do około 600 °C, przez czas wystarczający do dostarczenia strumienia gazów o zawartości tlenu około 2,0 %. Po regeneracji katalizator można ponownie wykorzystać do alkilowania/transalkilowania.

Alternatywną procedurą regeneracji jest wprowadzanie azotu do reaktora w temperaturze 550–575 °C i utrzymywanie go w tej temperaturze przez cały czas obróbki, a jednocześnie stężenie tlenu/powietrza w gazie regeneracyjnym jest stopniowo zwiększane w małych przyrostach od 1% do 99% i pozostawione przy każdym przyroście stężenia przez określony czas.

Pod koniec regeneracji, gdy egzoterma przesunie się całkowicie przez złożę katalizatora, wtrysk powietrza zostaje zakończony i pozostaje tylko azot. Następnie temperatura jest redukowana do temperatury reakcji i złożę katalizatora jest gotowe do kolejnego cyklu alkilacji [150, patent WO 2005042159 A1 2015].

Obróbka cieplna z użyciem węglowodorów aromatycznych

Procedura regeneracyjna obróbki cieplnej z użyciem węglowodorów aromatycznych polega na naprzemiennym pierścieniowym płukaniu w wysokich temperaturach węglowodorami aromatycznymi - w przypadku produkcji etylobenzenu z benzenem. Reaguje z innymi nierozpuszczalnymi pakami (koksem) za pomocą szeregu reakcji alkilowania/transalkilacji katalizowanych przez sam materiał zeolityczny, przekształcając pakunki w cząsteczki o niższej masie cząsteczkowej, rozpuszczalne w węglowodorach aromatycznych (benzen), a przede wszystkim, zdolny do przenikania przez pory zeolityczne. Obróbkę przeprowadza się w temperaturze od 200 °C do 290 °C, najlepiej od 15 do 45 godzin, pod ciśnieniem od 20 barów do 40 barów. Proces działa dla wszystkich katalizatorów zeolitowych stosowanych w reakcjach z fazami ciekłymi: Y, β , ZSM-5 i MCM-22. Jest on szczególnie wygodny do stosowania w katalitycznych reaktorach ciągłych ze stałym złożem stałym w zakresie prędkości obrotowej w przestrzeni wagowej godzin (WHSV) od 2 do 8 godzin [151, patent EP 1068898 B1 2004].

Regeneracja złoża ochronnych w procesie alkilacji

Złoża ochronne zawierające materiał zeolitowy są wykorzystywane do wstępnej obróbki surowców w celu usunięcia trucizn katalitycznych (adsorpcji) ze strumieni olefin (etylenu) przed ich wprowadzeniem do reaktora. Aby zapewnić ciągłość pracy, regeneracja odbywa się w tzw. systemie huśtawkowym, w którym jedno lub więcej złoża ochronnych jest utrzymywanych w ruchu w celu usunięcia zanieczyszczeń, podczas gdy jedno lub więcej pozostałych złoża jest oczyszczanych lub regenerowanych. Medium regeneracyjne jest strumieniem produktu z procesu alkilacji olefin - ścieki z reaktora składające się z benzenu i (poli)etylobenzenu(-ów). Regeneracja przeprowadzana jest w podwyższonej temperaturze, zwykle około 150-250 °C, a stosunkowo niskie ciśnienie może wspomagać desorpcję (1 000-4 000 kPag lub 145-580 psig). Zanieczyszczeniami, które można spotkać w lekkich strumieniach aromatycznych (takich jak surowiec etylenu), są związki siarki lub azotu, woda, związki tlenowe itp., które niekorzystnie wpływają na katalizator i dlatego należy je usunąć ze strumienia surowca przed wejściem do głównego reaktora. Objętość zeolitów ze złożem ochronnym zwykle nie przekracza około 20% całkowitej objętości złoża katalizatora stosowanej w reaktorach [152, patent US 20080029437 2008].

5.2.2.1.4 Jednostki frakcjonowania

[146, patent WO 2007081923 A2 2007].

Przechodząc z reaktorów do jednostek frakcjonujących, ciśnienie i temperaturę ścieków z reagentów czasami trzeba regulować w **zbiornik separatora cieczo-gazowego (knock-out)**, w którym lżejsze frakcje (wraz z niektórymi produktami i reagentami) ścieków z reaktora są odparowywane, oddzielane i odprowadzane do recyklingu do innych jednostek w celu odzysku lub wykorzystania jako surowiec lub do dalszej obróbki i/lub wykorzystania jako paliwo. **Wymienniki ciepła** służą do regulacji temperatury pomiędzy różnymi jednostkami w sekcji reaktora i frakcjonowania.

Typowy wyciek z procesu katalizowanego AlCl_3 składa się z 45% wag. benzenu, 37% wag. etylobenzenu, 15% wag. dietylobenzenów, 2% wag. polietylobenzenów i 1% wag. resztek smołowych. Jest on rozdzielany na części składowe w końcowej fazie destylacji w sekcji frakcjonowania. Te znaczne ilości nieprzereagowanego benzenu, które muszą być oddzielone od ścieków z reaktora i ponownie wprowadzone do reaktora (poddane recyklingowi), są jeszcze bardziej widoczne w procesach katalitycznych z wykorzystaniem zeolitów. Odbywa się to w **kolumnie odzysku benzenu** - pierwszej kolumnie destylacji w sekcji frakcjonowania za reaktorami. W procesach, w których ścieki z reaktora są gazowe (np. procesy w fazie gazowej lub w fazie mieszanej, jak opisano w sekcji 5.2.1.1), oczyszczanie benzenu najpierw chłodzi się i upłynnia w skraplaczu, a następnie poddaje obróbce w kolumnie do odzyskiwania benzenu w ten sam sposób jako wyciek z reaktora z procesów w fazie ciekłej. Kolumna do odzyskiwania benzenu jest często sprzężona z benzenową kolumną **wleczoną lub lekką**, mającą na celu oddzielenie lżejszych frakcji wciąż obecnych w nieprzereagowanym wsadzie benzenu po oddzieleniu go przez kolumnę zawierającą od produktów reakcji.

Konstrukcja jednostki frakcjonowania może mieć różny układ kolumn destylacyjnych, osadników i dekanterów, w zależności od zakładu. W najczęściej stosowanym układzie destylacja składa się z trzech kolumn. Od pierwszego z nich benzen jest odzyskiwany z góry w celu recyklingu z powrotem do sekcji reakcji (kolumna odzysku benzenu). Z górnej części drugiej kolumny oddzielany jest czysty etylobenzen (**kolumna odzysku etylobenzenu**). W trzeciej kolumnie, niekiedy działającej w warunkach próżni, przeprowadza się oddzielanie cięższych produktów ubocznych (**kolumna odzysku polietylobenzenów**). Z górnej części kolumny usuwane są transalkilowalne polietylobenzeny, a z dolnej części wrzące produkty uboczne (olej do zmiękczenia bitumów i asfaltów lub smoła). W tym ciężkim strumieniu (smoły) dietylobenzen i trietylobenzen są obecne w niskich stężeniach, ponieważ zostały już zminimalizowane i odzyskane przez destylację.

Kluczową cechą procesu przy projektowaniu jednostek frakcjonujących z ekonomicznego i środowiskowego punktu widzenia jest to, czy proces może obsługiwać szeroki zakres kompozycji zasilających etylenu, np. od 10% molowych do 100% molowych etylenu i/lub benzenowych kompozycji zasilających, np. od 85% wag. do 100% wag. benzenu - biorąc pod uwagę możliwe skutki uboczne degradacji katalizatora, zanieczyszczenia, zatrucia, żywotności i/lub selektywności, ogólnej wydajności procesu, powstawania produktów ubocznych i bardziej złożonych gazów odlotowych, ścieków i obróbka pozostałości. Ważnym czynnikiem w tych rozważaniach jest obecność i ewentualna integracja i kompatybilność z innymi działaniami na miejscu, procesami jednostkowymi i operacjami - pod względem ich przepływów materiałowych i energetycznych.

Istnieje duża różnorodność warunków pracy kolumny destylacyjnej (liczba tac, lokalizacja podajnika, bojler (para niskociśnieniowa), skraplacze (woda chłodząca) itp.), szczególnie w odnowionych (zmodernizowanych) obiektach, a także jest szeroki zmiany nadmiaru benzenu między zakładami. Dane te są w pewnym stopniu uznawane za poufne przez licencjodawców i operatorów. Opierają się one na optymalizacji urządzeń i mogą prowadzić do wszelkiego rodzaju przeplatających się przepływów, połączeń i modyfikacji. Na przykład, przynajmniej niektóre frakcje ogólne mogą być poddawane recyklingowi jako wsad do reaktorów lub innych jednostek destylacji. Ponadto, każdy strumień procesowy może być podzielony na wiele wejść strumienia procesowego dla jednostek szeregowych lub równoległych. Odpowiednio, dodatkowe urządzenia procesowe, takie jak wymienniki ciepła, mogą być stosowane na wszystkich etapach procesu/technologii.

Kolumna wleczona benzenu

Ta kolumna destylacyjna jest zwykle stosowana za sekcją reaktora w celu usunięcia nieprzereagowanego benzenu. Jest on eksploatowany przy średnim ciśnieniu i zazwyczaj używa się około 60 tac. Temperatury w kolumnie destylacyjnej z odzyskiem benzenu wynoszą około 130 °C na górze i około 170 °C na dole, a ciśnienie może być ciśnieniem atmosferycznym. Produkty reakcji znajdują się w dnie wieży destylacyjnej. Nadmiar benzenu skrapla się w górnej części kolumny w skraplaczu górnym, który jest wykorzystywany również do odzysku ciepła/wytwarzania pary.

Kolumna odzysku EB

Kolumna ta jest przeznaczona do niższych ciśnień (1,1-1,7 bar), które umożliwiają odzysk ciepła ze skraplacza i jednocześnie obniżają temperaturę dna rekuperatora. Temperatury w kolumnie destylacji z odzyskiem etylobenzenu wynoszą około 120 °C na górze i około 240 °C na dole, a ciśnienie może wynosić od 100 kPa do około 300 kPa. Obecne konstrukcje wykorzystują opakowania strukturalne i tacki w celu zwiększenia wydajności.

Kolumna odzysku PEB

Wiele konstrukcji dla tej kolumny zawiera tacki ze względu na wysoką częstotliwość występowania zanieczyszczeń. W przypadku modernizacji można z powodzeniem wykorzystać opakowanie. Chociaż strumienie zasilające z dna kolumny destylacyjnej EB mają niską skłonność do polimeryzacji, mają one wysoką temperaturę wrzenia. Aby zapobiec zanieczyszczeniu i krakingowi wsadu do destylacji, temperatura destylacji jest utrzymywana poniżej 300 °C, co jest osiągnięte poprzez obniżenie ciśnienia w kolumnie (czasami do próżni). Temperatury w kolumnie do destylacji z odzyskiem poli(etylobenzenów) wynoszą około 120 °C na górze i około 240 °C na dnie, a ciśnienie może być podciśnieniem.

Ciśnienie w kolumnach ustawia się w zależności od dostępnego źródła ciepła i włączenia pary wodnej wytworzonej w skraplaczach górnych do lokalnego zasilania parowego. Większość pary wodnej produkowanej w skraplaczach górnych może być stosowana w innych urządzeniach na miejscu, np. w odwodornieniu monomeru styrenu (SM).

5.2.2.2 Inne niż normalne warunki eksploatacji

5.2.2.2.1 Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji

Zgodnie z gromadzonymi danymi, odchylenia od stabilnych i normalnych warunków pracy mogą pojawić się z następujących powodów:

- Proces zeolitowy:
 - koniec działania katalizatora (żywołność): po przekroczeniu progu optymalnego działania katalizator musi zostać wymieniony lub zregenerowany;
 - zastąpienie zużytego katalizatora zeolitowego: 5–12 dni/rok;
 - operacje regeneracji katalizatorów *in situ*: 21 dni/rok.
- Proces $AlCl_3$:
 - wadliwe działanie zużytych urządzeń do koncentracji i przygotowania katalizatora: 2 dni/rok.
- Oba procesy:
 - wadliwe działanie kolumny suszenia benzenu (które może powodować zatrucie katalizatorem zeolitowym i/lub problemy z korozją) lub każdej innej kolumny/części jednostki frakcjonującej: do 7 dni/rok.

Łączny średni czas trwania tych zdarzeń wynosi od 9 do 19 dni w roku, z wyjątkiem regeneracji katalizatorów *in situ*, która sama może trwać do 21 dni w roku.

5.2.2.2.2 Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji

Zgodnie z zebranymi danymi, następujące operacje odbiegają od standardowych procedur operacyjnych w zakładach produkujących etylobenzen:

- rutynowy rozruch: 2–3 dni/rok;
- wyłączenie w celu konserwacji, np. płukanie urządzeń może spowodować większe obciążenie WWT: 5–21 dni/rok;
- awaria systemów sterowania procesem: 1–2 dni/rok;
- instalacja nieczynna z powodu utraty szczelności - wyciek z powodu korozji: według zebranych danych, średnio dwa wycieki w ciągu 5 lat;
- awaria serwisowa lub użytkowa: niedobory pary i energii elektrycznej: 1-2 dni/rok.

Łączny średni czas trwania tych zdarzeń wynosi od 9 do 28 dni w roku.

Innym zakłóceniem normalnej pracy zgłaszanym przez operatorów było niskie tempo pracy zakładu spowodowane siłą wyższą (zakłóceniami, które występują w przetwórstwie produktów końcowych lub dostawie surowców). Według zebranych danych, w latach 2008-2013 warunki te trwały średnio 10 dni w roku, a w jednym przypadku nawet do 50 dni w roku).

5.2.2.3 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska

Poniższe urządzenia spełniają ważne funkcje w zakresie ochrony środowiska (minimalizacja ścieków i wytwarzania odpadów) i wymagają najlepszej możliwej dostępności:

- Powietrze:
 - W różnych kolumnach destylacyjnych: doprowadzenie wody chłodzącej do nagłówka/kondensatora kolumny; zanieczyszczenie skraplacza może spowodować utratę wydajności i wzrost emisji do powietrza.
 - Niezawodność obróbki cieplnej na końcu procesu: prawidłowe spalanie w piecu, utleniaczu termicznym lub na pochodni (należy pamiętać, że pochodnie powinny być używane tylko do operacji nierutynowych i/lub jako urządzenie zabezpieczające, a nie jako system redukcji emisji).
 - Dla procesów katalizowanych $AlCl_3$: niezawodne działanie żrącej płuczki do przemywania gazów odlotowych alkalizacji/transalkilacji przed wysłaniem ich do redukcji na końcu procesu.
 - W przypadku procesów katalizowanych $AlCl_3$: scrubbing na mokro pyłu i emisji HCl z urządzeń do wymiany katalizatorów i zużytych katalizatorów.
 - Ciągły system wykrywania i naprawy wycieków VOC i benzenu: czujniki emisji lotnych na zaworach, rurociągach, zbiornikach, zbiornikach i innych potencjalnych miejscach wycieku.
- Woda:
 - Kolumna do suszenia benzenu: do oddzielania zawartości wody w wsadu z benzenem.
 - Dekanter kolumny odzysku benzenu: oddzielenie faz organicznej i wodnej.
 - Dla procesów katalizowanych $AlCl_3$: separatory faz wodnych (skraplacze, dekantery), neutralizacja i zagęszczanie ścieków wodnych z urządzeń do oczyszczania zużytych katalizatorów.
- Odpady:
 - Systemy zarządzania katalizatorem (różne czujniki - np. Temperatura złoża, temperatura ścieków) i procedury (kontrolne pobieranie próbek i testowanie) są ważne dla kontroli aktywności katalizatora, unikania powstawania (ciężkiego) produktu ubocznego (smoły) i maksymalizacji żywotności katalizatora.

5.2.3 Produkcja styrenu w procesie odwodornienia etylobenzenu

5.2.3.1 Opis procesu

5.2.3.1.1 Sekcja reaktora do odwodornienia

[60, Chen i wsp. 2006], [61, Woodle 2006], [62, Nexant 2009], [63, James i wsp.. 2012], [64, patent US 5461179 A 1995] [153, patent WO 2008148707 A 2008].

Większość wszystkich eksploatowanych instalacji styrenu przeprowadza **adiabatycznie** reakcję odwodornienia w wielu reaktorach lub w zbiornikach reaktorów eksploatowanych seryjnie. Niezbędne ciepło reakcji jest doprowadzane na wlocie do każdego etapu poprzez wtryskiwanie przegrzanej pary do strumienia reakcji lub poprzez pośrednie przenoszenie ciepła; również pomiędzy etapami gaz reakcyjny jest podgrzewany w wymiennikach ciepła.

Oczyszczony etylobenzen jest więc wstępnie podgrzewany parą wodną (do 160 °C) i przez wymienniki ciepła (do 520 °C). Para przegrzana (720 °C) i opary etylenu są następnie mieszane i wprowadzane do reaktora. Zazwyczaj na każdy kilogram etylobenzenu potrzeba 1-1,8 kg pary, aby zapewnić wystarczająco wysokie temperatury w całym reaktorze. Przegrzana para wodna zapewnia niezbędną temperaturę reakcji 550-620 °C w całym reaktorze. Reakcja odwodornienia wymaga niskiego ciśnienia i jest zazwyczaj przeprowadzana w wysokiej próżni (lub tak niskiej, jak pozwalają na to środki bezpieczeństwa). Konwersja etylobenzenu wynosi zazwyczaj 60-65 %. Selektywność styrenu jest większa niż 90 %. Trzy istotne powstające produkty uboczne to toluen, benzen i wodór.

Natomiast w reaktorach izotermicznych ciepło potrzebne do przeprowadzenia reakcji jest stale dostarczane przez czynnik grzewczy. Reaktor izotermiczny jest zaprojektowany jako wymiennik ciepła typu „rura w skorupie”: katalizator do odwodornienia ze stałym złożem oraz gaz reakcyjny znajdują się po stronie rury, a odpowiednie medium do przenoszenia ciepła znajduje się po stronie płaszczu. Stosunek masy pary do EB można obniżyć do około 1:1, a temperatury pary są niższe niż w procesie adiabatycznym. Wadą jest praktyczne ograniczenie wielkości reaktora-zmiennika, które ogranicza wielkość elektrowni jednociągowej do mniej więcej 150 000 t/r, co przekłada się na wzrost kosztów kapitałowych dla dużych zakładów.

Tylko Zakład nr 3 zgłosił ten proces.

Ze względu na możliwość wystąpienia temperatur znacznie powyżej 850 °C, zwiększa się możliwość wystąpienia krakingu termicznego etylobenzenu i powstawania produktów ubocznych. Dlatego zarządzanie profilem temperaturowym w nagrzewnicach i reaktorach powinno być chwilowe (w czasie rzeczywistym), a czas przebywania gazów reakcyjnych ograniczony do minimum.

Odwodnienie etylobenzenu do styrenu następuje w reaktorze na stałym podłożu katalizatora odwodnienia. Wszystkie komercyjne katalizatory są zbudowane na bazie tlenku żelaza; nieodłączną cechą tego związku żelazowego jest redukcja do niższych poziomów tlenków w temperaturze reakcji odwodornienia. Najczęściej stosowanymi dodatkami są tlenek chromu jako stabilizator i tlenek potasu jako środek opóźniający koks. Katalizator jest więc samoodnawiający się, dzięki czemu koks może gromadzić się tylko do poziomu równowagi.

Katalizatory są formułowane w specjalistycznych kształtach, takich jak wytłoczki żebrowane, aby uzyskać przewagę zwiększonej powierzchni bez ponoszenia kary zwiększonego spadku ciśnienia i ciśnienia reakcji.

Katalizator stanowi znaczący koszt w produkcji styrenu ze względu na dużą wymaganą ilość: około 120m³ lub 120-160 ton w zależności od gęstości katalizatora, dla zakładu o wydajności 300 000 t/r. Dlatego należy wybrać najlepszy katalizator lub kombinację katalizatorów dla danego zastosowania, aby zoptymalizować konwersję etylobenzenu, selektywność styrenu, aktywność katalizatora i stabilność katalizatora. Żywotność katalizatora jest osiągalna przez dwa lata.

Osadzanie się węgla (koks) może być w dużym stopniu odwrócone przez parowanie katalizatora, ale efekt jest tylko krótkotrwały; częste parowanie nie jest uważane za ekonomiczne. Para wodna jest nieskuteczna w przedłużaniu żywotności katalizatora, ponieważ nie zapobiega jego chemicznemu rozkładowi. Bardziej skuteczną metodą zapobiegania rozkładowi i dezintegracji katalizatorów odwodornienia jest ciągłe lub okresowe dodawanie skutecznej ilości związku metali alkalicznych do strumienia reaktora bez przerywania reakcji odwodornienia.

5.2.3.1.2 Urządzenie do odzysku gazów odlotowych

Produkt reakcji opuszcza górną część reaktora i jest schładzany najpierw przez napływający etylobenzen, a następnie przez parę w wymiennikach ciepła. Następnie mieszanina przechodzi przez skraplacz chłodzony wodą i/lub powietrzem, gdzie skrapla się para wodna i surowa para styrenowa, a następnie przepływa do separatora, gdzie następuje rozdzielenie faz węglowodorowej i wodnej.

Kondensat wody procesowej jest dekantowany i podawany do odpędzacza, gdzie rozpuszczone aromatyczne substancje organiczne są usuwane i zawracane do procesu. Oczyszczona woda jest przesyłana do kotła zakładowego w celu wykorzystania jej jako wody zasilającej kocioł.

Pozostały strumień gazów odlotowych, zawierający wodór, tlenek węgla, dwutlenek węgla i węglowodory, jest ściskany, a następnie chłodzony w sekcji odzysku w celu odzyskania aromatycznych substancji organicznych, które są ponownie wprowadzane do procesu. Po usunięciu substancji organicznych, gaz bogaty w wodór jest zazwyczaj wysyłany do parowego przegrzewacza, gdzie jest wykorzystywany jako paliwo.

5.2.3.1.3 Sekcja frakcjonowania (oczyszczanie styrenu)

Inhibitory są dodawane do ciekłego surowego styrenu, przed wejściem do sekcji frakcjonowania, aby zapobiec polimeryzacji styrenu w urządzeniach technologicznych. Typowy surowy styren z odwodornienia składa się ze styrenu (~ 64 %), etylobenzenu (~ 32 %), toluenu (~ 2 %), benzenu (~ 1 %) i innych podobnych związków (~ 1 %) [63, James i wsp. 2012].

Po dodaniu inhibitora polimeryzacji (zwykle fenolu) styren jest destylowany próżniowo w serii czterech lub pięciu kolumn (często kolumn upakowanych) w celu osiągnięcia wymaganej czystości 99,8 %. Benzen i toluen są oddzielane najpierw w kolumnie destylacyjnej benzen-toluen. Etylobenzen jest następnie oddzielany w kolumnie recyklingu etylobenzenu. Na koniec produkt monomeru styrenu oddziela się od smół w końcowej kolumnie styrenowej.

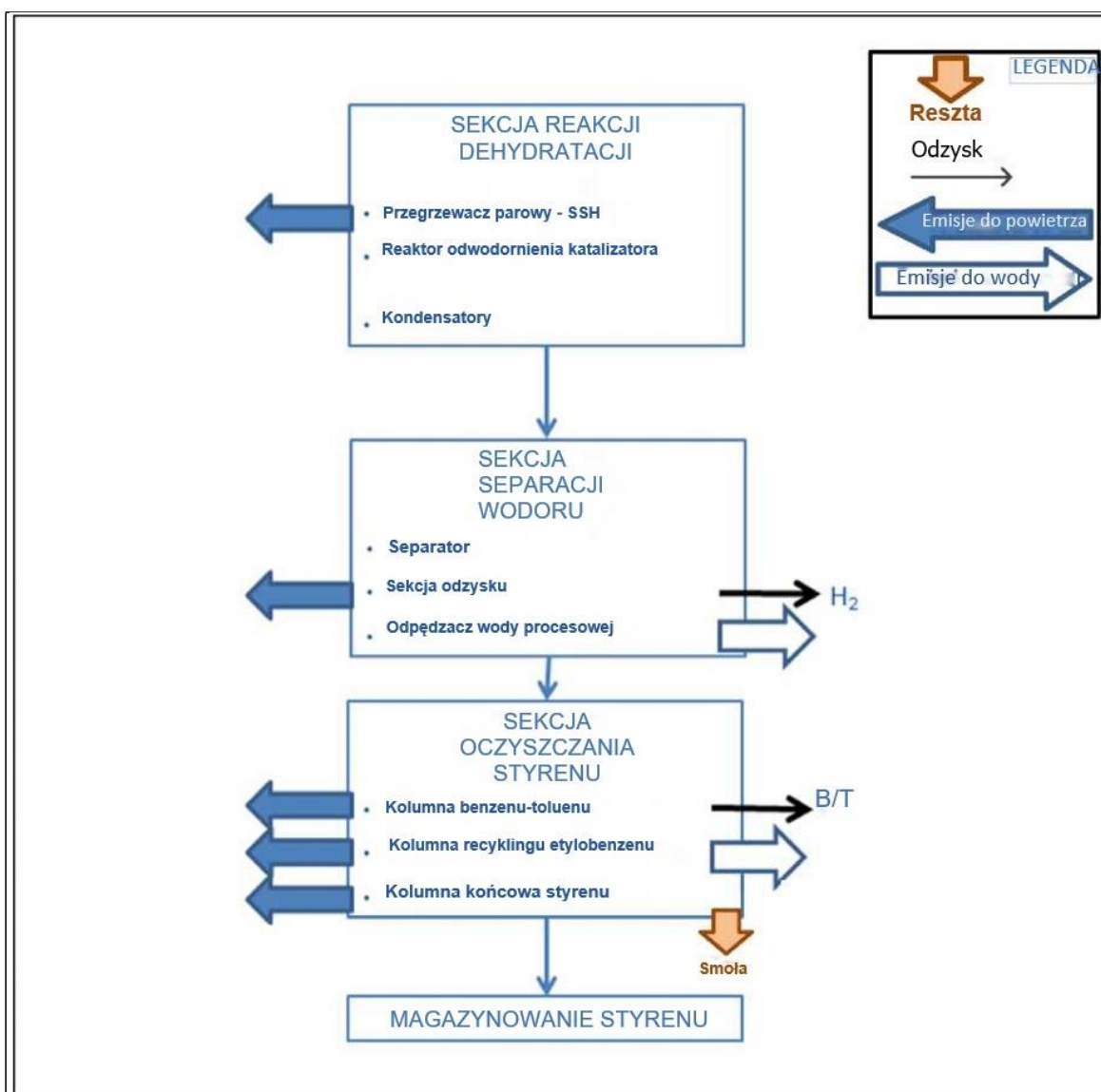
Oddzielenie jest trudne ze względu na podobne temperatury wrzenia styrenu i etylobenzenu. Typowa wydajność jednej elektrowni waha się od 70 000 do 100 000 ton metrycznych rocznie w każdym reaktorze, a większość elektrowni zawiera wiele reaktorów lub zespołów.

Głównymi produktami ubocznymi reakcji odwodornienia są benzen, toluen i niektóre substancje niearomatyczne o temperaturach wrzenia rozprzestrzeniających się między benzenem a toluenem. Ilość produkowanego benzenu/toluenu zależy od warunków odwodornienia i katalizatora. Niższy stosunek pary wodnej do olefin (w celu zaoszczędzenia pary) na ogół zwiększa ilość benzenu/toluenu. Ilość ta zwiększa się w czasie pracy w wyniku starzenia się katalizatora.

Generowanie toluenu jest względnie stałe na całej długości przebiegu i zależy od katalizatora i warunków działania odwodornienia, podczas gdy benzen wzrasta w czasie, gdy ładunek katalizatora zużywa się na strumieniu.

Odzyskany toluen może być wysłany do zakładu produkcji związków aromatycznych w celu dalszego przetwarzania; odzyskany benzen może być normalnie poddany recyklingowi do zakładu produkcji etylobenzenu, podczas gdy odzyskany etylobenzen jest ponownie przetwarzany.

Na Rycinie 5.6. poniżej przedstawiono blokowy schemat przepływu z głównymi strumieniami emisji w procesie odwodornienia etylobenzenu.



Rycina 5.6: Schemat blokowy procesu odwodornienia etylobenzenu

5.2.3.2 Inne niż normalne warunki eksploatacji

5.2.3.2.1 Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji

Odchylenie od stabilnych i normalnych warunków pracy może nastąpić z następujących powodów:

- usterka/przestój techniki redukcji hałasu na końcu procesu;
- katalizator wycofany z eksploatacji i fluidyzacja katalizatora;
- zatrucia reakcyjne prowadzące do wyższych wskaźników poza-gazowych;
- odkoksowanie i zamykanie przedmuchu przegrzewacza parowego;
- czyszczenie filtra koksu;
- wyciek z powodu korozji;
- wyciek do podciśnienia (wnikanie powietrza) w urządzeniu oczyszczającym;
- zanieczyszczenie sprzętu;

Informacje z zebranych danych wskazują, że tego rodzaju inne niż normalne warunki eksploatacji mogą występować (średnio) przez okres do kilku następujących dni:

- wady separacji faz (reakcja ciągła): 4 dni/rok;
- wady destylacji: 5 dni/rok;
- zabrudzenia sprzętu (gumy itp.): 9 dni/rok;
- usterka/przestój techniki redukcji hałasu na końcu procesu: 1 dzień/rok;
- wybite kompresora: 4 dni/rok;
- odkoksowanie przegrzewacza parowego: 6 dni/rok.

Jednak w większości przypadków zdarzenia te będą miały miejsce przez znacznie krótszy okres czasu.

5.2.3.2.2 Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji

Następujące operacje odbiegają od standardowych procedur operacyjnych w zakładach odwodorniania etylobenzenu:

- Rutynowy rozruch: wodór (gaz odlotowy jest wysyłany do pochodni w tym niesprzyjającym stanie).
- Wyłączenie w celu konserwacji: płukanie urządzeń, większe obciążenie do WWT.
- Niski wskaźnik zakładu z powodu siły wyższej. (Zakłócenia w przetwarzaniu produktów końcowych lub dostawie surowców)
- Ograniczenie strat większych niż normalnie w systemach, które działają w warunkach próżni. Spowoduje to zwiększenie zużycia wody i pary przez wyrzutnik oraz emisji netto do wody lub powietrza.
- Instalacja jest bezczynna z powodu utraty bariery ochronnej: korozji lub krakingu tarczy.
- Awaria serwisowa lub użytkowa: wadliwe działanie wody chłodzącej i/lub wody lodowej, zasilanie, rozproszony system sterowania, powietrze w przyrządzie.

Informacje z zebranych danych wskazują, że tego rodzaju inne niż normalne warunki eksploatacji mogą występować przez okres do kilku dni w roku, jak poniżej:

- rutynowe uruchomienie: 4 dni/rok;
- wyłączenie do konserwacji: 10 dni/rok;
- bezczynność; nieplanowane częściowe zatrzymanie: 10 dni/rok;

- wadliwe działanie wody chłodzącej i/lub wody schłodzonej: 8 dni/rok.

Jednak w większości przypadków zdarzenia te będą miały miejsce przez znacznie krótszy okres czasu.

Zgodnie z zebranymi danymi, nieoptymalna eksploatacja przy niskim tempie działania elektrowni na skutek siły wyższej w latach 2007-2012 trwała średnio 10 dni w roku, a w przypadku jednego obiektu do 72 dni/rok (w 2012 r.).

5.2.3.3 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska naturalnego

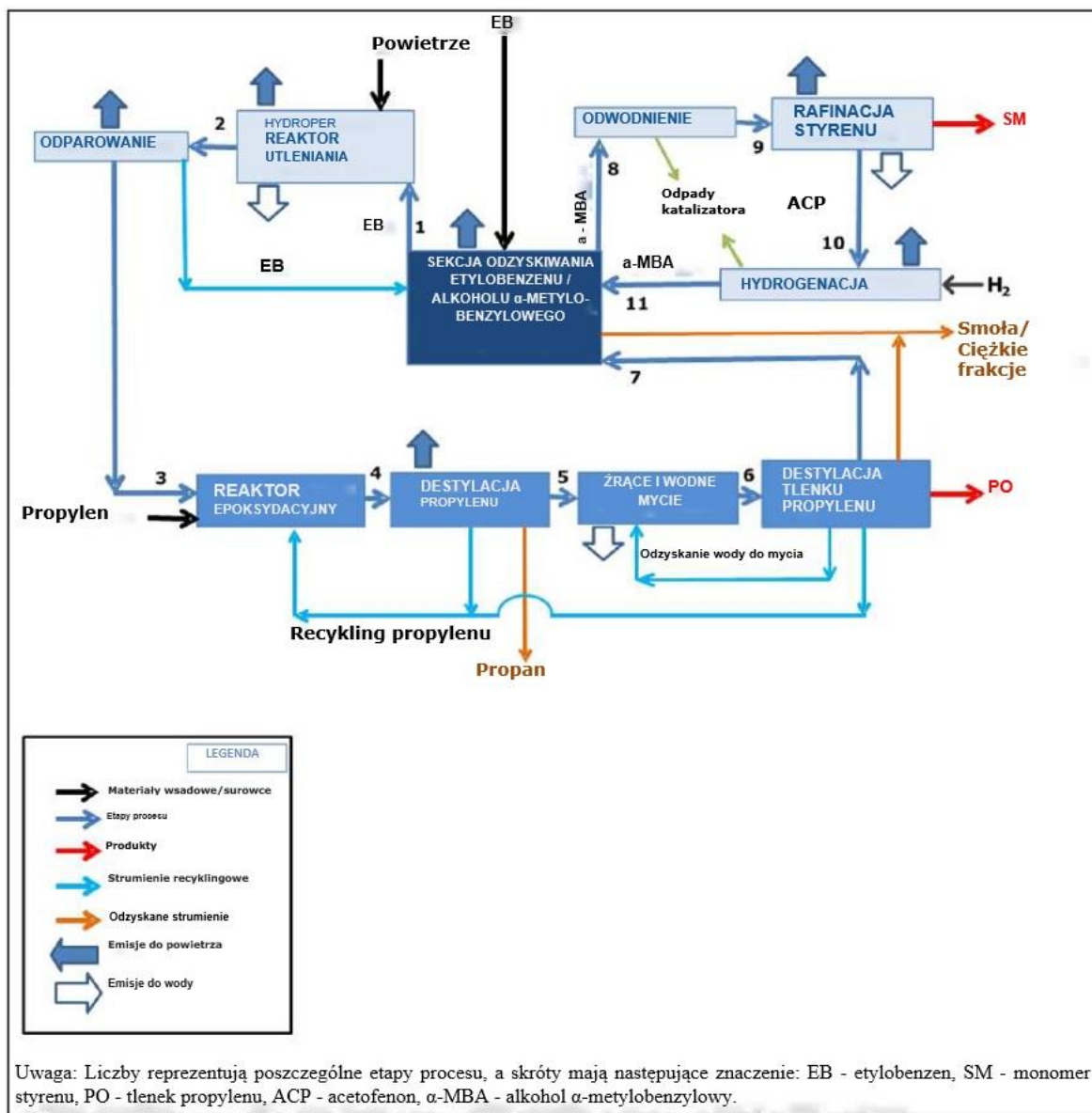
Następujące urządzenia/urządzenia wykonują ważne dla ochrony środowiska operacje i wymagają możliwie najdłuższego czasu sprawności:

- przegrzewacz parowy;
- skraplacze na strumieniu recyklingowym H₂;
- system adsorpcji w strumieniu recyklingowym H₂;
- dekanter po reakcji;
- odpędzacz po reakcji;
- katalizator (żywość i aktywność);
- zarządzanie inhibitorami monomeru styrenu.

5.2.4 Koprodukcja styrenu z tlenkiem propylenu

5.2.4.1 Opis procesu

Proces peroksydacji do koprodukcji styrenu i tlenku propylenu (SMPO) obejmuje kilka podstawowych operacji. Na Rycinie 5.7 diagram przepływu pokazuje główne strumienie emisji, wejścia i wyjścia.



Rycina 5.7: Schemat blokowy procesu peroksydacji etylobenzenu

5.2.4.1.1 Sekcja dotycząca utleniania etylobenzenu

Wstępnym etapem procesu jest utlenianie etylobenzenu powietrzem w celu wytworzenia nadtlenu etylobenzenu (EBHP) i niewielkich ilości tego pierwiastka α -alkohol metylobenzylowy (α -MBA) i acetofenon (ACP). Selektywność w stosunku do produktów ubocznych powstających w reakcji utleniania jest: ACP 5–10 %; α -MBA 5-10 %; zanieczyszczenia kwasem organicznym 1 %. Utlenianie odbywa się przy ciśnieniu 2 bar i 140-150 °C w fazie ciekłej.

Wyjście gazu z reaktora zawiera gaz obojętny (głównie azot) oraz mieszaninę par organicznych. Strumień jest chłodzony i poddawany scrubbingowi w celu odzyskania związków aromatycznych, zanim pozostające poza gazami zostaną doprowadzone do końca procesu. Zmieszany kondensat organiczny jest podawany do systemu odparowywania, gdzie część nieprzereagowanego etylobenzenu - wraz z nisko wrzącymi zanieczyszczeniami jest usuwana. Odzyskany etylobenzen jest przesyłany do systemu odzyskiwania etylobenzenu w celu dalszego oczyszczania przed ponownym użyciem. Pozostały stężony roztwór wodorotlenku etylobenzenu (EBHP) i produktów ubocznych reakcji jest przesyłany do sekcji reakcji epoksydowania.

5.2.4.1.2 Epoksydacja propylenu

Następnie propylen miesza się ze stężonym roztworem EBHP i epoksyduje na katalizatorze (homogeniczny na bazie Mo lub heterogeniczny na bazie Ti na krzemionce) pod wysokim ciśnieniem (35–40 barów, 100 ° C) z wytworzeniem tlenku propylenu (PO) i acetofenon (ACP) jako główny produkt uboczny tej reakcji. Po epoksydowaniu ciśnienie jest redukowane, a większość pozostałości propylenu i innych związków o niskiej temperaturze wrzenia jest oddzielana od mieszaniny reakcyjnej poprzez destylację. Strumień gazów odlotowych z tej destylacji zawiera niewielką ilość nieprzereagowanego propylenu i - w zależności od związków, które weszły do procesu z zasilaniem propylenem - etan, propan i niewielkie ilości innych gazów (frakcje lekkie). Propylen może być poddany recyklingowi w reakcji epoksydowania, a propan i etan mogą być odzyskiwane w depropanizatorze i deetanizatorze oraz podawane do zakładowej sieci gazowej i wykorzystywane jako paliwo.

Następnie surowy strumień epoksydatu z reaktora epoksydacyjnego jest poddawany obróbce w celu usunięcia kwaśnych zanieczyszczeń i pozostałości katalizatora (jednorodnych/rozpuszczonych) poprzez przemywanie roztworem żrącym.

Przepłukany strumień epoksydatu jest następnie destylowany w celu oddzielenia i oczyszczenia tlenku propylenu (PO). Oczyszczony tlenek propylenu jest wysyłany do magazynu.

Ponownie, odzyskany propylen jest poddawany procesowi epoksydacji; pozostała woda jest zwracana do procesu przemywania epoksydatów; a pozostałości płynnych zanieczyszczeń (smoły/ciężkie części) są zbierane i wykorzystywane jako paliwo, odzyskiwane lub usuwane.

Warstwa organiczna pozostała po usunięciu PO trafia do **etylobenzenu/ α -Sekcja odzyskiwania MBA**. W tej części odzysku warstwa organiczna jest ponownie płukana w wodzie żrącej i destylowanej. Destylacja (próżniowa) usuwa pozostały etylobenzen, a następnie oddziela od niego pozostałości organiczne α -MBA i ACP. Odzyskany etylobenzen, wraz z etylobenzenem z innych części procesu i świeżym etylobenzenem, jest przetwarzany przed ponownym wykorzystaniem w reaktorach utleniających, a organiczne pozostałości płynne (smoły/ciężkie kawałki) są wykorzystywane jako paliwo, odzyskiwane lub usuwane.

5.2.4.1.3 Odwodnienie acetofenonu (AKP) i alkoholu α -metylobenzylowego (α -MBA)

Mieszany strumień α -MBA i ACP z sekcji odzysku etylobenzenu/ α -MBA zostaje następnie odwodniony przez stały katalizator (mieszanina cynku i tlenku miedzi) w celu wytworzenia styrenu. Resztki substancji stałych katalizatora i wysokowrzących zanieczyszczeń są oddzielane od strumienia produktów organicznych i zbierane do przetwarzania.

Surowy styren przechodzi przez serię kolumn do destylacji próżniowej, gdzie czysty monomer styrenu jest oddzielany i odzyskiwany do sprzedaży.

5.2.4.1.4 Sekcja uwodornienia

Po usunięciu czystego monomeru styrenu, pozostały strumień organiczny zawiera surowy acetofenon (ACP) wraz z mieszaniną różnych zanieczyszczeń. Stały katalizator (np. pallad na węglu aktywnym lub tlenek miedzi z innymi tlenkami metali (cynk, krzem, chrom)) jest stosowany do uwodornienia surowego strumienia ACP. Reakcja na przekształcenie AKP w α -MBA wykorzystuje gaz wodorowy pod ciśnieniem. Pozostały strumień wodoru zawierający niektóre opary organiczne jest albo wykorzystywany do odzyskiwania wodoru albo odprowadzany do zakładowej sieci gazowej i wykorzystywany jako paliwo. Surowy α -Rejon bilansu materiałowego z sekcji uwodornienia jest zwracany do **sekcji odzysku etylobenzenu/-MBA** do połączenia ze strumieniem dla sekcji odwadniającej.

5.2.4.1.5 Jednostki frakcjonowania

Proces koprodukcji monomeru styrenu i tlenku propylenu obejmuje dużą liczbę strumieni materiałów wsadowych i pośrednich, które są generowane w jednostkach separacji i frakcjonowania w wyniku utleniania, epoksydowania i odwadniania, jak opisano poniżej.

Na dole etapu utleniania następuje koncentracja wodorotlenku etylobenzenu poprzez usunięcie etylobenzenu w drodze destylacji.

Po epoksydacji surowy epoksydat jest płukany. Przepłukany strumień jest następnie destylowany w celu oddzielenia monomeru styrenu od produktów ubocznych tlenku propylenu. Przed etapem epoksydacji propylen jest odzyskiwany w drodze destylacji.

Oczyszczanie styrenu: Po odwodnieniu alkoholu α -metylobenzylowego (α -MBA) styren oczyszcza się w procesie destylacji. Sekcja po odwodnieniu może obejmować ciąg kolumny destylacyjnej w celu oczyszczenia produktu monomeru styrenu. W zależności od technologii lub konfiguracji projektowej, w tej sekcji mogą znajdować się dwie lub trzy kolumny. W pierwszej kolumnie usuwa się związki, które są lżejsze od monomeru styrenu (głównie etylobenzen i inne lekkie związki frakcje lekkie). Druga kolumna służy do destylacji produktu styrenowego od góry. Strumień dna o wysokiej zawartości acetofenonu (ACP) jest przesyłany do sekcji uwodornienia. W niektórych przypadkach można zainstalować trzecią kolumnę w celu zmniejszenia strat styrenu w kierunku sekcji uwodornienia.

Oczyszczanie tlenku propylenu: Ciągi destylacji tlenku propylenu mogą mieć różne konfiguracje do oddzielania tlenku propylenu od propylenu i resztek cieczy, które są usuwane z procesu. Propylen jest zwykle poddawany recyklingowi w celu powtórnego utlenienia, więc potencjalnie nie może być żadnych gazów odlotowych z tego urządzenia.

Odzyskiwanie i przekształcanie produktów ubocznych: Oddzielenie nadmiaru etylobenzenu od strumienia α -MBA/ACP odbywa się w sekcji destylacji próżniowej. Produkt uboczny glikolu 1,2-propylenowego (MPG) jest również oczyszczany na etapie destylacji próżniowej przed uwodornieniem AKP [55, US EPA 1993].

5.2.4.2 Inne niż normalne warunki eksploatacji

5.2.4.2.1 Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji

Odchylenie od stabilnych i normalnych warunków pracy może nastąpić z powodu następujących zdarzeń

(które zazwyczaj są pewnego rodzaju usterką lub awarią):

- sekcja utleniania:
 - utrata reaktywności utleniania;
 - usterka w kontroli wsadów oksydacyjnych;
 - duży nadmiar wody użytej do mycia;
 - podwyższone temperatury;
- sekcja płukania po utlenianiu:
 - rozdzielenie fazowe;
- sekcja epoksydacji:
 - warunki reakcji epoksydacyjnej;
- płukanie po oksydacji, frakcjonowanie i sekcja odwodnienia:
 - wady destylacji;
 - wadliwe działanie lub awaria procesowych post-kondensatorów gazowych;
 - pochłaniaczy węgla drzewnego na końcu cyklu produkcyjnego (nie w każdym projekcie instalacji);

- sekcja uwodornienia:
 - uruchomienie uwodornienia;
- sekcja frakcjonowania:
 - awaria dekantera węgla drzewnego (nie w każdym projekcie instalacji);
 - awaria dekantera neutralizującego;
 - zanieczyszczenie sprzętu;
 - usterka/przestój techniki redukcji hałasu na końcu procesu.

Zgodnie z zebranymi danymi, najczęstszymi zdarzeniami, które mają miejsce, są wady w kolumnach destylacyjnych (do 11 razy w roku) (takie jak wadliwe działanie wody chłodzącej lub wysokiej temperatury), wadliwe działanie dekanterów neutralizujących i zanieczyszczenie urządzeń (do 7 razy w roku). Skumulowane występowanie powyższych zdarzeń wynosiło do 10 dni w roku (jednorodna epoksydacja może mieć więcej wad).

5.2.4.2.2 Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji

Poniższe operacje odbiegają od standardowych procedur operacyjnych w zakładach SMPO:

- Rutynowy rozruch: wodór (gaz odlotowy jest wysyłany do pochodni w tym niesprzyjającym stanie. Ten stan pracy może trwać od kilku godzin do kilku dni.
- Wyłączenie w celu konserwacji: płukanie urządzeń, większe obciążenie do WWT.
- Niski wskaźnik zakładu z powodu siły wyższej. (Zakłócenia w przetwarzaniu produktów końcowych lub dostawie surowców)
- Ograniczenie strat większych niż normalnie w systemach, które działają w warunkach próżni. Spowoduje to zwiększenie zużycia wody i pary przez wyrzutnik oraz emisji netto do wody lub powietrza.
- Zakład beczynny.
- Awaria serwisowa lub użytkowa: wadliwe działanie wody chłodzącej i/lub wody lodowej, zasilanie, rozproszony system sterowania, powietrze w przyrządzie.

Według zebranych danych skumulowane wystąpienie tych zdarzeń trwało do 15 dni w roku (bez epizodu niskiej wartości zakładu, który trwał średnio 8 dni w roku).

5.2.4.3 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska naturalnego

Następujące systemy wykonują operacje krytyczne dla ochrony środowiska i powinny mieć możliwie najdłuższy czas sprawności:

- Powietrze:
 - układ uzdatniania gazu odlotowego/kolektora;
 - chłodzone wodą lodową skraplacze post-oksydacyjne;
 - program regeneracji adsorberów z węgla drzewnego.
- Woda:
 - dekanter węgla drzewnego;
 - dekanter neutralizujący.

5.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

5.3.1 Emisje do powietrza

Wszystkie zakłady, które uczestniczyły w gromadzeniu danych, posiadały zarówno zakłady produkujące monomer etylobenzenu jak i styrenu, zintegrowane (na miejscu) ze wspólnymi (wspólnymi) systemami gromadzenia i oczyszczania (odzysku lub redukcji) strumieni gazów i ścieków.

Tabela 5.3: Ogólne informacje o procesach stosowanych w zakładach monomerów etylobenzenu i styrenu (konfiguracje), które uczestniczyły w gromadzeniu danych

	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3	Zakład 4	Zakład 5
Jednostka etylobenzenowa					
Katalizator	AlCl ₃	Zeolity	Zeolity	Zeolity	Zeolity
Proces	Faza płynna	Faza płynna	Faza płynna	Faza płynna	Faza płynna
Reaktor alkilacji	Płynne złoża katalizatorów	Stałe złoża katalizatorów	Stałe złoża katalizatorów	Stałe złoża katalizatorów	Stałe złoża katalizatorów
Reaktor transalkilacji	Taki sam reaktor jak do alkilacji	Stałe złoża katalizatorów	NI	Stałe złoża katalizatorów	Stałe złoża katalizatorów
Postępowanie z materiałem wsadowym	Kolumna do suszenia benzenu	Dekantacja wodna. Złoża ochronne: Gлина/Żywica jonowymienna	Kolumna do suszenia benzenu. Złoża ochronne: sita molekularne	Złoża ochronne: Gлина	Benzen kolumna susząca: tace zaworowe. Złoża ochronne: sita molekularne (2 dla benzenu, 1 dla etylenu)
Oczyszczanie na dalszym etapie	Sekcja płukania Kolumny destylacyjne	Kolumny destylacyjne z: tacami sitowymi i wieloma tacami opadowymi	Kolumny destylacyjne z: tacami sitowymi	Kolumny destylacyjne	Kolumny destylacyjne
Jednostka monomeru styrenu					
Proces	Etylobenzen odwodnienie katalityczne	Etylobenzen hydroperoksydacja (koprodukcja z tlenkiem	Odwodnienie katalityczne etylobenzenu	Odwodnienie katalityczne etylobenzenu	Odwodnienie katalityczne etylobenzenu
Odwodornienie	Adiabatyczne (katalizator tlenku żelaza)	<i>Utlenianie. (*) Epoksydacja: jednorodny katalizator. Sekcja mycia: neutralizacja i dekantery grawitacyjne. Sekcja frakcjonowania: kolumny destylacyjne (tacki i pakowane)</i>	Adiabatyczne (katalizator tlenku żelaza)	Adiabatyczne (katalizator tlenku żelaza)	Adiabatyczne (katalizator z tlenku żelaza, złoża stałe)
Frakcjonowanie	Kolumny do destylacji próżniowej (pakowane)	<i>Odwodnienie: (*) faza ciekła, jednorodny katalizator Sekcja frakcjonowania: kolumny destylacyjne (losowe)</i>	współdzielone z jednostkami izotermicznymi	NI	NI

		i ustrukturyzowane pakowanie) <i>Uwodornianie</i> : faza ciekła, niejednorodny katalizator			
<p>Uwaga: NI: Brak informacji. (*) Hydroperoksydacja etylobenzenu ma inne etapy procesu niż odwodnienie etylobenzenu. Źródło: Zbieranie danych</p>					

5.3.1.1 Emisje do powietrza z produkcji etylobenzenu

Źródłem strumieni gazów odlotowych z jednostek produkcyjnych etylobenzenu są:

- urządzenia do wstępnej obróbki wsadu: strumień gazów odlotowych z kolumny suszenia benzenu;
- urządzenia do alkilacji/przeróbki alkilacji: strumienie gazów odlotowych z odgazowywania reaktora przez zbiornik przepływający i/lub wentylowane do płuczki żrącej; w przypadku procesów katalizowanych zeolitami, regeneracja katalizatorów *in situ* może również wytwarzać strumień gazów odlotowych - zazwyczaj wszystkie te strumienie są kierowane do wspólnej instalacji/jednostki do spalania;
- Jednostki do obsługi katalizatora $AlCl_3$: strumienie gazów odlotowych z reaktora przygotowującego/wymennego katalizatora oraz strumienie gazów odlotowych z usuwania i obróbki zużytych katalizatorów;
- urządzenia do frakcjonowania: strumienie gazów odlotowych z odzysku benzenu i/lub kolumna wlewowa benzenu.

W niektórych przypadkach, w zależności od działania i cech konstrukcyjnych, strumienie gazów odlotowych mogą powstawać z innych kolumn destylacyjnych (EB, PEB) i mogą być łączone z wierzchołkami kolumn do odzyskiwania benzenu. Strumienie te są również zazwyczaj kierowane do wspólnej instalacji/jednostki spalania.

Emisje do powietrza z większości źródeł w zakładzie (z wyjątkiem jednostek obsługujących $AlCl_3$ -katalizatory) są stosunkowo podobne pod względem ilości i zawartości zanieczyszczeń. Te gazy odlotowe składają się głównie z lotnych związków organicznych - reaktantów (głównie benzenu), zanieczyszczeń zasilających, produktów i produktów ubocznych; lub obojętnych (gazów takich jak N_2 , O_2 , CO , H_2 , CH_4), które są już obecne w zasilaniu lub dodawane do przepływu w celu regulacji ciśnienia. Ze względu na potencjalnie niebezpieczny charakter tych emisji, wymagane jest ich oczyszczanie. Większość jednostek etylobenzenowych będzie zatem miała **wspólną technikę redukcji końca procesu** dla tych gazów odlotowych. Mogą one być współdzielone z różnymi źródłami z zakładu produkującego etylobenzen lub z innymi procesami LVOC. Niektóre strumienie mają wystarczającą wartość opałową, aby mogły być wykorzystywane jako paliwo w obiektach spalania na miejscu. Jeśli w tym samym miejscu znajduje się urządzenie do odwodornienia etylobenzenu, to często jest to piec z przegrzewem parowym (SSH). W przypadku strumieni o niższej wartości opałowej można zastosować utleniacz termiczny z odzyskiem energii lub wykorzystać gazy pozagazowe jako część powietrza do spalania w piecach. Flary powinny być traktowane tylko jako urządzenie redukujące hałas w ostateczności i używane tylko ze względów bezpieczeństwa.

Emisje do powietrza z urządzeń do obsługi katalizatorów $AlCl_3$ są kwaśne, zawierają chlor lub HCl oraz pył (katalityczny).

W trakcie gromadzenia danych zgłoszono informacje z pięciu zakładów (patrz tabela 5.3): jednego wykorzystującego proces fazy ciekłej katalizowanej $AlCl_3$ i czterech wykorzystujących proces fazy ciekłej katalizowanej zeolitami. Pierwszy z nich wykorzystywał ten sam reaktor do alkilacji i transalkilacji, a drugi do obu reakcji wykorzystywał oddzielne reaktory ze stałym złożem.

5.3.1.1.1 Emisje do powietrza z jednostek alkilacji i transalkilacji

AlCl₃-katalizowane procesy: Zarówno w starszych, jak i nowoczesnych procesach katalitycznych AlCl₃ reaktor posiada bezpośredni strumień gazów odlotowych, których emisje będą obejmowały związki organiczne i kwaśne. Gazy z sekcji alkilacji i/lub transalkilacji są uwalniane po tym, jak ścieki opuszczają reaktor, gdzie zostały silnie wymieszane w obecności gazu obojętnego (azotu) niezbędnego do zapewnienia wysokiego ciśnienia. Opuszczając reaktor, ten gaz obojętny musi być następnie poddany obróbce w celu usunięcia węglowodorów i związków kwaśnych, zwykle w płuczce żrącej (z roztworem NaOH). Powstałe w ten sposób gazy odlotowe mogą być albo oczyszczone z gazów odlotowych z innych jednostek na terenie zakładu we wspólnym utleniaczu termicznym, albo, jeśli ich wartość opałowa jest wystarczająco wysoka, mogą być wykorzystane jako paliwo w jednostce spalania. Skład i natężenie przepływu tych gazów nie są zazwyczaj mierzone, chociaż emisje z utleniaczy termicznych lub jednostek spalania mogą być monitorowane pod kątem VOC i pyłu. Zgodnie z zebranymi danymi (Zakład nr 1), ilość VOC w tym strumieniu gazów odlotowych (przed przetworzeniem) została oszacowana na około 1,28 kg/tonę wyprodukowanego etylobenzenu.

Procesy zeolitowo-katalityczne: Zazwyczaj procesy te nie mają bezpośredniego strumienia gazów odlotowych z reaktora, ponieważ jest on kierowany do dalszych jednostek frakcjonowania, gdzie gazy odlotowe są przetwarzane.

Oba procesy: Gazy odlotowe pojawiają się w zbiorniku zapłonu, który jest zwykle używany między sekcją reaktora a sekcją frakcjonowania (jednostkami) w celu obniżenia ciśnienia (i temperatury) ścieków z reaktora (strumienia).

Objętości przetworzonych gazów z reaktora do alkilacji i/lub transalkilacji są proporcjonalne do czystości etylenu i wsadu benzenu. Jeżeli w procesie stosuje się etylen i benzen o wysokiej czystości, objętość gazów odlotowych odpowiada w przybliżeniu ilości składników nieprzereagujących (nieetylenowych i nie-benzenowych) w surowcu i jest bardzo niska. Jeżeli stosuje się wsady z rozcieńczonym etylenem i surowym benzenem, objętość gazów odlotowych jest znacznie większa.

Te gazy odlotowe zawierają benzen i etylobenzen, ale także lżejsze frakcje, takie jak etan, propylen i inne, co przypisuje im znaczną wartość opałową - czasami używane jako gaz opałowy.

Instalacje produkujące etylobenzen, które są zintegrowane z instalacjami produkującymi monomery styrenu w procesie odwodornienia etylobenzenu, mogą posiadać wspólny absorber, który zbiera wszystkie strumienie gazów z procesu i odzyskuje z nich cenne składniki za pomocą mokrej płuczki gazowej.

5.3.1.1.2 Emisje do powietrza z urządzeń do wstępnej obróbki surowców i frakcjonowania po alkilacji

a) Emisje z kolumny do suszenia benzenu (wsadowej)

Oba procesy: Emisje do powietrza z tej jednostki obejmują benzen i inne lżejsze węglowodory. Monitorowanie zazwyczaj nie odbywa się na poszczególnych strumieniach, więc większość instalacji posiada ograniczone dane. Większość lotnych związków organicznych, które mają być usunięte z procesu, to po prostu nieprzereagujące substancje obojętne z benzenu.

W zakładach stosujących rozcieńczony wsad benzenowy wsad może być kierowany przez kolumnę spustową benzenu, po przejściu przez kolumnę suszenia benzenu, w celu dodatkowego oczyszczenia lżejszych węglowodorów. Oczyszczony wsad z benzenu może być następnie ponownie skierowany do reaktora, a oczyszczona lżejsza frakcja gazowa w normalnych warunkach pracy może zostać przekazana do pewnego rodzaju spalania lub spalona w innych niż normalne warunki pracy.

W niektórych konfiguracjach technologicznych górny strumień kolumny odzysku benzenu może być również kierowany przez tę kolumnę, działając jako kolumna wleczona benzenu.

Zgodnie z zebranymi danymi, w przypadku procesów zeolitowych, zawartość Całkowite LZO w strumieniach gazu wylotowego z kolumny do suszenia benzenu wynosi około 0,32-1,5 kg/tonę EB (zakłady nr 2 i nr 5) i jest kierowana albo do sieci gazowej albo (w innych niż normalne warunki eksploatacji) do spalania.

W obu procesach w zakładzie produkcji etylobenzenu sekcja frakcjonowania, która następuje po sekcji alkilowania/transalkilowania, obejmuje wiele jednostek destylacyjnych, z których (co najmniej) kolumny odzyskiwania polietylobenzenu (PEB) pracują w warunkach niskiego ciśnienia lub próżni.

Składniki odzyskiwane są z kosztów ogólnych kolejno połączonych kolumn destylacyjnych w następującej kolejności: najpierw nadmiar benzenu, następnie etylobenzenu i wreszcie polietylobenzenu. Największa ilość emisji do powietrza pochodzi z pierwszej - kolumny odzysku benzenu.

b) Emisje z kolumny odzysku benzenu (post-alkilacja)

Oba procesy: Ta kolumna destylacyjna jest stosowana za sekcją reakcji w celu usunięcia nieprzereagowanego benzenu. Produkty reakcji znajdują się w dnie wieży destylacyjnej, a nadmiar benzenu jest kondensowany w górnej części kolumny - w kondensatorze górnym, który jest wykorzystywany również do odzysku ciepła (jako wytworzenie pary wodnej).

W przypadku surowców o wysokiej czystości emisje do powietrza ze skraplacza będą obejmowały pewne ilości benzenu, ale także etylenu, etylobenzenu i innych lotnych związków organicznych. Strumień ten może również zawierać pewne procesowe substancje obojętne (lżejsze węglowodory) pochodzące z wsadu etylenu, np. metan, a także niektóre lekkie związki węglowodorowe wytwarzane w wyniku reakcji ubocznych alkilowania/przeróbki alkilacji. Strumień ten ma czasami wystarczającą wartość opałową, aby wykorzystać go do produkcji energii, np. do wytwarzania pary. Zazwyczaj jest on doprowadzany do wspólnego systemu gazów spalinowych, wspólnego z monomerem styrenu na miejscu lub innymi jednostkami (patrz pkt 5.3.1.2.1 i pkt 5.3.1.4). Zgodnie z zebranymi danymi (Zakład nr 1), ilość emisji VOC (głównie benzenu) przed przetworzeniem zazwyczaj nie jest mierzona, ale została oszacowana na około 7,2 kg/tonę wyprodukowanego etylobenzenu.

W szczególnych przypadkach, gdy wsad benzenowa ma niską czystość (np. benzen surowy z 85-95 % wagowych benzenu), kondensat ciekły z górnego strumienia odciętego z kolumny destylacyjnej/kondensacyjnej benzenu będzie znaczny, głównie (85 % wagowych) składający się z niearomatycznych frakcji węglowodorowych (C5-C7) i pewnej ilości benzenu (15 % wagowych) i zazwyczaj będzie zwracany do rafinerii lub jednostki, z której pochodzi benzen surowy.

Z drugiej strony, jeżeli w procesie tym stosowany jest rozcieńczony zasilacz etylenowy, strumień odcięty z kolumny odzysku benzenu utworzy strumień gazów odlotowych (składający się głównie z metanu i wodoru), który może być wykorzystany jako paliwo lub wysłany do odpowiedniej obróbki redukującej, często kończącej się na jakimś rodzaju spalaniu [57, Netzer 1999].

c) Emisje z kolumny wlezionej benzenu (po alkilacji)

Oba procesy: Drenaż benzenowy jest oczyszczeniem z górnej części kolumny destylacyjnej, które zwykle trafia do zbiornika paliwa. Zgodnie ze zgromadzonymi danymi, ilość VOC w strumieniu gazów odlotowych z tej kolumny destylacyjnej mieści się w przedziale od 0,07 kg do 7 kg/tonę EB.

Emisje do powietrza są podobne pod względem składu do strumieni emisji z kolumn do odzysku i suszenia benzenu i są zwykle zbierane i przetwarzane razem z nimi. Ponownie, większość instalacji posiada jedynie ograniczone (pośrednie) dane i szacunki dotyczące składu tego strumienia.

d) Emisje z kolumny odzysku etylobenzenu (EB)

Oba procesy: Następną kolumną, na której znajdują się dna kolumny do odzyskiwania benzenu, jest kolumna do odzyskiwania etylobenzenu, która w normalnych warunkach pracy jest bezpośrednio połączona z kolumną do odzyskiwania polietylobenzenu (PEB) i jest odpowietrzana razem z jego gazami wylotowymi; oddzielny strumień gazów wylotowych może występować w innych niż normalne warunki pracy (jak w przypadku rozruchu) i jest zazwyczaj spalany.

e) Emisje z kolumny odzysku polietylobenzenów (PEB)

Oba procesy: Ostatnią kolumną w sekcji frakcjonowania jest kolumna odzysku PEB, która otrzymuje dno kolumny odzysku EB. System podciśnieniowy tych kolumn będzie miał emisję netto z wylotu wentylacyjnego - niezależnie od tego, czy do wytwarzania podciśnienia stosowane są pompy czy wyrzutniki. Emisje do powietrza prawdopodobnie składają się głównie z niekondensowalnych substancji ze skraplaczy i/lub układów podciśnieniowych, głównie dietylobenzenów, etylobenzenu i substancji obojętnych.

Zgodnie z zebranymi danymi (Zakład nr 1), ilość VOC przed przetworzeniem została oszacowana na około 0,57 kg/tonę wyprodukowanego etylobenzenu. Łączna (całkowita) emisja nieobniżonych emisji Całkowite LZO z zakładu nr 1 (AlCl_3 -katalizowana) szacuje się na 11,05 kg/tonę EB.

Procesy zeolitowo-katalityczne: Emisja Całkowite LZO z układu próżniowego urządzenia frakcjonującego (pierścień cieczerowy) wynosi około 0,005 kg/tonę EB.

Zakłady nr 1, 3 i 5 (ze zbioru danych) zbierają procesowe gazy pozapaliwowe i pozapaliwowe z frakcjonowania (np. kolumna odzysku benzenu) z jednostek EB w sieci gazowej (nagłówek) i spalają je jako paliwo (odzysk ciepła) w przegrzewaczu pary jednostki SM wraz z gazami pozapaliwowymi z jednostki SM (dane dotyczące emisji z przegrzewaczy pary znajdują się w sekcji 5.3.1.2.1). Zakład nr 2 wysyła gazy z kondensacji (po sekcjach reakcji i frakcjonowania) do sieci gazu opałowego, gdzie są one wykorzystywane jako paliwo w piecach lub kotłach.

5.3.1.1.3 Emisje do powietrza z jednostek związanych z katalizatorami

Zespół wymiany/przygotowania katalizatora AlCl_3

Katalizator wytwarza się albo przez przenoszenie proszku chlorku glinu i rozpuszczanie w strumieniu wsadu/zawróconego PEB lub przez reakcję in situ proszku aluminium z HCl, a następnie rozpuszczenie chlorku glinu w strumieniu wsadu/zawróconego PEB i gazy odlotowe z pyłem i/lub generowane są emisje HCl. Ten strumień gazu jest oczyszczany w płuczce wodnej, gdzie pył i emisje HCl są rozpuszczane w wodzie płuczającej. Woda ta może być ponownie wykorzystana w części myjącej reaktorów.

Według zebranych danych (Zakład nr 1) jednostkowa emisja pyłu z tych jednostek wynosi około 10 mg/tonę EB, a jednostkowa emisja HCl około 34 mg/tonę EB.

Jednostki obróbki zużytego katalizatora AlCl_3

Procesy jednostek przetwarzania zużytych katalizatorów AlCl_3 , opisane w sekcji 5.2.2.1.3, generują po emisji:

- sekcja przemywania wodą i żrąca sekcja przemywania: część chlorku glinu (z kompleksu katalizatora) reagującego z wodą może nadal uwalniać emisje HCl, które zwykle są oczyszczane razem z kwaśnymi gazami pochodzącymi z sekcji reaktora alkilacji/transalkilacji;
- usuwanie parą wodną lotnych związków organicznych ze ścieków z mycia: gazy pozagazmowe mogą nadal zawierać niewielkie ilości VOC, dlatego są one wysyłane do spalania lub do utleniacza termicznego;
- stężenie roztworu chlorku glinu: po scrubbingu wodą odparowanych gazów można pozostawić niewielkie emisje HCl w gazach odparowujących.

Zgodnie z zebranymi danymi (Zakład nr 1), emisja jednostkowa HCl z tych jednostek wynosi około 3 mg/tonę EB.

Regeneracja katalizatora zeolitowego

Procesy zeolitowe wymagają regeneracji katalizatorów. Proces regeneracji może wymagać oddzielnych jednostek, jeśli złoża katalizatora zostanie usunięte z reaktora w celu regeneracji. Urządzenia te mogą być częścią instalacji jako dedykowany system instalowany w zakładzie, chociaż większość licencjodawców zaleca regenerację poza zakładem przez osoby trzecie.

W przypadku niektórych katalizatorów zeolitowych i konstrukcji reaktora możliwa jest regeneracja *in situ* (bez usuwania katalizatora z reaktora). Regeneracja *in situ* katalizatora zeolitowego w wysokich temperaturach za pomocą gazu regeneracyjnego, zgodnie z opisem w sekcji 5.2.2.1.3, wytwarzany jest strumień gazów odlotowych. Związki tworzące koks są częściowo usuwane w początkowym etapie, gdy gaz regeneracyjny składa się z czystego azotu i mogą być skondensowane z gazu regeneracyjnego i odzyskane. W kolejnych etapach regeneracji, gdy tlen jest stopniowo wprowadzany do gazu regeneracyjnego, koks jest spalany, a w gazach odpadowych spodziewane są emisje CO/CO₂, NO_x i pyłów. Ładunki zanieczyszczeń odpowiadają ilości koksu i oczekuje się, że będą stosunkowo niskie.

Ten sam proces regeneracji *in situ* może być również wykorzystany do regeneracji złoża zabezpieczających materiał wsadowy.

Zgodnie z gromadzeniem danych większość (trzy z czterech) zakładów z technologią katalizowaną zeolitem wykorzystuje zewnętrzną stronę do regeneracji poza miejscem. Ten, który dysponuje technologią zdolną do regeneracji *in situ*, nie korzystał jeszcze z niej w czasie gromadzenia danych.

5.3.1.2 Emisje do powietrza z odwodornienia etylobenzenu

Rycina 5.6 przedstawia główne emisje do powietrza z procesu odwadniania etylobenzenu.

5.3.1.2.1 Emisje do powietrza z przegrzewacza pary

Reakcja odwodornienia odbywa się w sekwencji dwóch lub więcej reaktorów z podgrzewaniem pośrednim w temperaturach od 500 °C do 650 °C. W celu wytworzenia tak wysokich temperatur, para wodna jest podgrzewana do temperatury do 900 °C w piecu zwanym przegrzewaczem parowym (SSH). Główne emisje z sekcji odwodornienia pochodzą zatem z przegrzewacza pary, który ze względu na swoje główne przeznaczenie (produkcja energii, w szczególności produkcja pary) wchodzi w zakres dokumentu BREF dotyczącego LCP.

Emisje do powietrza są to emisje zwykle związane z gazami spalinowymi z pieców; jednakże emisje te mogą zawierać więcej SO₂ i NO_x z powodu ponownego wykorzystania strumieni procesowych (gazowych produktów ubocznych) jako niekonwencjonalnego paliwa. Zakłady nr 1, 3 i 5 wykorzystują przegrzewacze parowe jako jednostkę spalania i jednostkę redukcji emisji na końcu procesu, gdzie strumienie gazów z zakładów EB i SM są spalane jako paliwo do odzysku ciepła (patrz również sekcja 5.3.1.1.2). Niektóre strumienie z jednostek destylacyjnych w sekcjach frakcjonowania w zakładach SM mogą mieć wyższą zawartość azotu lub siarki ze względu na zastosowanie inhibitorów/ograniczników polimeryzacji, co będzie miało wpływ na emisje NO_x i SO₂. Poziom wodoru w paliwie będzie miał również wpływ na poziom NO_x.

Dane dotyczące stosowanych paliw i emisji do powietrza z przegrzewacza parowego (obiekt nr 1) przedstawiono poniżej:

- moc nominalna (MW) : 95,5;
- zawartość H₂ w paliwie (% obj.): 10;
- zawartość węglowodorów (z wyjątkiem związków C₂) w paliwie (% obj.): 2,8;
- NO_x (mg/Nm³), suchy, 3 % O₂: < 140;
- CO (mg/Nm³), suchy, 3 % O₂: < 5;
- pył (mgN/m³), suchy, 3 % O₂: < 5;
- VOC (mg/Nm³), suche, 3 % O₂: < 5.

Poniżej podano wielkość emisji z innego przegrzewacza parowego (zakład nr 5):

- CH₄: 1,3-2,3 g/tonę SM;

Rozdział 5

- SO₂: 0,8-4 g/tonę SM;
- NO_x: 39-83 g/tonę SM;
- CO: 4-8 g/tonę SM;
- PM: 0,6-1,9 g/tonę SM;
- NMVOC: 0.5-2 g/tonę SM.

Zebrane dane dotyczące paliw stosowanych w przegrzewaczach pary przedstawiono w

Tabeli 5.4-2 poniżej.

Tabela 5.4: Zużycie paliwa w przegrzewaczach pary

Paliwo stosowane w SSH	Zakład 1	Zakład 3	Zakład 4	Zakład 5
Gaz ziemny	Nie	Tak	Tak	Nie
Paliwo gazowe (CH ₄ + H ₂ + C ₂ -C ₄ + CO + CO ₂)	Tak	Tak	Nie	Tak
Strumień bogaty w H ₂ z procesu SM	Tak, również dla wyłączeń	Tak	Tak	Tak
Zawartość H ₂ w gazowym paliwie (NOC) (% obj.)	10	NI	87	15
Inne strumienie z procesu SM	Otworki rozdzielacza B/T	-	Smoła	Odwodnienie system próżniowy

Źródło: Zbieranie danych

Zgodnie z informacjami zebranymi w kwestionariuszach, jedyną kontrolą spalania stosowaną w przegrzewaczach parowych przez wszystkie zakłady (patrz tabela 5.4) są ciągłe lub częste okresowe pomiary zawartości tlenu w spalinach za pomocą analizatora strumienia. Monitoring emisji NO_x, SO₂, CO i VOC w spalinach prowadzony jest okresowo.

5.3.1.2.2 Emisje do powietrza z sekcji reakcji odwodnienia

Reakcja odwodnienia odbywa się w warunkach próżni i w obecności pary wodnej. Po reaktorach odwodnienia produkt jest kondensowany, a woda dekantuje się z substancji organicznych. Gazy pozagazienne w procesie technologicznym zawierają głównie wodór, ale także pewne ilości CO, CO₂ i VOC (metan, etylobenzen, styren, substancje aromatyczne). Ilość produkowanego wodoru zależy od warunków odwodnienia i katalizatora. Niższy stosunek pary wodnej do olefin, w celu zaoszczędzenia pary wodnej, na ogół zwiększa zawartość wodoru. Ilość wodoru zwiększa się również wraz z upływem czasu eksploatacji w wyniku starzenia się katalizatora. Emisje w tym strumieniu zazwyczaj nie są mierzone, ponieważ jest on podawany do wspólnego urządzenia redukującego emisje; tlen może być monitorowany dla celów bezpieczeństwa. Wodór może być oddzielony, sprężony i ponownie wykorzystany. Pozostała ilość VOC zostanie usunięta przed odpowietrzeniem. Inną możliwością jest nie traktowanie tego strumienia gazu, lecz skierowanie go w całości do parowego przegrzewacza, który ma być wykorzystywany jako paliwo. Zgodnie z zebranymi danymi, odbywa się to w Zakładach nr 1, 4 i 5.

5.3.1.2.3 Emisje do powietrza z systemów próżniowych

W zależności od projektu instalacji, proces będzie zawierał szereg systemów podciśnieniowych. Po pierwsze, reakcja odwodnienia może być przeprowadzona w próżni. Ten system próżniowy będzie generował emisję netto do powietrza. Po drugie, może istnieć sekcja frakcjonowania lub oczyszczania (również w próżni) w celu oddzielenia surowca od produktu i produktów ubocznych monomeru styrenu. Każdy ciąg destylacyjny będzie miał strumień gazu odlotowego netto (niezależnie od tego, czy stosowane są wyrzutniki, czy pompy).

W kolumnach destylacyjnych znajdują się również skraplacze i odbiorniki górne. Systemy wyrzutników będą również zawierały dekanter do rozdzielania faz organicznych i wodnych.

Może istnieć wiele różnych systemów próżniowych w trakcie pracy (tj. dla sekcji reakcji i dla sekcji frakcjonowania). Powstały strumień gazów odlotowych składa się z CO, CO₂, niekondensowalnych i lotnych związków organicznych: lekkich węglowodorów powstających w procesie odwodornienia, związków aromatycznych (BTX), etylobenzenu i styrenu). Strumień z układu próżniowego, który działa w sekcji frakcjonowania, jest zazwyczaj zbierany i przesyłany jako gaz opałowy do SSH lub do wspólnej redukcji (np. utleniacza termicznego). Emisje w tym strumieniu nie są również zazwyczaj mierzone, ponieważ jest on również podawany do wspólnego urządzenia obniżającego emisje; strumień ten jest mniejszy niż ten z sekcji reakcji.

Emisje z systemów próżniowych przetwarzanych zbiorczo w utleniaczu termicznym są zgłaszane przez zakład #4 w sekcji 5.3.1.4.

5.3.1.3 Emisje do powietrza pochodzące z koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu

Na Rycinie 5.7 przedstawiono główne emisje do powietrza w procesie peroksydacji etylobenzenu.

5.3.1.3.1 Emisje do powietrza z jednostki utleniającej

Pierwszym etapem procesu jest utlenianie etylobenzenu powietrzem w celu wytworzenia jego nadtlenu oraz niewielkich ilości alkoholu α -metylobenzylowego (α -MBA) i acetofenonu (ACP), α -metyloetanolu, kwasu benzoesowego i innych kwasów organicznych. Selektowność w stosunku do zanieczyszczeń generowanych w procesie utleniania to: 5-10 % ACP; 5-10 % α -MBA; 1 % zanieczyszczeń kwasem organicznym. Zgodnie z zebranymi danymi (Zakład nr 2), średnia roczna ilość ACP wysłana z jednostki uwodornienia wynosiła 115,4 kg/tonę SM+PO.

Zintegrowane z procesem techniki obróbki tego strumienia obejmują skraplacze, skraplacze chłodzone oraz absorber lub adsorber. Spaliny z kolumn reaktora zawierają azot i nadmiar tlenu wprowadzonego do procesu wraz z powietrzem reakcyjnym i mieszaniną par organicznych. Ponieważ surowiec EB jest wytwarzany w procesie alkilacji benzenu, może on zawierać pozostałości benzenu. Głównymi zanieczyszczeniami w tym strumieniu gazu są: CO, CO₂, etylobenzen, metanol, niektóre acetofenony (ACP) i alkohol metylobenzylowy (α -MBA), w wyniku porywania, oraz metan [[55, US EPA 1993](#)].

Zgodnie z danymi zebranymi w Zakładzie nr 2, strumień ten jest przetwarzany najpierw w celu zaabsorbowania związków aromatycznych w płuczce z wykorzystaniem oleju do zmiękczenia bitumów i asfaltów EB jako medium absorpcyjnego, a następnie w utleniaczu katalitycznym w celu redukcji pozostałych lotnych związków organicznych.

5.3.1.3.2 Emisje do powietrza z jednostki epoksydowania

Z sekcji epoksydacji poza gazami może być konieczne oczyszczenie zanieczyszczeń, które dostają się do procesu z propylenu, za pomocą kolumn destylacyjnych. Z tego powodu, w zależności od jakości surowca propylenowego, mogą istnieć dwa strumienie oczyszczające: strumień oczyszczający z etanu i innych lekkich frakcji oraz strumień oczyszczający z depropanizera w celu oddzielenia propanu. W niektórych przypadkach oba przedmuchy mogą być wysyłane do kolektora paliwowego/ kolektora głównego jako materiał wsadowy do paliwa, jako technika redukcji emisji.

Zgodnie z danymi zebranymi w obiekcie nr 2, w którym zastosowano homogeniczny katalizator w urządzeniu do epoksydacji, gazy z tego urządzenia (przed odmetanizowaniem, depropanizacją i oczyszczeniem propylenu) zawierają metan w zakresie 2 632 g/Nm³ oraz NMVOC w wysokości około 784 g/Nm³ podczas rozruchu i 553 g/Nm³ podczas stabilnej pracy (warunki odniesienia: suchy gaz przy 3 % O₂, natężenie przepływu 500 m³/h, mierzone metodą chromatografii gazowej/TCD, uśrednione w ciągu jednej godziny).

5.3.1.3.3 Emisje do powietrza z jednostek frakcjonujących

Główne źródła emisji z systemów destylacji próżniowej są następujące:

- Kolumna destylacyjna benzenu: ten kolektor próżniowy jest jedynym dużym punktem emisji benzenu w zakładzie. Obecność benzenu wynika z zanieczyszczeń surowcowych (etylobenzenu) i/lub niewielkich reakcji ubocznych.
- Inne kolumny: w zależności od warunków i celów destylacji będą występować nieco inne kompozycje lotnych związków organicznych. VOC mogą być obecne w małych ilościach w powietrzu, które mogłyby dostać się do systemów próżniowych.

Głównymi składnikami atmosferycznych układów destylacyjnych są lekkie węglowodory, węglowodory aromatyczne i inne (np. H₂O z odwodnienia i H₂ z uwodornienia).

Techniki zintegrowane z procesem obejmują kondensatory i odbiorniki górne. Poszczególne strumienie nie są normalnie monitorowane, a większość instalacji posiada niewiele danych. W trakcie gromadzenia danych nie zgłoszono żadnych danych dotyczących emisji dla tego strumienia.

5.3.1.3.4 Emisje do powietrza z jednostki uwodorniającej

Po oddzieleniu czystego monomeru styrenu, pozostały strumień organiczny zawiera surowy acetofenon (ACP) wraz z mieszaniną różnych zanieczyszczeń. Strumień ten jest poddawany reakcji katalitycznej pod ciśnieniem z wodorem w celu przekształcenia alkoholu ACP w α -metylobenzylowy (α -MBA). Strumień wodoru resztkowego z wylotu reakcji uwodornienia zawiera pewne opary organiczne, które muszą być poddane obróbce.

Urządzenia do uwodorniania pracują przy ciśnieniu 2,5-3,0 MPa i temperaturze < 190 °C przy konwersji ACP > 80 % (w zależności od zastosowanej technologii) oraz selektywność MBA/ACP >> 90 %.

Istniejące procesy wymagają wodoru pod wysokim ciśnieniem do uwodornienia ACP i dużych ilości wodoru przekraczających ACP. Ponadto wydajność w reakcji uwodornienia może być niewystarczająca ze względu na produkty uboczne, takie jak etylobenzen.

Techniki zintegrowane z procesem zazwyczaj stosowane w projekcie to skraplacz, flash i recykling strumienia bogatego w wodór. Oczekiwany skład tego strumienia to nadmiar wodoru z metanem, etylobenzenem, ACP, α -MBA i wodą.

Według danych zebranych z Zakładu nr 2, nieobniżony gaz z instalacji uwodornienia (stosowany jako paliwo w konwencjonalnym kotle parowym) zawiera średnio 2,165 kg VOC na tonę SM+PO i 67,3 g VOC/Nm³ wodoru, średnio w okresie trzech lat. Urządzenie do uwodorniania pracowało z nadmiarem wodoru o stężeniu 25,8 % mol.

5.3.1.4 Emisje do powietrza pochodzące ze wspólnej redukcji emisji na końcach procesu

Zarówno wytwórnie monomeru etylobenzenu, jak i styrenu często posiadają sieć odzysku gazów odlotowych, poprzez którą różne ciągłe i nieciągłe strumienie gazów odlotowych są gromadzone i spalane jako paliwo albo w przegrzewaczu pary jednostki monomeru styrenu (patrz część 5.3.1.2.1), albo w piecu procesowym, konwencjonalnym kotle parowym, albo w utleniaczu termicznym lub katalitycznym.

Typowe poziomy zanieczyszczeń w (ogólnie) zebranych strumieniach gazów odlotowych z zakładów etylobenzenowych to: benzen <8 g/t etylobenzenu; VOC 1–8 g/t etylobenzenu; a tam, gdzie stosuje się katalizator $AlCl_3$, pył 0,02–2 g/t etylobenzenu. Całkowity przepływ zwykle mieści się w zakresie 30–300 kg. Całkowite LZO/h [51, Welch i wsp. 2012]. Monitorowanie jest zwykle przeprowadzane po redukcji emisji, za każdą wspólną jednostką spalania, a pomiary są zazwyczaj okresowe. Średnia roczna ilość emisji z jednostki spalania (kotła) spalającej gazy z instalacji EB nr 4 wynosi dla Całkowite LZO 1-8 g/tonę EB, a dla pyłu 0,3-2 g/tonę EB. Szacunkowa ilość Całkowite LZO przesyłanego do wspólnej jednostki redukcji emisji na końcu procesu (jednostka spalania) z elektrowni nr 1 EB ($AlCl_3$ - katalizowana) wynosi 2,0 kg/tonę EB (przy szacowanej całkowitej (całkowitej) emisji Całkowite LZO z elektrowni wynoszącej 11,05 kg/tonę EB).

Strumienie gazów odpadowych z instalacji odwodnienia etylobenzenu i SMPO będą składać się z VOC, CH_4 , SO_2 , NO_x , CO_x i pyłów. Monitorowanie odbywa się zazwyczaj za urządzeniem redukcyjnym oraz za pomocą próbek punktowych (okresowo).

Średnia roczna emisja z utleniacza termicznego obniżającego zawartość gazów odlotowych z Zakładu SM nr 4 wynosi:

- SO_2 : 1,4-3 g/tonę SM;
- NO_x : 124-162 g/tonę SM;
- CO: 4-8 g/tonę SM;
- pył: 2-3 g/tonę SM;
- NMVOC: 2-3 g/tonę SM.

5.3.1.5 Emisje do powietrza z procesów spalania

Inne niż przegrzewacz pary (sekcja 5.3.1.2.1) do odwodnienia etylobenzenu, kotły parowe lub piece na gorący olej, które zasilają instalacje do odwodnienia etylobenzenu, odwodnienia etylobenzenu lub SMPO, mogą być przeznaczone dla każdego zakładu lub współdzielone z innymi pobliskimi procesami. Jednostki te mogą również obejmować spalanie niekonwencjonalnych (niehandlowych) paliw, takich jak strumienie smoły powstające w sekcjach frakcjonowania. Niektóre strumienie gazów spalinowych mogą mieć wyższą zawartość azotu lub siarki ze względu na zastosowanie inhibitorów polimeryzacji/zapobiegaczy. Więcej informacji na temat procesów spalania można znaleźć w dokumencie BREF LCP.

5.3.1.6 Lotne emisje VOC do powietrza

Duża część procesu działa pod presją, co potencjalnie generuje pewne ulotne uwolnienia (straty). Inne operacje, które mogą prowadzić do uwolnienia zbiegów, obejmują konserwację w trakcie zwrotów. Więcej informacji na temat ulotnych związków znajduje się w dokumencie BREW CWW.

Ulotne emisje z zakładów etylobenzenu to metan, etylobenzen, etylen, benzen i inne lotne związki organiczne. Ulotne emisje lotnych związków organicznych (w tym metanu) szacuje się na 50 g/tonę etylobenzenu, a benzenu na 10 g/tonę etylobenzenu - obie te wartości nie obejmują emisji ze składowania. Ulotne emisje z zakładów odwadniania etylobenzenu obejmują metan, etylobenzen, styren i substancje aromatyczne i szacuje się, że mieszczą się w przedziale od 3 g do 16 g/tonę monomeru styrenu.

Brak było danych dotyczących zakładów SMPO.

5.3.1.7 Emisje VOC do powietrza ze składowania

Zbiorniki i inne środki trwałe wykorzystywane są do przechowywania surowców, materiałów eksploatacyjnych, produktów końcowych i półproduktów. Są to typowo atmosferyczne zbiorniki magazynowe. Większość zakładów produkujących etylobenzen obejmuje magazynowanie benzenu (o wielkości zależnej od logistyki benzenu), magazynowanie etylobenzenu i magazynowanie pozostałości.

Niektóre zakłady produkujące etylobenzen przechowują suchy benzen, etylobenzen, produkty z reaktorów alkilacji oraz polietylobenzen.

Zbiorniki, kule i inne zasoby magazynowe, które są wykorzystywane do przechowywania surowców oraz zużywających się produktów końcowych i półproduktów, mogą być zlokalizowane geograficznie daleko od procesu, aby dzielić techniki redukcji emisji z przechowywaniem z innych procesów. Gazy z odpowietrzników zbiorników są w niektórych przypadkach częściowo odzyskiwane w wyniku kondensacji (woda lodowa), a gazy niekondensujące są oczyszczane poprzez termiczne utlenianie. W innych procesach używa się zbiorników magazynowych pokrytych azotem, w których gazy wentylowane są wysyłane do atmosfery lub do kolumny absorpcyjnej w celu usunięcia węglowodorów. W przypadku tlenu propylenu można zastosować płuczkę wodną. Więcej informacji znajduje się w dokumencie BREF EFS.

5.3.2 Zużycie wody

Woda używana jako woda zasilająca kocioł do wytwarzania pary

W kondensatorach górnych i w wytwornicach pary w zakładach produkujących etylobenzen usuwanie ciepła reakcji może wytworzyć ogromną ilość pary. Woda zasilająca kocioł może być pobierana z sieci lub odbierana kondensatem z innych jednostek technologicznych, np. z instalacji do produkcji monomeru styrenu.

Do produkcji styrenu metodą odwodornienia etylobenzenu woda zasilająca kotły do pary zużytej w reakcji stanowi największe zużycie wody, do 4 m³/tonę monomeru styrenu. W przypadku zakładów SMPO, zużycie wody procesowej jest raportowane przez CEFIC jako do 0,25 m³/tonę monomeru styrenu.

Woda jako część roztworów wodnych stosowanych w sekcjach przemywania po reakcjach

W produkcji etylobenzenu w procesach katalizowanych AlCl₃, wodny zużyty roztwór z płuczek wodnych używanych do oczyszczania emisji kwasów (HCl) w urządzeniach do usuwania katalizatorów po alkilacji (oczyszczanie ścieków z katalizatorów) może być ponownie użyty jako woda do mycia w sekcjach przemywania i neutralizacji po alkilacji. Zgodnie z informacjami zebranymi w kwestionariuszach EIPPCB, ścieki te są generowane w ilości około 0,2 m³/tonę etylobenzenu.

5.3.3 Emisje do wody

Zgodnie ze zgromadzonymi danymi, wszystkie zakłady (od #1 do #5) zbierają strumienie ścieków z różnych źródeł/jednostek wytwórni etylobenzenu ze strumieniami ścieków z różnych źródeł/jednostek wytwórni monomeru styrenu i oczyszczają je we wspólnej oczyszczalni ścieków. Niemniej jednak niektóre strumienie ścieków muszą być wstępnie oczyszczone przed wspólną oczyszczalnią ścieków (jak wskazano w sekcji 5.4.2). W kolejnych podsekcjach przedstawiono bardziej szczegółowe informacje na temat poszczególnych strumieni ścieków. Poza ściekami z procesów produkcyjnych, mniej istotne mogą być również ścieki z systemów pomocniczych, takich jak woda chłodząca lub systemy wytwarzania ciepła i pary.

5.3.3.1 Emisje do wody z produkcji etylobenzenu

Główne strumienie ścieków powstają w procesach katalizowanych AlCl₃ ze względu na charakterystyczną dla tych procesów sekcję płukania i sekcję oczyszczania zużytych katalizatorów.

Oprócz tego istnieją pewne niewielkie strumienie wody wspólne dla procesów katalizowanych AlCl₃- i zeolitem: wodne kondensaty z kolumn do suszenia i recyklingu benzenu oraz kondensaty z systemów próżniowych potrzebne albo do kolumn destylacyjnych w części dotyczącej frakcjonowania (patrz Tabela 5.5 poniżej).

Emisje do wody z urządzeń do mycia katalizatorów AlCl₃

Sekcje płukania poreaktora generują dwa różne strumienie wodne, zgodnie z opisem w sekcji 5.2.2.1.3: kwaśny strumień wodny z płuczki wodnej i zasadowy strumień z płuczki żrącej.

Kwaśne ścieki wodne zawierają chlorek glinu i kwasy organiczne, podczas gdy ścieki alkaliczne zawierają rozcieńczone NaOH, sól (NaCl) i trochę tlenku glinu (TSS). Oba ścieki są nasycone węglowodorami (benzenem i (poli)etylobenzenem(-ami)), które mogą być usunięte przez odpędzanie z parą wodną. Chlorek glinu jest odzyskiwany z kwaśnych ścieków wodnych jako nasycony roztwór chlorku glinu, który może być stosowany w oczyszczalni jako flokulant. Ścieki alkaliczne mogą być neutralizowane, jeśli ich pH jest zbyt wysokie, rozcieńczonym HCl (kondensat z odparowania/stężenia roztworu $AlCl_3$) przed ich oczyszczeniem w zwykłej oczyszczalni ścieków.

Emisje do wody pochodzące z suszenia benzenu

Górna część kolumny do suszenia benzenu składa się z benzenu i wody. Benzen jest poddawany recyklingowi, a woda zaolejona jest przesyłana do stacji uzdatniania wody zaolejonej na terenie zakładu.

Inną techniką suszenia benzenu może być tylko oddzielanie faz za pomocą dekantera. Zanieczyszczenia będą takie same jak w destylacji. Ilość benzenu i innych węglowodorów jest niska, jak wynika z tabeli 5.5 poniżej, co odpowiada niskiej zawartości wody w zasilaniu. Woda z kolumny do suszenia benzenu może być ponownie użyta.

Tabela 5.5: Charakterystyka odpadów z różnych jednostek instalacji EB

Ścieki wypływające	Techniki obróbki wstępnej i właściwości ścieków		Zakład 1	Zakład 4	Zakład 5
Za reaktorem (sekcja mycia)	Proces $AlCl_3$: Dekanter		Tak	ND	ND
	Przepływ (m^3/h)	Średnia	10	ND	ND
		Maks.	15	ND	ND
Zanieczyszczenia		Benzen, etylobenzen, polietylobenzeny	NI	NI	
Kolumna do suszenia benzenu	Dekanter		Tak	Tak	Tak
	Przepływ (m^3/h)	Średnia	0,5	0,03	0,04
		Maks.	1	1	0,05
Zanieczyszczenia		Benzen	Benzen, COD, BOD	Benzen	
Systemy próżniowe	Przepływ (m^3/h)	Średnia	2	NI	NI
		Maks.	2	NI	NI
	Zanieczyszczenia		Etylobenzen, dietylobenzeny	NI	NI
Obsługa katalizatorów ($AlCl_3$) i/lub regeneracji (zeolit)	Przygotowanie katalizatora $AlCl_3$ (#1). Kondensacja podczas regeneracji zeolitu (#5)		Tak	NI	Tak
	Przepływ (m^3/h)	Średnia	0,3	NI	0
		Maks.	0,5	NI	2
Zanieczyszczenia		$AlCl_3$, HCl	NI	Benzen, etylobenzen, polietylobenzeny	
Całkowita ilość ścieków (m^3/t EB)			0,208	0,144 (średnia z 5 lat) 0,117 (2011)	NI
Uwaga: Zakład nr 1 (*) Strumień ten jest dostarczany do uzdatniania zużytych katalizatorów, a nie do oczyszczalni komunalnej.					

Kondensaty z parowych systemów próżniowych stosowanych w jednostkach procesowych i eksploatacyjnych mogą ulec zanieczyszczeniu węglowodorami i wytwarzać niewielki, ale stały strumień ścieków zarówno w procesach zeolitowych, jak i katalizowanych $AlCl_3$.

Większość zakładów produkujących etylobenzen gromadzi wszystkie strumienie ścieków i oczyszcza je zbiorczo. W związku z tym dostępność danych na poszczególnych strumieniach jest ograniczona. Zgodnie z zebranymi danymi, generowane ścieki netto wynoszą około 0,117 m³/t EB w procesach katalizowanych zeolitami i 0,208 m³/t EB w procesach katalizowanych $AlCl_3$ (patrz tabela 5.5 powyżej).

Proces zeolitu w fazie ciekłej charakteryzuje się bardzo niską lub znikomą emisją do wody, w zależności od szczegółów konstrukcyjnych, a ścieki wodne mogą być ponownie wykorzystane jako woda zasilająca kocioł. W związku z tym procesy zeolitowe nie wymagają wiele dalszej obróbki ścieków. Koszty eksploatacji i wpływ na środowisko są niższe, ponieważ nie ma wymogu mycia i neutralizacji ścieków z reaktora lub oczyszczania zużytego katalizatora.

Tabela 5.6 poniżej przedstawia informacje na temat emisji z całkowitych (połączonych) ścieków z produkcji monomeru etylobenzenu (EB) i styrenu (poprzez odwodnienie etylobenzenu (EB-D) lub koprodukcję z tlenkiem propylenu (SMPO)), niektóre przed, a niektóre po oczyszczeniu we wspólnej oczyszczalni ścieków.

Tabela 5.6: Połączone odpady z produkcji etylobenzenu i monomeru styrenu

	Zakład 1		Zakład 2	Zakład 4	Zakład 5
	EB	EB+EB-D	EB+SMPO	EB	EB+EB-D
Ogólny przepływ ścieków (m³/h)	10,8	147	58,3–59,4	20,7–58,3	130
Etylobenzen (mg/l)	17 (*)	0,75	516 (**)	NI	NI
Styren (mg/l)	NI	1,25	NI	NI	NI
Benzen (mg/l)	25 (*)	0,1	175 (**)	24,7–47	NI
Alkohole (mg/l)	NI	NI	7 609 (**)	NI	NI
Nadtlenki (mg/l)	NI	NI	1 567–1 893 (**)	NI	NI
Metale ciężkie (mg/l)	8 (Al) (*)	NI	NI	NI	NI
TSS (mg/l)	NI	5	NI	8,3 – 17	NI
COD	NI	NI	NI	193 – 450	
TOC (mg/l)	NI	NI	14332–24 815 (**)	NI	< 10

(*) Dane po wstępnym oczyszczeniu (odpędzanie VOC) przed połączeniem ze ściekami z jednostki SM.
 (**) Nieoczyszczone ścieki przed oczyszczeniem we wspólnej oczyszczalni ścieków. Uwaga: NI: Brak informacji.
 Źródło: Zbieranie danych

5.3.3.2 Emisje do wody z procesu odwodnienia etylobenzenu

Emisje do wody w zakładach odwadniania etylobenzenu pochodzą z następujących głównych źródeł:

- **Separator ładunków organicznych z sekcji reakcji:** Strumień wodny powstaje z dekantera za systemem kondensacji ścieków z reaktora. Spodziewanymi zanieczyszczeniami są tu związki aromatyczne, benzen, etylobenzen, monomer styrenu itp.

- **Substancje organiczne do wody z sekcji frakcjonowania:** Strumień wodny powstaje w systemie próżniowym kolumn destylacyjnych, które oddzielają produkty końcowe od produktów ubocznych. Jeśli jako system podciśnieniowy stosowany jest wyrzutnik, przepływ będzie większy. Zanieczyszczenia są takie same jak te w sekcji reakcji.
- **Inne:** Systemy pomocnicze, takie jak woda chłodząca lub systemy wytwarzania energii, mogą wytwarzać inne wodne strumienie odpadów; są to zazwyczaj mniej znaczące ścieki. Zobacz: CWW BREF.

Większość zakładów odwadniania etylobenzenu zbiera te strumienie wodne razem i przetwarza je we wspólnej odpylaczu parowym, który zwykle jest dzielony z innymi procesami, w większości przypadków z zakładem produkującym etylobenzen na wyższym poziomie. Dane dostępne na poszczególnych strumieniach są zatem niewystarczające. Zgodnie z zebranymi danymi, przepływ jest w zakresie 38-175 m³/h (2-2,3 m³/t monomeru styrenu). Jeden z zakładów ponownie wykorzystuje wodę po usunięciu jej z kotła jako wodę zasilającą.

Tabela 5.7: Odpady z różnych źródeł produkcji styrenu przez odwodnienie etylobenzenu

Ścieki wypływające	Techniki obróbki wstępnej i specyfika przepływu	Zakład 1	Zakład 3	Zakład 4	Zakład 5	
Za reaktorem	Dekanter/osadnik	Tak	Tak	Tak	Tak	
	Odpychanie	Tak	Tak	Tak	Tak	
	przepływu (m ³ /h)	Średnia	147	135	35	130
		Maks.	165	150	48	175
	Zanieczyszczenia/parametry	TOC (benzen, toluen, etylobenzen, styren), inhibitory korozji (aminy), ChZT, pH				
System próżniowy	Wyrzutnik	Tak	Nie	Nie	Tak	
	przepływu (m ³ /h)	Średnia	7	ND	ND	2,7
		Maks.	10	ND	ND	3,5
		Zanieczyszczenia/parametry	Benzen, toluen, etylobenzen, styren			
Ogółem	Przepływ (m ³ /h)	199	NI	83,03 – 101,87	NI	
Uwaga: NI: Brak informacji. ND: Nie dotyczy. Źródło: Zbieranie danych						

5.3.3.3 Emisje do wody z koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu

Głównymi źródłami emisji do wody są:

- oczyszczanie kwasu z jednostki utleniającej;
- wodny strumień z żrącego płukania epoksydacyjnego;
- strumień wodny z sekcji produkcji/oczyszczania SM.

Tabela 5.8: Emisje i odpady z różnych etapów procesu (instalacja nr 2) po oczyszczeniu wstępnym i przed oczyszczalnią odpadów komunalnych

Ścieki wypływające	Techniki obróbki wstępnej	Przepływ (m ³ /h)		Stężenia zanieczyszczeń (mg/l)
		Średnia	Maks.	
Po utlenieniu	Usuwanie nadtlenu (sekcja 5.4.2.3.1.4) Utlenianie mokrym powietrzem (sekcja 5.4.2.3.1.3)	6	6,7 9 (*)	pH 1,8 TOC 24 763 COD 70 972 Nadtlenki 24 000 Alkohole 12 000 Etylobenzen 300
Płukanie żrące za epoksydacją	Dekanter: rozdzielanie faz. Utlenianie na mokro	10,7	11,7 14,8 (*)	pH 13,7 TOC 115 429 ACP 399 Prop. oks. 4 108 NaOH 16 973 Alkohole 21 547
Płukanie po odwodnieniu	NI	9	9,5 16 (*)	Zanieczyszczenia: styren, α-MBA, NaOH, sole, benzaldehyd, związki ciężkie
Systemy próżniowe	NI	NI	NI	Zanieczyszczenia : etylobenzen, styren, α-MBA, ACP, benzaldehyd, glikole, nadtlenki, kwasy
Oczyszczanie monomeru styrenu	Dekanter: rozdział faz	0,22	0,26 1,04 (*)	NI
Całkowita (całkowita) ilość ścieków: 0,8–1,4 m ³ /tona produktu (SM+PO)		65 (**)	83,5 (**)	ND
(*) Szczyt przy rozruchu. (**) Ścieki z procesów EB i SMPO razem. Źródło: Zbieranie danych				

Kwaśne oczyszczenie z jednostki utleniającej: Kwasy organiczne są generowane w procesie utleniania etylobenzenu. Opary z wylotu reakcji utleniania stykają się bezpośrednio ze strumieniem wlotowym etylobenzenu pochodzącego z recyklingu, aby odzyskać ciepło. W wyniku kontaktu woda i nisko wrzący kwas organiczny zostają usunięte, a następnie skondensowane. Ten strumień jest „kwaśnym oczyszczaniem”.

Typowy skład tego wodnego strumienia jest następujący: około 70% wagowych wody; małe ilości (<1% wag.) etylobenzenu; kwasy organiczne, takie jak: kwas mrówkowy, kwas octowy i kwasy propionowe (ale bez kwasu benzoowego i fenoli) są obecne w ilościach <10% wag. : wodoronadtlenek etylobenzenu i inne nadtlenki stanowią <10% wag. ; glikol monopropylenowy <3% wag. ; glikol dipropylenowy <0,2% wag.

Strumień ten ma niskie pH (1,7-3) i niski przepływ, ale wysoką zawartość COD.

Wodny strumień z żrącego płukania epoksydacyjnego: Strumień ten będzie się różnił w zależności od projektu procesu i wybranego układu katalizacyjnego (jednorodnego/niejednorodnego).

Kataliza heterogeniczna (na bazie krzemionki)

Użycie niejednorodnego katalizatora ze stałym złożem zamiast katalizatora jednorodnego generuje strumień ścieków bez związków metalicznych, który wymaga mniejszego oczyszczenia niż ten z użyciem katalizatora jednorodnego. Niejednorodny katalizator o zwiększonej selektywności utleniania również zmniejszy zawartość substancji organicznych i obniży wymaganą intensywność mycia, co spowoduje zmniejszenie ilości ścieków z tej sekcji.

Płuczka żrąca wytwarza wodny strumień, zwany również alkalicznym oczyszczaniem, bez obecności katalizatora, ale z dużym obciążeniem związków organicznych i sodu. Typowy skład strumienia wynosi od 4 % do 8 % związków alkoholowych, głównie glikolu monopropylenowego i alkoholu metylobenzylowego, od 3 % do 6 % soli organicznych, głównie benzoianu i fenolanu sodu, oraz > 2 % wodorotlenku sodu.

Oczyszczanie jest bardzo złożone, głównie ze względu na trzy aspekty: wysoką zawartość materii organicznej, co przekłada się na wysoką wartość chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), wysoki przepływ tego strumienia i wreszcie fakt, że może on zawierać związki organiczne, które nie są łatwo degradowalne. [52, Nijhuis i wsp. 2006], [53, DÜZENLI 2010], [54, Sainz-Pardo 2007].

Kataliza homogeniczna (na bazie molibdenu)

Płuczka żrąca stosowana jest do usuwania katalizatora i związków organicznych, takich jak glikol monopropylenowy i fenole; oraz do neutralizacji kwasów organicznych z reakcji poprzedzających. Późniejsza separacja faz (dekanter) powoduje powstanie poniższych faz:

- Faza wodna (oczyszczenie 'alkaline): woda płuczająca, związki organiczne, sole i zużyty katalizator epoksydacyjny (ścieki wodne nie zawsze są monitorowane pod kątem zawartości zużytego katalizatora). Produkowany strumień ścieków ma bardzo dużą objętość i zawiera metaliczny katalizator, zobojętnione kwasy i fenole. Nadtlutki w tym strumieniu mogą być usuwane razem z nadtlutkami w „oczyszczalni kwasowej” z jednostki utleniającej. Również substancje organiczne mogą być odzyskiwane przed skierowaniem strumienia ścieków do usunięcia, np. poprzez spalanie. Katalizator molibdenowy może być odzyskany ze spalania, na przykład poprzez wymianę jonową.
- Faza organiczna: propen, alkohol α -metylobenzylowy, ACP, etylobenzen, tlenek propylenu, glikol monopropylenowy.

Typowy skład tego strumienia wodnego to: < 10 % wag. alkohole (glikol monopropylenowy, glikol dipropylenowy, glikol tripropylenowy, alkohol metylobenzylowy); < 10 % wag. sole organiczne (benzoosan sodu, fenolany); < 2 % wag. NaOH i katalizator metaliczny; 0-4 % wag. tlenek propylenu; i 0-2 % wag. acetofenon.

Strumień wodny z sekcji oczyszczania SM: Produkt uboczny z epoksydowania, alkohol α -metylobenzylowy (1-fenylotanol), może być odwodniony do styrenu w dwóch procesach. Reakcja ta uwalnia również wodę jako produkt reakcji odwodnienia.

- Reakcja w fazie gazowej na katalizatorze z żelazem krzemionkowym lub ditlenkiem tytanu w temperaturze 250-320 °C i ciśnienie atmosferyczne.
- Reakcja fazy ciekłej z kwasem organicznym w temperaturze 175-210 °C i w próżni.

Produkt odwodnienia jest następnie destylowany w celu odzyskania oczyszczonego styrenu oraz oddzielenia wody i wysokowrzących substancji organicznych do dalszej destylacji i częściowo do wykorzystania jako paliwo. Woda może być również usunięta przed destylacją, głównie poprzez dekantację. Typowymi zanieczyszczeniami w powstającym strumieniu ścieków są: substancje aromatyczne o dużej masie cząsteczkowej, acetofenon (ACP), gumy, alkohol α -metylobenzylowy, styren i etylobenzen.

Płyn żrący po sekcji odwodnienia może wytwarzać ścieki zawierające następujące typowe składniki: styren, acetofenon (ACP), α -metylobenzylowy alkohol (α -MBA), alkohol benzylowy, 2-fenylotanol, fenoksypropanol, sole fenolowe, związki ciężkie, wodorotlenek sodu).

Inne możliwe ścieki to inne żrące płukanki i kondensaty z regeneracji adsorbentów, systemów próżniowych itp.

Większość zakładów SMPO będzie posiadać specjalne oczyszczalnie ścieków stosowane do odpowiednich pojedynczych strumieni wymienionych w tym rozdziale. Współdzielone i wspólne oczyszczanie ścieków może odbywać się za tymi szczególnymi technikami odzysku lub oczyszczania. Strumień zbiorczy na granicy baterii zakładu będzie w dużej mierze zależał od konstrukcji zakładu (tj. wybranego układu katalitycznego i potencjału do wewnętrznego recyklingu strumieni). Według danych zebranych (Zakład nr 2) całkowity wyciek z koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu wynosi 0,78–1,38 m³/tonę produktów (SM + PO).

Może on zawierać związki organiczne, takie jak etybenzen, styren i benzen.

5.3.4 Zużycie surowców

5.3.4.1 Benzen, etylen i etylobenzen

Zgodnie z danymi zebranymi w kwestionariuszach średnie specyficzne zużycie surowców jest zgłoszone jako mieszczące się w przedziale:

- zużycie benzenu: 0,735-0,746 ton na tonę EB;
- zużycie etylenu: 0,254-0,265 ton na tonę EB.

Zużycie surowca będzie zależało od czystości surowca. Głównymi zanieczyszczeniami w produkcji etylobenzenowym mogą być substancje niearomatyczne (nafteny) i toluen. Składniki te mogą pochodzić z zasilania benzenem lub być wytwarzane w reaktorze.

Najbardziej problematycznym zanieczyszczeniem jest propylen, ponieważ tworzy on izopropylobenzen, który zanieczyszcza produkt monomeru styrenu.

Wszelkie inne niereagujące składniki obojętne obecne w surowcu są usuwane z procesu poprzez gaz odlotowy z destylacji benzenu.

Jak wynika z tabeli 5.9 poniżej, wszyscy operatorzy, którzy uczestniczyli w gromadzeniu danych, stosują wsady o wysokiej czystości (> 99,5 % wag. lub % obj.), co skutkuje zmniejszeniem strumienia gazów odlotowych i wytwarzaniem mniejszej ilości odpadów.

Tabela 5.9: Zużycie surowców w produkcji EB i SM

Informacje	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3	Zakład 4	Zakład 5
Produkcja etylobenzenu					
Katalizator	AlCl ₃	Zeolity	Zeolity	Zeolity	Zeolity
Rok referencyjny	NI	2007–2011 (śr.)	2012	2007–2011 (śr.)	2011
Specyficzne zużycie benzenu (t/t z EB)	NI	0,746	0,735	0,743	0,743
Nadmiar benzenu (stosunek molowy benzenu do etylenu)	NI	4,17/1	3,27/1	NI	8/1
Czystość wsadów benzenowych (% wag.)	99,95	99,85	99,8	99,5	99,8
Czystość wsadów etylenowych (% obj.)	99,95	99,93	99,9	99,8	99,9
Produkcja styrenu					
Proces	EB-D	SMPO	EB-D	EB-D	EB-D
Rok referencyjny	2011		2011	2007–2011 (śr.)	NI
Specyficzne zużycie etylobenzenu (t EB/t z SM lub SM+PO)	1,066	0,782	1,077	1,042–1,075	NI
Stosunek molowy etylobenzenu do pary wodnej	1,5	ND	1,1–1,3	0,67–0,77	1,02
Inhibitory (kg/t SM)	0,075	ND	0,01	NI	0,58 (Inhib. + środek opóźniający)
Uwaga: ND: Nie dotyczy. NI: Brak informacji. Źródło: Zbieranie danych					

W produkcji styrenu metodą dehydratacji etylobenzenu głównymi surowcami są etylobenzen i katalizator. Zgodnie ze zgromadzonymi danymi, zgłoszone zużycie etylobenzenu jest następujące: 1 040-1 100 kg na tonę monomeru styrenu.

Tabela 5.10: Przegląd technik efektywnego gospodarowania zasobami w zakładach styrenu (odwodnienie etylobenzenu)

	Zakład 1	Zakład 3	Zakład 4	Zakład 5
Odzyskiwanie ciepła na dalszym etapie	Tak	Tak	Tak	Tak
Adiabatyczny (A) lub izotermiczny (I)	Adiabatyczny	Adiabatyczny (A) / Izotermiczny (I)	Adiabatyczny	Adiabatyczny
Konfiguracja reaktora (numer złoża)	3	2 w serii (A)/1 (I)	(3) w seriach	2
Katalizator	Tlenek żelaza	Tlenek żelaza	Tlenek żelaza	Tlenek żelaza
Oksydacyjne podgrzewanie wtórne	Nie	Nie	Nie	Tak
Konwersja vs selektywność (%)	68	63	72	62
Stosunek ilości podawanej pary wodnej	1,5	1,1 (A)-1,3 (I)	0,67–0,77	1,02
Poziom podciśnienia (mbar)	500	350 (A)-450 (I)	500	300–350
Energia reakcji (GJ/t)	14,57	12,5	7,92–8,16	NI
<i>Źródło:</i> Zbieranie danych				

W produkcji styrenu poprzez peroksydację (SMPO), zużycie etylobenzenu jest zazwyczaj następujące 1 100-1 200 kg na tonę monomeru styrenu.

Zastosowanie rozpuszczalników: W zależności od wyboru układu katalitycznego, mogą istnieć trzy cele stosowania rozpuszczalników w zakładach SMPO:

- trifenylometan: do przenoszenia katalizatora odwodnienia;
- toluen: nośnik katalizatora epoksydacyjnego w procesie MTBE (eter metylo-tert-butylowy);
- rozpuszczalniki do ekstrakcji, takie jak n-oktan i inne: do końcowej destylacji ekstrakcyjnej w celu oczyszczenia tlenu propylenu.

Niektóre opcje projektowania procesów nie wykorzystują rozpuszczalników w procesie odwadniania i epoksydacji.

5.3.4.2 Zużycie katalizatorów

Procesy zeolitowo-katalityczne: Okresowa wymiana katalizatora jest wymagana co dwa do trzech lat. Dezaktywacja katalizatora jest powolna i następuje w wyniku tworzenia się koksu i wymaga okresowej regeneracji. Regeneracja *in situ* trwa około 36 godzin i może być konieczna po 18-24 miesiącach eksploatacji, w zależności od warunków eksploatacji. Stosowana jest również regeneracja *ex situ*. Zgodnie z zebranymi danymi, w procesie zeolitu fazy ciekłej, w procesie zeolitu katalizowanego, zużywa się od 0,003 kg do 0,012 kg katalizatora na tonę etylobenzenu.

Katalizator stosowany w procesie gazowo-fazowym EB jest mniej wrażliwy na wodę, siarkę i inne trucizny niż katalizatory kwas Lewisa i katalizatory zeolitowe działające w fazie ciekłej. Katalizator może być również dezaktywowany przez związki zasadowe. W procesie w fazie ciekłej katalizator może być zatruty przez podstawowe związki azotu, siarkę i wodę.

AlCl₃-katalizowane procesy: Straty katalityczne są kompensowane w sposób ciągły. Zatrucie katalizatora (np. substancjami alkalicznymi) zwykle nie ma żadnego wpływu. Istotne jest wejście i przejście do kolejnych etapów procesu. Około 10 kg AlCl₃ jest wymagane na tonę EB w starszym procesie katalitycznym AlCl₃ i 0,25 kg na tonę EB w nowoczesnym procesie.

Stężenie AlCl_3 w ściekach z reaktora mieści się w zakresie 900-1 800 ppm (0,9-1,8 % wag.) i stężenie HCl ~ 1 400 ppm (1,4 % wag.) [141, patent W O9116285 A1 1991].

Ścieki z transalkilacji z reaktora zawierają 0,14 % wag. AlCl_3 i takie samo stężenie AlCl_3 HCl [154, patent JPH1171305 1999].

Zastosowanie katalizatora w odwodornieniu etylobenzenu: Wydajność katalizatora jest kluczowym czynnikiem ekonomicznym tego procesu. Katalizator pogarsza się z czasem i ma negatywny wpływ na wydajność procesu (niższa wydajność energetyczna i zwiększone powstawanie produktów ubocznych). Ilość katalizatora użytego dla danej wydajności instalacji jest związana z godzinową prędkością przestrzeni cieczy (LHSV), tj. objętością wsadu ciekłych węglowodorów na godzinę na objętość katalizatora. Aby określić optymalną wartość LHSV dla danej konstrukcji, bierze się pod uwagę kilka czynników: konwersję etylenu, selektywność styrenu, temperaturę, ciśnienie, spadek ciśnienia, SHR oraz trwałość i koszt katalizatora. W większości przypadków LHSV mieści się w zakresie 0,4-0,5 h-l. Odpowiada to dużej ilości katalizatora, około 120 m³ lub 120–160 ton, w zależności od gęstości katalizatora, dla instalacji o wydajności 300 000 ton/rok. Rozmiar katalizatora (cząstki) jest zazwyczaj niewielki, a w celu uniknięcia spadków ciśnienia, katalizator jest wytłaczany w kształcie żeber, aby zmaksymalizować jego wydajność. W trakcie gromadzenia danych nie przedstawiono żadnych informacji na temat ilości zastosowanych katalizatorów.

Zastosowanie katalizatora w procesie peroksydacji etylobenzenu (SMPO): Katalizatory stosowane są do reakcji epoksydacji, a w niektórych przypadkach również do reakcji odwodnienia. W trakcie gromadzenia danych nie przedstawiono żadnych informacji na temat ilości zastosowanych katalizatorów. Patrz również sekcja 5.4.2.3.2.

5.3.5 Zużycie energii

Rodzaj energii zużywanej w zakładzie jest określony przez lokalne warunki i konfigurację zakładu. Liczba kolumn i charakter wymaganych podziałów oznacza, że energia zużywana w procesach frakcjonowania może być znaczna.

Większość pary wodnej produkowanej w skraplaczach górnych zakładów produkcji etylobenzenu może być wykorzystywana w procesie odwodornienia monomeru styrenu oraz w procesie peroksydacji (SMPO). Energia z egzotermicznej reakcji alkilacji może być również odzyskana wewnątrz własnej sekcji reakcji, jako międzystopniowa wymiana ciepła pomiędzy alkilacją i/lub transalkilacją. Ciepło reakcyjne może być również wykorzystane do wstępnego podgrzania wsadu. Nadmiar ciepła może być wykorzystany do wytworzenia pary o ciśnieniu 2 barów w skraplaczu kolumny odzysku benzenu.

Poniższe wartości przedstawiają średni zakres wykorzystywanych lub odzyskiwanych zakładów energetycznych na tonę EB:

- energia elektryczna (kWh): 25–32;
- para (kWh): 100–2 600;
- odzyskiwanie ciepła (kWh): 700–2 600;
- razem (kWh): 760–2600.

Produkcja pary niskociśnieniowej nie jest brana pod uwagę przy odzyskiwaniu ciepła w ramach całkowitego zużycia energii.

W zakładach odwodornienia etylobenzenu największym odbiorcą energii jest piec z przegrzewaczem parowym (SSH), niezbędny w sekcji reakcji. Moc zainstalowanych w Europie pieców SSH waha się od 10 MW do 100 MW nominalnej mocy cieplnej w zależności od mocy instalacji. Następnymi co do wielkości odbiorcami energii są zakłady frakcjonowania, przy czym liczba kolumn destylacyjnych zależy również od charakteru wymaganych separacji, co oznacza, że energia zużywana w procesach frakcjonowania będzie prawdopodobnie znaczna. Głównym odbiorcą energii z jednostek frakcjonowania jest rozdzielacz monomeru etylobenzenu/styrenu.

Poniższe wartości pokazują zakres mediów energetycznych na tonę monomeru styrenu z instalacji odwadniania etylobenzenu:

- energia elektryczna (kWh): 50–170;
- para (kWh): 1 850–2 900;
- paliwo (kWh): 1 100–2 900;
- odzyskiwanie ciepła (kWh): 210–840;
- razem (kWh): 3 200–4 700.

W koprodukcji SMPO zużycie energii jest w dużym stopniu zależne od konfiguracji SMPO. Stosowany koszyk energetyczny zależy od dostępności, kosztów, zaopatrzenia, integracji z innymi urządzeniami itp. Dostępne są zakresy zużycia i odzysku energii na tonę monomeru styrenu produkowanego w koprodukcji z tlenkiem propylenu:

- energia elektryczna (kWh): 160–200;
- para (kWh): 3 100–3 900;
- odzysk energii (kWh): około 300;
- razem (kWh): 2 900–3 800.

Zużycie energii w sprężarkach procesowych jest ważne, ponieważ sprężarki są powszechnie stosowane:

- reaktory utleniające są zasilane sprężonym powietrzem z otoczenia;
- regulacja temperatury w procesie utleniania poprzez recykling gazów odlotowych może wymagać zastosowania sprężarki;
- odzysk propylenu po epoksydacji może wymagać zastosowania sprężarki;
- wodór podawany do uwodornienia ACP będzie ewentualnie wymagał zastosowania sprężarki (lub będzie pochodził z kolektora poza limitem akumulatora) i/lub strumienia recyklingowego H₂;
- znaczna ilość energii jest zużywana przez sprężarki w operacjach frakcjonowania.

Energia może być również odzyskiwana z ciepła procesowego zarówno w procesie odwodnienia etylobenzenu jak i w procesie peroksydacji. W procesie dehydratacji etylobenzenu ciepło może być odzyskiwane z górnych skraplaczy kolumn destylacyjnych (np. kolumny benzenowe i etylobenzenowe). W procesie peroksydacji ciepło może być odzyskiwane z jednostki reakcji utleniania (reakcja egzotermiczna).

5.3.6 Współprodukty, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów

5.3.6.1 Produkty uboczne, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów w procesie produkcji etylobenzenu

Zanieczyszczenia i rozcieńczalniki w tak zwanych rozcieńczonych wsadach etylenowych i benzenowych mogą być źródłem produktów ubocznych, jeśli reagują w reakcjach ubocznych i mogą być odzyskiwane zarówno z surowców, jak i strumieni technologicznych (gazów lub ścieków), które mają być wykorzystane jako materiał lub paliwo do spalania w piecach technologicznych, kotłach lub utleniaczach termicznych. Na przykład, gdy rozcieńczony etylen jest używany jako surowiec, etan, metan, wodór i inne lżejsze składniki mogą być odzyskane na etapach destylacji/kondensacji. Podobnie, oczyszczanie surowca benzenowego (przed podaniem lub w kolumnie odzysku benzenu po reakcji) generuje organiczny strumień gazowy, a czasami również płynny węglowodór niearomatyczny (różne związki pierścieniowe C₅-C₇).

5.3.6.1.1 Zużyte odpady katalityczne

Procesy oparte na zeolitach: Katalizatory stosowane do alkilacji/przeróbki alkilacji (lub złoża ochronne do oczyszczania wsadu z benzenu i etylenu) znajdują się w stałych złożach i mogą być zazwyczaj (przynajmniej częściowo) regenerowane kilka razy podczas przeróbki, zanim zostaną całkowicie zastąpione.

Ilość zużytego katalizatora podana w zbiorze danych wynosiła 0,003-0,012 kg na tonę EB dla katalizatora zeolitowego.

Procesy $AlCl_3$: Katalizator jest przygotowywany z $AlCl_3$ (sól bezwodna) i promotora (zwykle chlorek etylu, który tworzy HCl , w środowisku reakcji) oraz benzenu. Świeży katalizator jest cieczą o częściowej rozpuszczalności w fazie reakcji organicznej (wsad), którą można oddzielić od niego poprzez osadzenie się.

W nowoczesnym procesie katalitycznym $AlCl_3$, w którym używany jest tylko rozpuszczony katalizator, sytuacja jest inna: ze względu na rozpuszczalność katalizatora w ściekach z reakcji, wymagane jest ciągle uzupełnianie świeżego katalizatora. Sprawia to, że wszelkie zabiegi mające na celu usunięcie z reaktorów substancji trujących o niskim stężeniu nie są konieczne; jedynym wyjątkiem jest woda, która może być obecna w benzenie w zbyt wysokim stężeniu, powodując nadmierne zużycie katalizatora. Ilość zużytego roztworu katalitycznego podana w kwestionariuszach (zbiór danych) wyniosła 54,3 kg na tonę EB (dla nowoczesnego procesu $AlCl_3$ - Zakład nr 1). Zgodnie z zebranymi danymi (patrz tabela 5.6 - Zakład nr 1), średnia ilość odzyskanego stężonego roztworu $AlCl_3$ wynosi 10,8 kg/tonę etylobenzenu.

Kiedy powstający strumień odpadów zawierający $AlCl_3$ nie może być sprzedany jako produkt uboczny, faza wodna z tych płukania może być najpierw zneutralizowana, a następnie odzyskana jako nasycony roztwór chlorku glinu (który może być ponownie wykorzystany) i mokry osad wodorotlenku glinu (który może wymagać usunięcia jako odpad).

5.3.6.1.2 Smoła

Oba procesy: Produkty uboczne reakcji wytwarzają strumień pozostałości, czyli olej do zmiękczenia bitumów i asfaltów, składający się głównie z wielopierścieniowych związków aromatycznych. Największa ich część, uważana za stratę wydajności, opuszcza proces poprzez strumień pozostałości z dna kolumny odzysku polietylobenzenu. Ten strumień cieczy składa się ze złożonej mieszaniny węglowodorów mono- lub wielopierścieniowych o stosunkowo dużej masie cząsteczkowej (związki z 10 lub więcej atomami węgla).

Dodatkowo, w starszym procesie katalitycznym $AlCl_3$ w temperaturze wyższej niż $130\text{ }^\circ\text{C}$ mogą tworzyć się pewne niearomatyczne i poliaromatyczne węglowodory, które mają charakter zasadowy i preferencyjnie rozpuszczają się w wysoce kwaśnym kompleksie katalitycznym. Przy ciągłej recyrkulacji kompleksu katalitycznego, te ciężkie substancje aromatyczne mają tendencję do degradacji i polimeryzacji do produktu podobnego do osadu, zwanego „olejem do zmiękczenia bitumów i asfaltów” lub smołą. [140, patent US 3848012 A 1974].

Zebrane dane dotyczące produktów ubocznych, pozostałości i odpadów wytwarzanych w produkcji etylobenzenu pokazują, że smoła powstaje średnio w ilości 12,4 kg na tonę etylobenzenu w procesie katalitycznym $AlCl_3$ i 3-5,6 kg na tonę etylobenzenu w procesie katalitycznym zeolitu.

Zgłoszono, że smoła z produkcji etylobenzenu jest używana jako olej do zmiękczenia bitumów i asfaltów w destylacji styrenu w zakładach produkujących monomer styrenu (Zakłady #1, #3, #4 i #5) lub mieszana z ciężkimi kawałkami/kwaśniami z innych zakładów petrochemicznych (zazwyczaj monomer styrenu) lub rafinerii i spalana jako paliwo (Zakłady #2, #3, #4 i #5).

5.3.6.2 Produkty uboczne, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów w produkcji styrenu metodą dehydratacji etylobenzenu

Zgodnie z gromadzonymi danymi, głównymi produktami ubocznymi i współproduktami tego procesu są:

- wodór - do 50 kg/tonę SM;
- benzen - do 20 kg/tonę SM;
- toluen - 16-94 kg/tonę SM.

Zgodnie z zebranymi danymi (Zakłady nr 1, 3, 4 i 5) w procesie tym powstają następujące strumienie odpadów:

- zużyte odpady katalityczne - do 0,45 kg/tonę SM;
- koks z reakcji;
- smoła - do 12,9 kg/tonę SM;
- gumy, oligomery polistyrenu - do 1,5 kg/tonę SM;
- zużyte rozpuszczalniki 1,5-6 kg/tonę SM.

Tabela 5.11 i tabela 5.12 przedstawiają zebrane dane dotyczące wytwarzania smoły, jej wykorzystania oraz technik stosowanych w celu zapobiegania jej wytwarzaniu lub ograniczania jej wytwarzania.

Tabela 5.11: Wytwarzanie i wykorzystanie smoły w zakładach wykorzystujących proces odwadniania etylobenzenu

	Zakład 1	Zakład 3	Zakład 4	Zakład 5
Smoła (kg/t) *	6,4	7,1	8,9–10,73	10,5–12,9
Czystość etylobenzenu (%) **	97,5	99,2	99	99,8
Używany jako paliwo	Nie	Tak	Tak	Tak
Krakovanie smoły	Nie	Nie	Nie	Nie
* Nie obejmuje oleju do zmiękczenia bitumów i asfaltów z produkcji etylobenzenu używanego do rozcieńczania dna kolumny styrenowej. ** Tylko świeży wsad - nie obejmuje strumienia recyklingu etylobenzenu. <i>Źródło:</i> Zbieranie danych				

Tabela 5.12: Unikanie smoły w destylacji

	Zakład 1	Zakład 3	Zakład 4	Zakład 5
Dozowanie inhibitora	Tak	Tak	Tak	Tak
Zmniejszony spadek ciśnienia w destylacji	Tak	Tak	Tak	Nie
Zastosowanie inhibitora (kg/t SM)	0,075	0,01	NI	0,58
<i>Źródło:</i> Zbieranie danych				

Na te konkretne dane dotyczące odpadów mają wpływ takie czynniki, jak czystość materiału wsadowego, selektywność i trwałość katalizatora, konstrukcja reaktora i kolumny destylacyjnej oraz rzeczywista szybkość produkcji (tj. jeżeli zapotrzebowanie produkcyjne jest niskie, stosunek zużytego katalizatora na końcu cyklu do produkcji styrenu będzie wyższy).

Wodór: Gazy odpadowe z reakcji odwodornienia zawierają głównie wodór. Mogą one również zawierać N₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ oraz śladowe ilości wysoko wrzących substancji organicznych i nisko wrzących substancji aromatycznych (takich jak benzen i toluen).

Najczęstszymi zabiegami oczyszczającymi są:

- absorpcja za pomocą oleju do zmiękczenia bitumów i asfaltów (pozostałość po destylacji etylobenzenu) i kondensacja w celu usunięcia substancji aromatycznych;
- Metanizacja lub absorpcja CO₂; metanizacja CO i CO₂ (pozostałości) i/lub adsorpcja zmiennościśnieniowa (PSA).

Oczyszczanie zależy od czystości wymaganej przez użytkownika(-ów) końcowego(-ych).

Ilość produkowanego wodoru zależy od warunków odwodornienia i katalizatora. Niższy stosunek pary wodnej do olefin (w celu zaoszczędzenia pary) na ogół zwiększa ilość wodoru. Ilość ta zwiększa się w trakcie trwania cyklu, w wyniku starzenia się katalizatora.

Benzen/Toluen: W procesie dehydratacji powstaje również mieszanina benzenu i toluenu z pewnymi niearomatycznymi związkami o temperaturach wrzenia między benzenem i toluenem. Poziom toluenu jest stały na całej długości cyklu, w zależności od warunków pracy katalizatora i odwodornienia, podczas gdy benzen zwiększa się w czasie, jaki spędza się na zasilaniu katalizatora. Mieszanina jest zazwyczaj dostarczana do jednostki aromatycznej w celu odzyskania benzenu i toluenu o odpowiednich poziomach czystości. W niektórych przypadkach oddzielenie benzenu od toluenu może mieć miejsce wewnątrz zakłady monomeru styrenu. Benzen jest poddawany recyklingowi w zakładzie produkcji etylobenzenu, a toluen w zakładzie produkcji związków aromatycznych lub rafinerii.

Zużyte odpady katalityczne: Żywotność katalizatora może wahać się od 12 do 40 miesięcy. Ogranicza ją utrata potasu w trakcie trwania cyklu. Żywotność może zostać przedłużona poprzez zastosowanie technologii stabilizacji katalizatora. Wiąże się to z długością roboczą zakładu, która może być związana z poważnym remontem w górnej części łańcucha produkcyjnego (zakład produkcji etyleny, zakład produkcji węglowodorów aromatycznych) lub w dolnej części łańcucha produkcyjnego.

Koks z reakcji: Koks jest usuwany głównie przez parowanie katalizatora podczas normalnej procedury wyłączenia. W kwestionariuszach nie podano żadnych danych dotyczących ilości koksu.

Smoła: Jest to mieszanina polistyrenu (PS), kotłów wysokoprężnych, związków aromatycznych (powstałych w procesie odwodornienia), związków aromatycznych C₉ (głównie α -metylostyrenu) i styrenu oraz oleju do zmiękczenia bitumów i asfaltów (pozostałość po destylacji etylobenzenu). Smoła jest izolowana (oddzielana od produktu) w sekcji frakcjonowania za sekcją reakcji. Jeśli diwinylobenzen jest obecny w wsadu do sekcji destylacji, poziom PS może stać się wysoki i spowodować, że ciężkie części będą mocno zanieczyszczone. Smoła jest produkowana w sposób ciągły podczas operacji. Ilość ta może wzrosnąć podczas biegu w wyniku starzenia się katalizatora odwodornienia.

Gumy i oligomery z polistyrenu: Jest to mieszanina polimerów o niskiej masie cząsteczkowej i wysokocząsteczkowych kotłów powstających w sekcji reakcji odwodornienia. Jest to materiał odpadowy, który powstaje w trakcie jazdy, ale jest usuwany z różnych elementów wyposażenia zakładu podczas remontu lub konserwacji. Czasami niewielkie ilości tego materiału są usuwane podczas pracy podczas czyszczenia filtrów.

Zużyte rozpuszczalniki: Rozpuszczalniki stosowane są do płukania gazów odlotowych reakcji w celu zmniejszenia zawartości węglowodorów w płuczce bogatej w H₂. Zużyte rozpuszczalniki mieszczą się w zakresie 1,2-6 kg na tonę monomeru styrenu.

5.3.6.3 Współprodukty, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów w procesie współprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu (SMPO)

Etan i propan, które mogą być obecne w zasilaniu propylenem, mogą być odzyskane jako gaz opałowy. Istnieje szereg półproduktów procesowych, które nie są (zazwyczaj) izolowane ani oczyszczane: np. acetofenon (ACP) i alkohol α -metylobenzylowy (α -MBA). Zgodnie z danymi zebranymi w kwestionariuszach (Zakład nr 2), do 115,4 kg ACP/tonę monomeru styrenu i tlenku propylenu (SM+PO) przesyła się do jednostki uwodornienia w celu przetworzenia na alkohol α -metylobenzylowy i zmaksymalizowania produkcji styrenu.

Głównymi strumieniami odpadów są:

- smoły i ciężkie frakcje z kolumn destylacyjnych (do 300 kg/t SM + PO (instalacja nr 2));
- lekkie części z operacji oczyszczania;
- zużyte żywice i zużyte adsorbenty;
- zużyty katalizator (epoksydacja do 0,151 kg/t SM + PO i uwodornienie do 0,013 kg/t SM + PO (instalacja nr 2));
- pozostałości katalizatorów;
- zużyte rozpuszczalniki.

Smoly i ciężkie frakcje składają się z:

- ciężkie frakcje denne z destylacji alkoholu α -metylobenzylowego (MBA) przed odwodnieniem (do 158,06 kg/t SM + PO) oraz z oczyszczania monomeru styrenu (do 69,15 kg/t SM + PO (instalacja nr 2));
- ciężkie związki z reakcji odwodnienia (do 5,3 kg/t SM+PO (zakład #2));
- ciężkie związki z oczyszczania uwodornienia zasilania (do 63,57 kg/t SM+PO (Zakład nr 2));
- pozostałości denne (w wyniku polimeryzacji monomeru styrenu w warunkach kwaśnych); najpierw są one odzyskiwane przed uwodornieniem poprzez frakcjonowanie;
- części denne po oczyszczeniu z tlenu propylenu.

Lekkie frakcje końcowe (lekkie węglowodory) z operacji oczyszczania składają się z:

- lekkie węglowodory (metan i inne) z reakcji epoksydowania odzyskane w wyniku destylacji;
- lekkie frakcje (etan, propan) z oczyszczania tlenu propylenu.

Zużyte żywice i zużyte adsorbenty są generowane z powodu:

- wymiana jonowa w procesie oczyszczania tlenu propylenu w celu usunięcia metyloformanu;
- adsorpcja węgla drzewnego w wyniku utleniania gazów odlotowych prowadzących do powstania odpadów z węgla aktywnego.

Czyszczenie bogate w wodór: Jeżeli do uwodornienia stosowany jest wodór o niskiej czystości, wówczas wytwarzany jest strumień wodoru/metanu z odcinka reakcji uwodornienia.

Zużyty katalizator: Dezaktywowany katalizator (w procesach heterogenicznie katalizowanych, takich jak epoksydacja i odwodornienie) musi zostać zastąpiony.

Pozostałości katalizatora: Jeżeli stosowane są jednorodne układy katalityczne (w reakcji epoksydowania lub odwodornienia), katalizator opuszcza jednostkę częściowo w ciężkim oczyszczeniu z odwodnienia.

Zużyte rozpuszczalniki: Rozpuszczalniki są stosowane w układzie odzyskiwania gazów odlotowych w celu zmniejszenia zawartości węglowodorów w procesie oczyszczania bogatego w H_2 .

5.4 Techniki do rozważenia przy ustalaniu BAT

W niniejszej sekcji opisano techniki (lub ich kombinacje) oraz związane z nimi monitoring, uznane za mogące potencjalnie osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w działalności objętej zakresem niniejszego rozdziału. Opisane techniki będą obejmowały zarówno stosowane technologie, jak i sposób projektowania, budowy, konserwacji, eksploatacji i likwidacji instalacji.

Obejmuje on techniki zintegrowane z procesem i środki stosowane na końcu procesu. Rozważa się również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie nimi, w tym minimalizację odpadów i procedury recyklingu, jak również techniki ograniczające zużycie surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisane techniki obejmują również środki stosowane w celu zapobiegania wypadkom i incydentom lub ograniczania ich skutków dla środowiska, jak również środki zaradcze na miejscu zdarzenia. Obejmują one również środki podejmowane w celu zapobiegania emisjom lub ograniczania ich w innych niż normalne warunki eksploatacji (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji). W stosownych przypadkach stosuje się odsyłacze do innych rozdziałów, aby uniknąć powtórzeń.

W załączniku III do dyrektywy wymieniono szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje zawarte w niniejszym rozdziale będą dotyczyć tych kwestii. W miarę możliwości standardowa struktura w tabeli 2.6 jest wykorzystywana do przedstawienia w zarysie informacji dotyczących każdej techniki, aby umożliwić porównanie technik i ocenę w odniesieniu do definicji BAT w dyrektywie.

Niniejszy rozdział nie musi zawierać wyczerpującej listy technik, które mogłyby być stosowane. Mogą istnieć lub mogą zostać opracowane inne techniki, które można uwzględnić przy ustalaniu BAT dla danej instalacji.

5.4.1 Techniki redukcji emisji do powietrza

Często korzystne dla operatorów jest zintegrowanie zakładów produkujących etylobenzen z tymi, które produkują monomer styrenu - albo poprzez odwodnienie etylobenzenu, albo w procesie SMPO. Z tego powodu wiele zakładów produkujących etylobenzen posiada system redukcji emisji na końcu procesu, np. utleniacze termiczne lub odzysk energii w piecu lub instalacji spalania, wspólny z innymi jednostkami na miejscu. To samo odnosi się do rac, które powinny być używane tylko jako ostateczne urządzenie redukujące hałas, tj. jako urządzenie zabezpieczające.

Następujące techniki mogą być stosowane do przetwarzania pojedynczych strumieni lub do wspólnych urządzeń służących do redukcji emisji lub wspólnych strumieni emisji.

5.4.1.1 Techniki zmniejszania emisji do powietrza z produkcji etylobenzenu

5.4.1.1.1 Wybór procesu: procesy katalizatora zeolitowego

Opis

Wykorzystanie technologii procesu katalizatora zeolitowego do stopniowego unowocześniania procesu katalizatora AlCl_3 lub do jego całkowitego zastąpienia.

Opis techniczny

Katalizatory zeolitowe są stosowane w reaktorach stacjonarnych do wspomaganie reakcji alkilacji w fazie ciekłej lub parowej. Więcej informacji na temat tych procesów znajduje się w sekcji 5.2.1.1. Proces katalizatora zeolitowego został wprowadzony jako (częściowe) zastąpienie istniejących jednostek katalizatora AlCl_3 - albo do alkilacji, albo do transalkilacji.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja lub zapobieganie emisji do powietrza związków organicznych i gazów kwaśnych.
- Zmniejszenie ilości wytwarzanych ścieków.
- Ograniczenie ilości odpadów przeznaczonych do przetwarzania.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Technologie katalizatorów zeolitowych okazały się lepsze pod względem wpływu na środowisko pod względem emisji do powietrza (bez pyłu i HCl), zmniejszenia ścieków do wody i odpadów związanych z katalizatorem (nie ma potrzeby usuwania katalizatora z produktów). Więcej szczegółów w sekcjach 5.3.1, 5.3.2 i 5.3.6.1.

Jeżeli istniejąca jednostka alkilacji katalizowanej $AlCl_3$ zostanie wyposażona w jednostkę transalkilacji zeolitowej, przez tę jednostkę transalkilacji można wprowadzić do procesu świeży wsad benzenowy. Taka modernizacja może obniżyć całkowite zużycie $AlCl_3$ o 50-85 %.

Tworzenie się smoły jest również zmniejszone przez tę konwersję procesu, ponieważ procesy zeolitowe produkują mniej smoły niż procesy $AlCl_3$. Ponadto, w procesach z fazami parowymi powstaje mniej smoły niż w procesach z fazami ciekłymi.

Efekty między ośrodkami

Wyższe temperatury reakcji i użycie większej ilości benzenu może znacznie zwiększyć zapotrzebowanie na ciepło/parę.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ma zastosowanie w przypadku nowych zakładów EB oraz dużych modernizacji zakładów EB.

Aspekty ekonomiczne

Wysokie krótkoterminowe koszty inwestycyjne są rekompensowane przez niższe długoterminowe koszty operacyjne - nie ma bowiem potrzeby usuwania i oczyszczania katalizatora poprzez płukanie i neutralizację ścieków z reaktora. Koszty są zmniejszane przez stopniowe wprowadzanie reaktorów katalizowanych zeolitem - np. rozpoczynając od dodatkowej transalkilacji lub częściowego alkilowania.

Sily napędowe do wdrożenia

Niższe oddziaływanie na środowisko i koszty operacyjne.

Przykładowe zakłady

Spśród pięciu zakładów, które wzięły udział w gromadzeniu danych, cztery wykorzystują technologie zeolitowo-katalizowanych faz ciekłych.

Zakłady modernizacyjne w ostatnim czasie coraz częściej wybierają technologie fazy ciekłej z zeolitowej ze względu na produkty zawierające mniej zanieczyszczeń. Dane z 2002 r. wskazują, że 24 % światowej produkcji opierało się na technologii $AlCl_3$, a pozostała część na technologiach katalizatorów zeolitowych (40 % faza parowa i 36 % faza ciekła) [139, Perego i wsp. 2002].

Literatura źródłowa

[51, Welch i wsp. 2012], [155, patent US 005600048 A 1997], [154, patent JPH1171305 1999], [146, patent WO 2007081923 A2 2007].

5.4.1.1.2 Scrubbing żrący**Opis**

Emisje kwasów (HCl) z reaktora alkilacji przy użyciu katalizatora $AlCl_3$ są wstępnie oczyszczane poprzez scrubbing żrący przed końcową obróbką gazów odlotowych.

Opis techniczny

W reaktorze alkilacji wsad (aromatyczny i olefinowy) oraz promotor katalizatora są dobrze wymieszane i mieszane, w temperaturach w zakresie 160-180 °C. Gazy odlotowe z reakcji reaktora składają się głównie z lżejszych węglowodorów, ale zawierają także pewne ilości HCl i innych kwaśnych lotnych produktów ubocznych. Gazy kwaśne powstają w wyniku reakcji katalizatora i promotora z reagentami (więcej informacji w sekcji 5.2.2.1.2).

Zanieczyszczenia kwaśne są usuwane z gazów odlotowych poprzez scrubbing przy użyciu roztworu zasadowego (np. roztwór NaOH), aby chronić urządzenia znajdujące się za nimi i zmniejszyć emisję do powietrza.

Bardziej szczegółowy opis scrubbingu żrącego znajduje się w dokumencie BREF CWW.

Po oczyszczeniu, gaz odlotowy jest kierowany do końcowej obróbki gazów odlotowych w celu redukcji VOC. W zależności od wartości opałowej, może być on kierowany do układu gazowo-parowego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji do powietrza HCl i innych kwaśnych gazów.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Zobacz: sekcja 5.3.1.1.1.

Efekty między ośrodkami

Generacja słonego płynu do scrubbingu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Ewentualne wykorzystanie oczyszczonych gazów jako paliwa.

Przykładowe zakłady

Zakład nr 1 wykorzystuje oczyszczanie gazów odlotowych NaOH przed spaleniem.

Literatura źródłowa

[51, Welch i wsp. 2012]

5.4.1.1.3 Scrubbing na mokro

Opis

Pył i HCl są usuwane z gazów odlotowych z operacji wymiany katalizatora $AlCl_3$ przed ostatecznym oczyszczeniem gazów odlotowych.

Opis techniczny

Podczas operacji wymiany katalizatorów w procesach katalitycznych $AlCl_3$, emisja pyłów i HCl powstaje w wyniku rozpuszczania stałego $AlCl_3$. Można je zlikwidować poprzez scrubbing przy użyciu wody jako środka czyszczącego. Płyn do scrubbingu może być ponownie użyty w części myjącej, jako środek piorący lub do wyrównywania pH przed lub po neutralizacji płynu myjącego. Na więcej informacji na temat redukcji emisji pyłów i HCl za pomocą skrubberów znajduje się w dokumencie BREF CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji do powietrza pyłów, $AlCl_3$ i HCl.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Zobacz: sekcja 5.3.1.1.2.

Efekty między ośrodkami

Kwaśne ścieki wodne (HCl), które mogą być ponownie wykorzystane w sekcji popłuczynowej po alkilacji lub do dostosowania pH ścieków wodnych z tej sekcji. Zobacz: sekcja 5.4.5.1.2

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zasadniczo ma zastosowanie do zakładów, które nadal stosują proces katalityczny $AlCl_3$.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Zakład nr 1 używa scrubbingu wodą.

Literatura źródłowa

Zobacz: CWW BREF.

5.4.1.1.4 Odzyskiwanie lżejszych węglowodorów

Opis

Węglowodory nieetylenowe i nie-benzenowe mogą być odzyskiwane z reakcyjnych gazów wsadowych lub odlotowych.

Opis techniczny

Techniki stosowane do odzyskiwania węglowodorów z obróbki wstępnej wsadu lub obróbki gazów odlotowych to destylacja, po której następuje kondensacja, płukanie lub zastosowanie jako paliwo w jednostkach spalania.

Opisy tych technik znajdują się w dokumencie BREF dotyczącym CWW, a więcej informacji na temat odzysku z produkcji etylobenzenu znajduje się w pkt 5.4.5.1.1 niniejszego dokumentu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji VOC do powietrza.
- Surowce do innych procesów LVOC.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Informacje na temat zawartości tego strumienia i potencjalnych emisji do powietrza można znaleźć w sekcjach 5.3.1.1.2, 5.3.1.3.1, 5.3.1.3.2 i 5.3.1.3.3.

Efekty między ośrodkami

Praca z rozcieńczonym materiałem wsadowym może prowadzić do powstawania większej ilości gazów odlotowych, ścieków i odpadów.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Odzysk surowców lub ciepła (paliwa) z tych strumieni może mieć istotny wpływ na ogólne koszty operacyjne - rozcieńczony surowiec jest znacznie tańszy niż wysokiej czystości etylen i benzen, co znacznie obniża ogólne koszty produkcji.

Sily napędowe do wdrożenia

- Redukcja emisji VOC do powietrza.

- Odzyskiwanie materiałów przydatnych do innych procesów lub jako paliwo (odzysk ciepła).

Przykładowe zakłady

Używane w wielu zakładach.

Literatura źródłowa

[51, Welch i wsp. 2012], [62, Nexant 2009], [57, Netzer 1999], [156, patent US 6677496 B2 2004].

5.4.1.1.5 Techniki redukcji na końcu procesu

Opis

Po obróbce w celu odzyskania związków węglowodorów, gazy z sekcji frakcjonowania mogą być kierowane do wspólnego urządzenia redukującego na końcu procesu.

Opis techniczny

Techniki, które mogą być stosowane do gazów odlotowych z tych urządzeń są zazwyczaj termiczne lub katalityczne utlenianie.

Więcej informacji na temat tych technik można znaleźć w pkt 2.4.3 i 2.4.6 niniejszego dokumentu lub w odpowiednich rozdziałach dokumentu BREF CWW.

5.4.1.2 Techniki zmniejszania emisji do powietrza z odwodnienia etylobenzenu

Strumień gazu powstający po skropleniu ścieków z reaktora jest oczyszczany w celu odzyskania wodoru i innych węglowodorów. Te systemy uzdatniania gazu będą różnić się w poszczególnych zakładach, w zależności od ich szczegółowych projektów inżynierskich, ale wszystkie z nich będą posiadały gaz wylotowy netto, którego nie będzie można odzyskać (albo oczyszczenie strumienia recyklingowego wodoru, albo innego strumienia).

5.4.1.2.1 Optymalizacja procesów

Opis

Jest to grupa środków związanych z procesem (projektowych i operacyjnych), które zmniejszą ilość lekkich składników generowanych w reakcji, a tym samym zmniejszą obciążenie systemów odzyskiwania i redukcji emisji gazów odlotowych.

Opis techniczny

Zmniejszenie ilości produktów ubocznych powstających w wyniku reakcji zmniejszy nakład pracy związany z przetwarzaniem gazu, a tym samym poprawi wynik netto. Środki te wpłyną nie tylko na skład tego strumienia gazów, ale także na zużycie energii.

Środki, które należy wziąć pod uwagę przy projektowaniu są następujące:

- Eksploatacja reakcji przy najniższym możliwym ciśnieniu, która nadal daje wysoką selektywność i tym samym niższe zużycie pary dla danego celu wydajności.
- Optymalizacja stosunku zawartości EB do pary wodnej podawanej do reakcji: wyższy stosunek pary wodnej do węglowodorów powoduje wyższą konwersję, a także większą selektywność.
- Dobór katalizatorów: różne systemy katalizatorów i promotorów zostały opracowane na bazie tlenku żelaza i możliwe jest wydłużenie żywotności katalizatorów od 1 do 2 lat.
- Techniki stabilizacji katalitycznej: ciągłe dodawanie małych ilości związków metali alkalicznych do strumienia reaktywnego bez przerywania reakcji odwodnienia. Zaletą w porównaniu z samooczyszczaniem (odkoksowaniem) na parze jest to, że technika ta również chemicznie usuwa osadzone związki i znacznie przedłuża żywotność katalizatora.

- Niższa konwersja prowadzi do większej selektywności.
- Oksydacyjne podgrzewanie wtórne: optymalizacja tlenu podawanego do reakcji. Więcej informacji można znaleźć w sekcji 5.4.3.2.2.
- Konstrukcja reaktora: promieniowa, średnica, liczba reaktorów, adiabatyczna vs. izotermiczna.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji VOC do powietrza (z reaktora lub urządzenia końcowego) jest osiągnięta.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Może to prowadzić do zwiększonego zużycia energii. Jednakże środki te będą miały również korzystny wpływ na zużycie surowców, wytwarzanie odpadów i emisje do powietrza.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty surowców.

Sily napędowe do wdrożenia

Niższe koszty surowców.

Przykładowe zakłady

Powszechnie stosowane w zakładach.

Literatura źródłowa

[60, Chen i wsp. 2006], [61, Woodle 2006], [62, Nexant 2009], [63, James i wsp.. 2012], [64, patent US 5461179 A 1995], [153, patent WO 2008148707 A 2008].

5.4.1.2.2 Techniki odzysku

Opis

Odwodnienie etylobenzenu w strumieniu gazów jest cennym źródłem związków organicznych i wodoru, które mogą być odzyskane.

Opis techniczny

Następujące techniki mogą być stosowane do odzyskiwania związków organicznych:

- Skraplacz i postkondensator:
- Większy stopień kondensacji spowoduje zmniejszenie ilości lotnych związków organicznych. Więcej informacji na temat kondensatorów można znaleźć w dokumencie BREF CWW.
- Absorpcja (scrubbing):
- Poprzez oczyszczanie gazów za pomocą rozpuszczalników dostępnych w handlu lub poprzez ponowne wykorzystanie produktów ubocznych z innych procesów LVOC (takich jak dolne strumienie jednostek destylacji etylobenzenu, zwanych olejami do zmiękczenia bitumów i asfaltów) - zob. sekcja 5.4.5.2.2 - mogą być absorbowane węglowodory. Węglowodory mogą być następnie usuwane z medium czyszczącego i poddawane recyklingowi do procesu.

Więcej informacji na temat obu technik można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

Następujące techniki mogą być stosowane w odniesieniu do wodoru:

- odzyskiwanie i oczyszczanie H₂ do użytku chemicznego;

- zastosowanie jako paliwo.

Pozostały gaz jest przesyłany do urządzenia redukcyjnego na końcu procesu, które może być współdzielone z innymi częściami procesu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Ograniczenie emisji związków organicznych do powietrza.
- Zmniejszenie zużycia materiału (substancje organiczne, wodór).
- Odzyskiwanie energii (wodór).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Przekazane dane dotyczące ilości odzyskanych związków organicznych i wodoru znajdują się w sekcji 5.3.6.2.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Etylobenzenowy olej do zmiękczenia bitumów i asfaltów może być stosowany jako środek czyszczący, jeżeli zakład produkcji etylobenzenu znajduje się na miejscu (zob Sekcja 5.4.5.2.2).

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty surowców i paliwa.

Siły napędowe do wdrożenia

Ekonomia (oszczędności w zużyciu surowców i paliwa).

Przykładowe zakłady

Używane przez wszystkie zakłady w gromadzeniu danych. Zobacz

Tabela 5.4.

Bibliografia

[63, James i wsp. 2012].

5.4.1.2.3 Spalanie odlotowych gazów procesowych w przegrzewaczu parowym

Opis

Spalanie gazów odlotowych z produkcji etylobenzenu i monomeru styrenu (z odwodnieniem etylobenzenu) w przegrzewaczu pary w celu odzyskiwania ciepła.

Opis techniczny

Głównym celem przegrzewacza pary jest wytwarzanie energii, np. jako para, ciepło, elektryczność lub połączone ciepło i energia, do reaktora do odwodnienia etylobenzenu. Pełny opis wszystkich technik kontroli emisji, które mogą być stosowane w celu redukcji i kontroli emisji, znajduje się w dokumencie BREF dotyczącym LCP.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja zużycia paliwa i efektywny bilans energetyczny.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Patrz sekcja 5.3.1.2.1 dla danych dotyczących emisji zgłoszonych przez operatorów, którzy uczestniczyli w gromadzeniu danych.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie do produkcji styrenu z odwodnieniem etylobenzenu; gdy zakład produkujący etylobenzen znajduje się w tym samym miejscu, jego gazy pozagazowe mogą być również wykorzystywane jako paliwo.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty paliwa (energii).

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Zgodnie z zebranymi danymi, z wyjątkiem obiektu nr 2, wszystkie obiekty EB (od nr 1 do nr 5) są zintegrowane z obiektem SM (EB-D) i wykorzystują przegrzewacz parowy jako jednostkę spalania do odzysku ciepła z wykorzystaniem strumieni gazów odlotowych z reakcji jako paliwa.

Literatura źródłowa

[63, James i wsp. 2012], [60, Chen i wsp. 2006].

5.4.1.3 Techniki zmniejszania emisji do powietrza z koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu (SMPO)**5.4.1.3.1 Techniki zmniejszania emisji do powietrza z jednostki utleniającej**

W celu zmniejszenia ładunku organicznego wysyłanego do końcowego oczyszczania gazów odlotowych z jednostki utleniającej w procesie produkcji SMPO, stosuje się następujące techniki.

5.4.1.3.1.1 Techniki ograniczania porywania cieczy**Opis**

Zastosowanie ogólnych technik w celu ograniczenia porywania płynów. Więcej informacji można znaleźć w sekcji 2.4.3.1.

Opis techniczny

Są to techniki, które ograniczają przenoszenie kropeł lub cząstek w strumieniach gazowych (np. z procesów chemicznych, kondensatorów, kolumn destylacyjnych) przez urządzenia mechaniczne, takie jak komory osadowe, filtry przeciwmgielne, cyklony i separatory.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji VOC do powietrza.
- Ograniczenie zużycia surowców.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty surowców ze względu na mniejsze straty etylobenzenu.

Siły napędowe do wdrożenia

Niższe koszty surowców i redukcja kosztów.

Przykładowe zakłady

Instalacja nr 2 wykorzystuje separator przed doprowadzeniem gazu do utleniacza katalitycznego za urządzeniem do utleniania, demistry zainstalowane w urządzeniach rurowych oraz chłodny skraplacz za urządzeniem do epoksydacji.

Literatura źródłowa

[43. Trent 2001], [44. Kahlich i wsp. 2011].

5.4.1.3.1.2 Scrubbing

Opis

Gazy odlotowe z jednostki utleniającej są przemywane odpowiednim rozpuszczalnikiem (np. chłodnym recykulowanym etylobenzenem) w celu zaabsorbowania etylobenzenu, który jest zwracany do reaktora.

Odparowane gazy z urządzenia do utleniania kontaktują się z chłodnym strumieniem recyklingowym etylobenzenu w celu wchłonięcia zawartego w nich etylobenzenu i odzyskania ciepła dostarczonego do strumienia etylobenzenu poddanego recyklingowi. Następnie wydalone są czystsze gazy pozagazimowe i z tej absorpcji powstaje oczyszczacz kwasów wodnych.

Opis techniczny

Szorowanie gazów odlotowych za pomocą recykulowanego etylobenzenu:

- usuwa i odzyskuje związki organiczne z gazu ziemnego;
- zapewnia szybką i efektywną wymianę ciepła pomiędzy parami i cieczą pochodzącą z recyklingu, aby odzyskać ciepło i schłodzić opary;
- usuwa wodę i nisko wrzące kwasy organiczne z recykulowanego etylobenzenu do gazu odpadowego, co umożliwia ponowne wykorzystanie oczyszczonego w ten sposób etylobenzenu jako wsadu dla reaktora.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja ładunku organicznego netto do końcowej obróbki gazów odlotowych.
- Zmniejszenie zużycia energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Zwiększenie ładunku nisko wrzących związków organicznych w gazie ziemnym, powstałych w wyniku odpędzania odpadów dostarczającym.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

W przypadku istniejących zakładów stosowanie recykulowanego strumienia etylobenzenu może być ograniczone przez projekt instalacji.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty operacyjne.

Siły napędowe do wdrożenia

Niższe koszty operacyjne (zużycie energii i surowców oraz wstępna obróbka gazów odlotowych).

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[46, patent US 4066706 A 1978], [63, James i wsp.. 2012], [43, Trent 2001].

5.4.1.3.1.3 Techniki odzysku

Następujące ogólne techniki mogą być również stosowane w celu zmniejszenia obciążenia organicznego z gazów odlotowych z jednostki utleniającej:

- Kondensacja
- Większa wydajność kondensacyjna zmniejszy straty VOC na wylocie gazu. Zob. dokument referencyjny CWW BREF dotyczący skraplaczy.
- Adsorpcja
- Węgiel drzewny może być najczęstszym adsorbentem. Zob. dokument BREF CWW dotyczący adsorpcji.

5.4.1.3.2 Zrównoważone wytwarzanie i odzysk związków organicznych z gazów odlotowych z jednostki epoksydowania**Opis**

Równoważenie wytwarzania związków organicznych i ich odzysku po reakcji epoksydowania z kombinacją środków konstrukcyjnych i operacyjnych, które doprowadzą do zmniejszenia ilości lekkich węglowodorów w reakcji i/lub ich odzyskiwania w układzie odzyskiwania gazów odlotowych.

Opis techniczny

Środki operacyjne obejmują zrównoważenie redukcji nadmiaru propylenu i jego czystości: im wyższa czystość dostępnego propylenu, tym mniejszy będzie strumień ścieków z reakcji.

Środki projektowe obejmują następujące elementy:

- strumień recyklingowy do rozdzielacza propanu jest zazwyczaj uwzględniany we wszystkich konstrukcjach;
- wybór układu katalizatora epoksydacyjnego;
- etan, propan i inne lekkie frakcje mogą być odzyskiwane w (strumieniu oczyszczające z etanu i depropanizera po procesie utleniania) i wykorzystywane jako paliwo.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji VOC do powietrza.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Niższe zużycie surowców i odzyskane związki stosowane są jako paliwo lub surowce dla innych procesów LVOC.

Efekty między ośrodkami

Może to prowadzić do zwiększonego zużycia energii.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ma zastosowanie w przypadku nowych instalacji i dużych modernizacji istniejących instalacji.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty surowców.

Siły napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[44, Kahlich i wsp. 2011]

5.4.1.3.3 Techniki ograniczania emisji do powietrza z jednostki frakcjonowania

Techniki horyzontalne, które można zastosować do gazów odlotowych z tych urządzeń, to:

- termiczne lub katalityczne utlenianie;
- stosowanie jako paliwo w jednostce spalania.

Więcej informacji na temat termicznego i katalitycznego utleniania oraz odzyskiwania energii poprzez spalanie można znaleźć w pkt 2.4.3 i 2.4.6 niniejszego dokumentu lub w odpowiednich rozdziałach dokumentu BREF CWW.

5.4.1.3.4 Techniki ograniczania emisji do powietrza z jednostki uwodorniania

Opis

Optymalizacja procesu poprzez zrównoważenie projektu procesu i środków operacyjnych w celu wytworzenia mniejszej ilości (gazowych) produktów ubocznych w instalacji uwodorniania, a tym samym zmniejszenia obciążenia jednostek odzysku i redukcji emisji.

Opis techniczny

Zmniejszenie ilości produktu ubocznego w instalacji uwodorniania gazów odlotowych jest osiągnięte przez następujące środki:

- Wybór odpowiedniego katalizatora do reakcji uwodorniania w celu poprawy wydajności i zmniejszenia nadmiaru wodoru.
- Redukcja nadmiaru wodoru do najniższego możliwego poziomu, który nie wpływa znacząco na wydajność. Zobacz: sekcja 5.4.5.3.1.
- Kondensacja lekkich związków organicznych w kondensatorach jednostek odzysku gazów odlotowych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji VOC do powietrza.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Kondensacja będzie wymagała dodatkowego zużycia wody chłodzącej.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty operacyjne i surowcowe.

Siły napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[44, Kahlich i wsp. 2011]

5.4.1.3.4.1 Recykling lub odzysk nadmiaru wodoru z uwodornienia acetofenonu

Opis

Nadmiar wodoru z gazów wylotowych reakcji uwodornienia może być ponownie skierowany do reakcji lub odzyskany w celu wykorzystania jako środek chemiczny w innych reakcjach lub jako paliwo.

Opis techniczny

Bogate w wodór strumienie gazów odlotowych można zawrócić z powrotem do reaktora uwodornienia lub ponownie zatężyć przez absorpcję z wahaniami ciśnienia lub zastosować jako paliwo w jednostkach spalania. Więcej informacji znajduje się w sekcji 5.4.5.3.1.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone zużycie wodoru.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Może to prowadzić do zwiększonego zużycia energii.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

- Niższe koszty surowców dzięki mniejszemu zużyciu wodoru.
- Niższe koszty surowca.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[44, Kahlich i wsp. 2011]

5.4.1.3.4.2 Ograniczenie emisji do powietrza w wyniku uwodornienia acetofenonu

Opis

Oczyszczony gaz z jednostki uwodornienia acetofenonu, w czasie innych niż normalne warunki eksploatacji (np. rozruch), jest przesyłany do odpowiedniego systemu oczyszczania w celu zmniejszenia emisji VOC.

Opis techniczny

Gaz odpadowy z jednostki uwodornienia będzie zawierał wodór i związki organiczne. Emisja VOC jest redukowana przez kierowanie gazów odlotowych z reaktora w okresie rozruchu do odpowiedniego urządzenia do redukcji emisji gazów odlotowych, a nie do atmosfery lub na pochodnię.

Strumień gazów odlotowych może być przesyłany do utleniacza termicznego z odzyskiem ciepła lub wykorzystywany jako paliwo w odpowiedniej jednostce spalania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji VOC do powietrza.
- Odzyskiwanie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Należy zapewnić całkowite utlenienie związków organicznych przy wystarczająco wysokich temperaturach i czasach przebywania.

Efekty między ośrodkami

Emisja zanieczyszczeń pochodzących ze spalania (CO, CO₂, NO_x).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Szanse na niewielkie oszczędności paliwa.

Siły napędowe do wdrożenia

Mniejszy wpływ na środowisko.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

5.4.1.4 Emisje ze składowania

Większość zakładów obejmuje magazynowanie benzenu, etylobenzenu, styrenu i pozostałości. Ma to miejsce zazwyczaj w atmosferycznych zbiornikach magazynowych. Niektóre zakłady mogą mieć również możliwość magazynowania suchego benzenu, magazynowania etylobenzenu, magazynowania produktów reakcji alkilacji oraz magazynowania polietylobenzenu.

Wspólne techniki stosowane w celu ograniczenia emisji są następujące:

- odpowietrzniki są wyposażone w agregat skraplający;
- otwory wentylacyjne są prowadzone do instalacji spalania lub utleniacza termicznego;
- pływający dach.

Dalsze informacje są dostępne w dokumentach BREF CWW i EFS.

5.4.2 Techniki ograniczania emisji do wody

5.4.2.1 Techniki ograniczania emisji do wody pochodzących z produkcji etylobenzenu

5.4.2.1.1.1 Zoptymalizowane rozdzielanie faz

Opis

Separacja fazy ciekłej i płynnej jest zoptymalizowana w celu oddzielenia fazy organicznej od kompleksu katalitycznego lub fazy wodnej (z operacji mycia) i zmniejszenia emisji związków organicznych do ścieków wodnych z produkcji etylobenzenu.

Opis techniczny

Rozdzielenie faz organicznych i wodnych przy odpowiednim zaprojektowaniu i działaniu (np. Wystarczający czas przebywania, wykrywanie i kontrola granicy faz), aby zapobiec porywaniu nierozpuszczonego materiału organicznego do fazy wodnej.

W procesach katalizowanych AlCl_3 i zeolitowych główne ścieki z ładunkiem organicznym pochodzą z dekanterów kolumny suszenia wsadu benzenowej i kolumny odzyskiwania benzenu. Zoptymalizowana separacja faz w tych dekanterach i osadnikach zmniejszy ilość ścieków i ich ładunek organiczny przesyłany do końcowych oczyszczalni ścieków.

Więcej informacji na temat dekanterów, kondensatorów i separacji faz znajduje się w dokumencie BREF CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Niższy ładunek organiczny wysyłany do dalszej obróbki ścieków.
- Mniejsze zapotrzebowanie na usuwanie związków organicznych ze ścieków.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Więcej informacji na temat tego strumienia ścieków znajduje się w sekcji 5.4.3.3.1.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

- Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.
- Obniżenie obciążenia oczyszczalni ścieków.

Przykładowe zakłady

Zgodnie z gromadzonymi danymi, wszystkie zakłady starają się obsługiwać jednostki separacyjne z optymalną wydajnością, aby zminimalizować koszty i uniknąć dodatkowych operacji w procesie.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

5.4.2.2 Techniki ograniczania emisji do wody w wyniku odwodornienia etylobenzenu

5.4.2.2.1.1 Zoptymalizowane rozdzielanie faz

Opis

Oddzielenie fazy ciekłej od fazy ciekłej jest zoptymalizowane w celu maksymalizacji odzysku związków organicznych i zmniejszenia emisji związków organicznych do ścieków wodnych z odwodornienia etylobenzenu.

Opis techniczny

Oddzielenie faz organicznej i wodnej przy odpowiednim projekcie i działaniu (np. wystarczający czas przebywania, wykrywanie i kontrola granic faz), aby zapobiec porwaniu nierozpuszczonego materiału organicznego do fazy wodnej.

Wszystkie konstrukcje instalacji będą zawierały dekanter lub inne urządzenie do oddzielania faz (takie jak bęben osadowy) dla dalszych sekcji reakcji, takich jak urządzenia do mycia i frakcjonowania. W tych urządzeniach do oddzielania faza organiczna zostanie oddzielona i ponownie wprowadzona do obiegu lub wysłana do dalszej sekcji frakcjonowania, a wytworzone ścieki wodne mogą być dalej oczyszczane przed wysłaniem ich do oczyszczalni lub ponownym wykorzystaniem. Więcej informacji na temat technik separacji (dekantery i inne) można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższy ładunek organiczny do oczyszczalni ścieków za nią.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Technika ta może być stosowana w połączeniu z odzyskiem związków organicznych poprzez odpędzanie pary wodnej i adsorpcję. Patrz sekcja 5.4.5.2.2.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechnie zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

- Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.
- Obniżenie obciążenia oczyszczalni ścieków.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

5.4.2.3 Techniki zmniejszania emisji do wody z koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu (SMPO)

5.4.2.3.1 Techniki ograniczania emisji do wody z jednostki utleniającej

5.4.2.3.1.1 Ograniczenie emisji nadtlenków organicznych za pomocą hydrolizy

Opis

Wstępne oczyszczanie ścieków z jednostki utleniania zawierającej nadtlenki organiczne (przedmuchiwanie kwasem) przez hydrolizę przed połączeniem z innymi strumieniami ścieków i odprowadzeniem do końcowego oczyszczania biologicznego.

Opis techniczny

Hydroliza to reakcja chemiczna, w której związki organiczne lub nieorganiczne reagują z wodą, zazwyczaj w celu przekształcenia związków nieulegających biodegradacji w związki nieulegające biodegradacji lub toksyczne w związki nietoksyczne. Aby umożliwić lub wzmocnić reakcję, hydrolizę przeprowadza się w podwyższonej temperaturze i być może pod ciśnieniem (termoliza) lub z dodatkiem silnych zasad, kwasów lub przy użyciu katalizatora.

Aby móc zmieszać oczyszczony kwas z jednostki utleniania monomeru styrenu współtworzącego tlenek propylenu (patrz sekcja 5.3.3.3) z innymi ściekami wodnymi (które są głównie alkaliczne), konieczne jest usunięcie nadtlenku przed ostatecznym oczyszczeniem biologicznym. W przypadku oczyszczania katalitycznego, ścieki kwaśne poddawane są kontaktowi ze stałym katalizatorem w odpowiednich warunkach w celu rozkładu zawartych w nich nadtlenków. Tlen powstały w wyniku rozkładu jest wymywany z azotem (np. strumieniem gazów odlotowych azotu z jednostki utleniającej), aby uniknąć tworzenia się palnych lub wybuchowych mieszanin gazów. Temperatury rozkładu np. stosuje się 30–100 ° C, a czasy przebywania w strefie rozkładu wynoszą od 5 do 60 minut.

Ponieważ organiczne nadtlenki ulegają rozkładowi do łatwiejszych do (bio)rozkładu związków, wodny strumień oczyszczający może być dalej oczyszczany przez oczyszczalnię ścieków znajdującą się za nimi.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja lub eliminacja nadtlenków organicznych w ściekach z tej sekcji, zanim zostaną one połączone z innymi strumieniami oraz ochrona przed nieprawidłowym działaniem biologicznego oczyszczania odpadów, które może być spowodowane wysokim stężeniem nadtlenków organicznych.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie przedstawiono danych na temat stężenia nadtlenków w ściekach.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii (ciepło) i potencjalnie pewne emisje VOC do powietrza.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Stosuje się ogólnie, jeśli w strumieniu wodnym obecne są organiczne nadtlenki.

Aspekty ekonomiczne

Szacuje się, że koszty operacyjne są niskie.

Sily napędowe do wdrożenia

- Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.
- Ochrona biologicznej oczyszczalni ścieków na dalszym etapie.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[45, patent US 20040031763 A1 2004]

5.4.2.3.1.2 Ograniczenie emisji nadtlenków organicznych za pomocą środków zintegrowanych z procesem technologicznym

Strumień ten jest zwykle nazywany oczyszczaniem kwasem (patrz sekcja 5.3.3.3). Zakłady SMPO stosują niektóre lub wszystkie z poniższych środków zintegrowanych z procesem w ramach swojego projektu i działania:

- minimalizacja tworzenia się związków kwasowych (poprawa selektywności utleniania poprzez recykling gazu obojętnego w celu kontroli temperatury reakcji);
- minimalizacja tworzenia się kwasów poprzez ograniczenie konwersji etylobenzenu, a tym samym rozkładu wodorotlenku etylobenzenu;
- projektowanie procesu oddzielania etylobenzenu od strumienia wodnego (np. przez wydajną kominiarkę lub dekanter).

5.4.2.3.1.3 Połączone utlenianie na mokro i oczyszczanie ścieków węglem aktywnym

Opis

Zastosowanie skutecznej kombinacji procesów oczyszczania ścieków: przedmuchiwanie kwasem jest wstępnie poddawane utlenianiu na mokro, a następnie oczyszczaniu węglem aktywnym.

Opis techniczny

Utlenianie na mokro za pomocą sprężonego gazu tlenowego w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu jest wykorzystywane do wstępnego oczyszczania połączonych ścieków z kwaśnego strumienia oczyszczania i innych strumieni ścieków, który jest wysoki w COD. Mimo że ChZT jest znacznie obniżony, ścieki z utleniania na mokro nie mają wystarczającej jakości, aby można je było odprowadzić, dlatego należy je oczyszczać za pomocą układu węgla aktywnego. Wszelkie gazy odlotowe z mokrego utleniania mogą być wykorzystane jako paliwo w jednostce spalania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji do wody.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Główną zaletą utleniania na mokro, która jest utlenianiem w fazie ciekłej, jest jego samowystarczalność cieplna: ciepło reakcji jest wystarczające do utrzymania warunków reakcji bez jakiegokolwiek dodawania ciepła.

Efekty między ośrodkami

- Odpady powstające w procesie obróbki węgla aktywnego (osady).
- Emisje do powietrza (poza gazami).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

- Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.
- Niższe koszty oczyszczania ścieków.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[47, Gallego i wsp. 2002].

- 5.4.2.3.1.4 Zastosowanie przedmuchiwane go kwasu zawierającego nadtlenuk do chemicznego utleniania w celu oczyszczania innych strumieni ścieków

Opis

Zastosowanie ścieków nadtlenukowych i ich mocy utleniającej zamiast nadtlenuku wodoru w zaawansowanym chemicznym procesie utleniania.

Opis techniczny

Zaawansowany chemiczny proces utleniania (AOP) wykorzystuje nadtlenuk wodoru do wytwarzania wysoce utleniających rodników hydroksylowych (reakcja Fentona z wykorzystaniem soli żelaza jako katalizatorów). Zamiast tego, rodniki wodorotlenkowe mogą być tworzone przez użycie nadtlenuków w procesie oczyszczania kwasem z jednostki utleniania etylobenzenu. Pozwala to na ekonomiczne wykorzystanie odczynnika utleniającego: obniżenie ładunku ChZT w ściekach połączonych i jednoczesne usunięcie nadtlenuków ze ścieków z oczyszczania kwasem. Więcej informacji na temat zaawansowanego procesu chemicznego utleniania można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszenie ChZT w oczyszczonych ściekach.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Generowane są emisje VOC.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty operacyjne związane z oczyszczaniem ścieków.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[49, Foret-Deisa 2006].

5.4.2.3.2 Techniki ograniczania emisji do wody w wyniku epoksydacji

- 5.4.2.3.2.1 Usunięcie katalizatora przed płukaniem żrącym po depoksydacji

Opis

Zastosowanie dwustopniowej obróbki w sekcji płukania po utlenianiu w celu odzyskania katalizatora metalicznego ze ścieków z epoksydacji.

Opis techniczny

Stosując dwustopniową obróbkę, większość katalizatora metalicznego może być selektywnie usunięta w pierwszym etapie, a kwaśne produkty reakcji neutralizowane w drugim etapie. Procedura ta jest selektywna, ponieważ można uzyskać stosunkowo niewielką objętość roztworu zawierającego zasadniczo cały katalizator, który można przetwarzać w celu jego odzyskania lub usunięcia.

Usunięcie katalizatora: Ilość dodanego na tym etapie wodnego roztworu zasadowego jest niewystarczająca do zneutralizowania znaczącej ilości substancji kwaśnych obecnych w ściekach epoksydacyjnych, które są ładowane do tego pierwszego etapu oczyszczania. Faza wodna zawierająca katalizator jest oddzielona od fazy organicznej.

Neutralizacja kwaśnych produktów reakcji: Faza organiczna ponownie wchodzi w kontakt z wodnym roztworem zasadowym. Faza soli wodnej jest oddzielona od pozostałej fazy organicznej, która jest wolna od związków kwasowych i może być dalej przetwarzana lub stosowana.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższa emisja metali do oczyszczalni.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

- Niższy ładunek związków metalicznych dla oczyszczalni ścieków w dalszej części.
- Niższe zużycie katalizatora.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ma zastosowanie do nowych zakładów lub istotnych modernizacji istniejących zakładów przy użyciu jednorodnego katalizatora do reakcji epoksydacji.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty operacyjne.

Siły napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[48, patent US 3988353 A 1976].

5.4.2.3 Techniki ograniczania emisji do wody pochodzących z innych operacji mycia

Techniki te mogą być stosowane w celu zmniejszenia ilości związków organicznych odprowadzanych do wody bez (lub z niewielką) zawartością metali. Stosuje się je do płukania żrącego i wodnego po epoksydacji za pomocą niejednorodnych katalizatorów, które są podobne do tych stosowanych w innych płuczkiach SMPO (po procesie odwodnienia, w obszarze oczyszczania SM), ponieważ nie zawierają związków metalicznych.

Oddzielenie fazowe

- Wybór i konstrukcja urządzeń do separacji faz: rozmiar ścianek stabilizujących, ich położenie i ogólna objętość, właściwa konstrukcja w celu zminimalizowania turbulencji wewnątrz dekanterów, itp.
- Kontrola separacji faz: wskaźnik poziomu fazy i wybrane techniki kontroli itp. Zob. dokument referencyjny CWW BREF dotyczący dekanterów i separacji faz.

Obróbka chemiczna

- Rozpuszczone substancje organiczne w fazie wodnej są dalej odzyskiwane przez obróbkę kwasem siarkowym i separację faz. Zob. dokument BREF CWW dotyczący odzyskiwania substancji chemicznych.

Destylacja do ponownego użycia

- Destylacja po myciu może umożliwić ponowne wykorzystanie fazy wodnej do celów mycia. Zob. dokument BREF dotyczący CWW w sprawie odpędzania i destylacji.

Ekstrakcja cieczy i płynów

- Destylacja po myciu może umożliwić ponowne wykorzystanie fazy wodnej do celów mycia. Zobacz: CWW BREF.

5.4.2.3.4 Techniki ograniczania emisji rozpuszczalników do wody

W celu ograniczenia emisji rozpuszczalników mogą być stosowane różne techniki lub środki:

- Wybór procesu odwadniania.
- Wybór procesu oksydacji. Jednorodna droga katalizatora nie wymaga użycia rozpuszczalników.
- Wybór techniki oczyszczania. Niektóre zakłady wykorzystują ekstrakcję rozpuszczalnikową do oczyszczania i izolowania produktów.
- Wybór rozpuszczalnika: Jeden z operatorów używa oktanu do oczyszczania PO. Straty są bardzo małe, ponieważ Produkt PO ma bardzo czystą specyfikację produktu > 99,99 %.
- Dedykowany i zamknięty system odwadniający do odprowadzania ścieków.

5.4.3 Techniki zmniejszania zużycia surowców**5.4.3.1 Techniki zmniejszania zużycia surowców w produkcji etylobenzenu****5.4.3.1.1 Optymalizacja procesu: czystość i zużycie wsadu z benzenu****Opis**

Grupa działań projektowych, operacyjnych i integracji procesów oraz działań optymalizacyjnych związanych z czystością i zużyciem wsadów benzenowych.

Opis techniczny

Technika ta polega na znalezieniu zrównoważonych warunków pracy w odniesieniu do nadmiaru surowca benzenowego, wydajności reakcji, wytwarzania smoły (produktów ubocznych) i zużycia energii (w przypadku nadmiaru odzysku benzenu).

Mniejszy nadmiar wsadu z benzenu: Istnieje duże zróżnicowanie w nadmiarze benzenu w poszczególnych zakładach. Dane te są przechowywane przez licencjodawców jako poufne. Wysoki stosunek benzenu do etylenu w mieszaninie wsadu daje niski stosunek polietylobenzenu do etylobenzenu w produkcie reakcji, ale wymaga większych urządzeń i zwiększonego zużycia energii w celu odzyskania dodatkowego nieprzereagowanego benzenu w drodze destylacji do recyklingu w reaktorze. Zakłady komercyjne działają zazwyczaj w stosunku molowym benzenu do etylenu wynoszącym około 1,5:1 dla procesów katalizowanych $AlCl_3$ i 4:1 do 6:1 dla procesów katalizowanych zeolitem. W celu obniżenia nadmiaru benzenu potrzebnego do reakcji stosuje się wielopunktowe wtryskiwanie etylenu, monitoruje się aktywność katalizatora i selektywność oraz optymalizuje funkcjonowanie kolumny odzyskiwania benzenu. W przypadku wielopunktowego wtrysku etylenu - zob. sekcja 5.4.6.2.4.

Zwiększyć czystość wsadów benzenowych: Wiąże się to z zastosowaniem benzenowej wsadu o czystości wyższej niż 99 % (zanieczyszczenia siarką poniżej 0,1 %). Obróbka wstępna wsadu (łóża ochronne i kolumna susząca) jest stosowana w sekcji reakcji wstępnej w celu usunięcia zanieczyszczeń. Benzen zawiera C6 w postaci niearomatycznej, od 50 ppm do 2 000 ppm, w zależności od źródła zaopatrzenia. Substancje niearomatyczne C6 nie zanieczyszczają bezpośrednio produktu, ponieważ ich temperatura wrzenia jest zazwyczaj o 40-60 °C niższa od temperatury wrzenia etylobenzenu.

Jednakże niektóre z tych związków niearomatycznych są alkilowane przez etylen w pewnych procesach, tworząc wyższe związki niearomatyczne, które mogą zanieczyścić produkt. Związki niearomatyczne można również krakować w reaktorach, a powstałe składniki reagują z benzenem z wytworzeniem różnych alkilobenzenów, takich jak kumen, który może również zanieczyścić produkt. Jedynym zanieczyszczeniem aromatycznym o znacznym stężeniu w typowym benzenowym materiale wsadowym jest toluen, którego zawartość waha się od 50 ppm do 1 000 ppm. Reaguje on z etylenem, tworząc etyltoluen w alkilatorze; etyltoluen jest przekształcany z powrotem w toluen w transalkilatorze. Toluen jest destylowany razem z etylobenzenem i staje się zanieczyszczeniem produktu, które jest nieszkodliwe w procesie odwodornienia. Jednak każdy etyltoluen, który nie jest oddzielony od etylobenzenu, zanieczyszcza produkt styrenowy jako etyltoluen i winyltoluen.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszone zużycie surowców.
- Zmniejszone zużycie energii.
- Zmniejszona emisja do powietrza.
- Zmniejszone wytwarzanie odpadów (tworzenie się smoły).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Środki te doprowadzą do poprawy wydajności zakładów: mniejsze zużycie surowców, lepsze wydajności, lepszy bilans energetyczny i materiałowy zakładu, mniejszy wpływ na środowisko przy takiej samej lub lepszych wynikach/wydajności.

Efekty między ośrodkami

Zwiększone zużycie energii przy wyższym wskaźniku recyklingu benzenu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Zmniejszone zużycie surowców i energii przy wysokiej wydajności.

Siły napędowe do wdrożenia

Niższe koszty operacyjne.

Przykładowe zakłady

Zob. dane dotyczące czystości wsadu w sekcji 5.3.4.1.

Literatura źródłowa

[51, Welch i wsp. 2012].

5.4.3.2 Techniki zmniejszania zużycia surowców w procesie odwodornienia etylobenzenu

5.4.3.2.1 Optymalizacja procesów

Środki projektowania procesu związane z katalizatorami (selekcja, zarządzanie i stabilizacja) oraz adyabatycznym reaktorem odwadniającym opisane w sekcji 5.4.1.2.1 umożliwią również efektywne wykorzystanie surowców (zwiększenie wydajności).

5.4.3.2.2 Metoda podgrzewania oksydacyjnego

Opis

W technice ponownego podgrzewania oksydacyjnego lub oksydacyjnego usuwania wodoru, do reakcji podawany jest tlen.

Ciepło do reakcji jest generowane przez kontrolowane spalanie H₂. Usunięcie H₂ z mieszaniny reakcyjnej przesuwają równowagę w kierunku konwersji EB.

Opis techniczny

Technika ta polega na dodaniu tlenu, który reaguje z H₂, wytwarzając ciepło i tym samym zachęcając do reakcji przemiany surowców. Podjęto wiele wysiłków w celu usunięcia wodoru z procesu, aby sprzyjać dalszej reakcji. W nowym procesie wykorzystuje się katalizator z metali szlachetnych, który selektywnie utlenia wodór, umożliwiając zwiększenie konwersji etylobenzenu do ponad 80 % przy zachowaniu dobrej selektywności styrenu. Jest on oferowany głównie jako doposażenie istniejących jednostek, jako sposób na uzyskanie dodatkowych mocy produkcyjnych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Duża selektywność, a tym samym wysoka wydajność surowcowa.
- Niższe zużycie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Stosuje się ją przypadku reorganizacji projektów, w których pożądanym jest zwiększenie zdolności produkcyjnych po nominalnym koszcie kapitału.

Aspekty ekonomiczne

Twierdzi się, że ma on wyższe koszty zmienne, ale niższy koszt kapitału niż konwencjonalny zakład.

Sily napędowe do wdrożenia

Niższe koszty operacyjne.

Przykładowe zakłady

Zakład nr 5 zgłosił, że ją używa.

Literatura źródłowa

[63, James i wsp. 2012].

5.4.3.3 Techniki ograniczania zużycia surowców w procesie współprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu

5.4.3.3.1 Optymalizacja procesów: selektywność reakcji i odzyskiwanie reagentów

Opis

Wpływanie na wydajność konwersji i selektywność produktów i produktów ubocznych poprzez optymalizację kontroli nad warunkami reakcji (temperatura, ciśnienie, czystość i proporcje surowców) oraz odzyskiwanie i recykling nieprzereagowanych surowców lub produktów ubocznych.

Opis techniczny

Poniższe techniki mogą być stosowane w różnych sekcjach procesu:

a) Selektowność reakcji utleniania:

Operatorzy procesu SMPO mogą stosować różne techniki w celu zwiększenia selektywności procesu:

- Przeprowadzać utlenianie w stopniowo malejących temperaturach.
- Recykling gazu obojętnego do utleniania. Konfiguracje reaktora z maksymalnie dziewięcioma oddzielnymi strefami reakcji, w których temperatura jest obniżana z 140-150 °C do 130-140 °C z kontrolowanymi dodatkami gazu recyrkulacyjnego, aby uniknąć rozkładu nadtlenu.
- Ograniczyć wytwarzanie wodorotlenku etylobenzenu (konwersja do maksymalnie 13 %), aby uniknąć jego rozkładu.
- Oczyszczać recyklowany etylobenzen z promotorów rozkładu takich jak kwasy i woda.
- Stosować surowiec o wysokiej czystości.
- Zmniejszyć/kontrolować obecność żelaza.

b) Wybór katalizatora do reakcji epoksydowej.

c) Maksymalizacja odzysku reaktanta i produktu ubocznego w dalszych sekcjach frakcjonowania (proces destylacji EB/MBA/ACP i uwodornienia):

- Odzyskiwanie/recykling górnych kondensatów.
- Zminimalizować straty tlenu propylenu w destylacji surowego tlenu propylenu, stosując odpowiedni system chłodzenia na górze.
- Odzyskać nieprzereagowany propylen z dalszej części epoksydacji. PO jest oczyszczany w drodze destylacji (ekstrakcyjnej).

d) Intensyfikacja procesu:

- Konwersja MBA na SM w kroku odwodnienia.
- Odzyskanie nieprzereagowanego MBA w celu zasilenia odwadniacza.
- Przekształcenie AKP w MBA na etapie uwodornienia.

e) Rozpuszczalniki stosowane do przenoszenia katalizatora odwodnienia i katalizatora epoksydacyjnego mogą być odzyskiwane i ponownie wykorzystywane. Rozpuszczalniki ekstrakcyjne są również stosowane do oczyszczania tlenu propylenu.

Niektóre z technik ograniczania emisji do powietrza (zob. sekcja 5.4.1.3) przyczynią się również do poprawy wydajności surowców.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone zużycie surowców.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Zmniejszenie zużycia surowców i wyższa wydajność.

Siły napędowe do wdrożenia

- Niższe koszty operacyjne.
- Zmniejszona emisja do powietrza.

- Zmniejszone wytwarzanie odpadów.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[63, James i wsp. 2012]

5.4.4 Techniki zmniejszania zużycia energii**5.4.4.1 Techniki zmniejszania zużycia energii w produkcji etylobenzenu****Opis**

Techniki stosowane w celu zmniejszenia zapotrzebowania na energię netto poprzez odpowiednie warunki pracy, odzyskiwanie energii ze strumieni procesowych i integrację procesów.

Opis techniczny

Zapotrzebowanie na energię można zmniejszyć poprzez integrację procesów i bilansowanie warunków pracy w następujący sposób:

- Obniżenie nadmiaru potrzebnego benzenu (redukuje się również ciepło, ponieważ chodzi o mniejsze ilości recyklingu, mniejsze zużycie energii) poprzez zastosowanie wielopunktowego wtrysku. Patrz: sekcja 5.4.3.1.1.
- Wybór procesu. Zobacz: sekcja 5.4.1.1.1.
- Optymalizacja frakcjonowania - konstrukcja kolumn destylacyjnych: wcześniejsze konstrukcje wykorzystywały w tym zastosowaniu tacki. Obecne konstrukcje wykorzystują strukturalne opakowania i tacki w celu zwiększenia wydajności (tylko w przypadku zmodernizowanych urządzeń). Inne konstrukcje mogą również obejmować destylację reaktywną i destylację sprzężoną energetycznie.

Więcej informacji na temat technik ogólnych i horyzontalnych w zakresie efektywności energetycznej znajduje się w sekcji 2.4.6 niniejszego dokumentu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższe zapotrzebowanie na energię doprowadzi do zmniejszenia emisji zanieczyszczeń związanych ze spalaniem do powietrza, takich jak NO_x i SO_x.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ma zastosowanie do nowych jednostek lub głównych modernizacji istniejących zakładów.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty operacyjne.

Sily napędowe do wdrożenia

- Aspekty ekonomiczne.
- Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.

Przykładowe zakłady

Szeroko stosowane techniki.

Literatura źródłowa

[51, Welch i wsp. 2012], [157, Yoon i wsp. 2007].

5.4.4.2 Techniki zmniejszania zużycia energii w procesie odwodornienia etylobenzenu

Energia potrzebna do podtrzymania reakcji w odwodnieniu etylobenzenu może być dostarczona przez oksydacyjne usuwanie wodoru. Więcej informacji znajduje się w punkcie 5.4.3.2.2.

5.4.4.2.1 Odzysk ciepła z kondensacji

Opis

Ulepszone metody i związane z nimi urządzenia do skutecznego odzyskiwania ciepła kondensacji z górnych par wytwarzanych podczas oddzielania różnych składników ścieków z reakcji odwodornienia.

Opis techniczny

Technika ta minimalizuje niepożądane reakcje polimeryzacji poprzez zastosowanie co najmniej sprężarki ułatwiającej azeotropowe odparowanie mieszaniny etylobenzenu i wody w określonym zakresie warunków ciśnienia/temperatury. W tym wariantcie para górna z rozdzielacza EB/SM jest wykorzystywana do zagotowania mieszaniny azeotropów EB-woda, która jest następnie podawana do reaktorów odwadniających. Kondensacja górnej pary wodnej z rozdzielacza produkuje około 500 kcal/kg styrenu. Ten potencjał oszczędności energii sprawia, że azeotropowa opcja odzysku ciepła jest atrakcyjna ekonomicznie, szczególnie w regionach o umiarkowanych lub wysokich kosztach pary.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższe zużycie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ma zastosowanie do nowych instalacji.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty operacyjne.

Siły napędowe do wdrożenia

Niższe koszty operacyjne.

Przykładowe zakłady

Działa on w pięciu krajach na całym świecie.

Literatura źródłowa

[65, patent US 2010111785 A1 2011].

5.4.4.2 Bezpłomieniowe spalanie rozproszone

Opis

Bezpłomieniowe spalanie rozproszone do podgrzewania strumieni zasilających reaktor. Zapewnia ciągły dopływ ciepła do reakcji i umożliwia pracę w niższych temperaturach.

Opis techniczny

Przekazywanie ciepła odbywa się przede wszystkim poprzez konwekcję, w przeciwieństwie do przewodzenia w konwencjonalnych wymiennikach ciepła.

Grzałka procesowa jest dostarczana z wykorzystaniem spalania bezpłomieniowego, w następujący sposób. Grzejnik procesowy posiada komorę reakcji utleniania, która posiada wlot dla utleniacza, wylot dla produktów spalania oraz drogę przepływu pomiędzy wlotem a wylotem. Przewód paliwowy jest w stanie transportować mieszaninę paliwową do wielu dysz paliwowych w obrębie komory reakcji utleniania, z których każda zapewnia komunikację z wnętrza przewodu paliwowego do komory utleniania, przy czym każda dysza znajduje się na drodze przepływu pomiędzy wlotem a wylotem. Podgrzewacz wstępny jest w komunikacji z wlotem komory utleniania. Podgrzewacz jest w stanie zwiększyć temperaturę utleniacza do określonej temperatury, co powoduje, że połączone utleniacz i paliwo z dyszy paliwa najbliższej wlotu komory utleniania jest większa niż temperatura automatycznego zapłonu połączonych strumieni utleniacza i paliwa. Paliwo i utleniacz są mieszane etapami i w temperaturze, która powoduje utlenianie paliwa bez wytworzenia płomienia - zastępując go płynącym strumieniem bardzo gorących gazów. Technologia rozproszonego spalania 'Flameless' pozwala na przewyższenie specyficznych ograniczeń w konwencjonalnym systemie odwodornienia, w szczególności przy projektowaniu niskiego stosunku pary wodnej do oleju.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższe zużycie energii jest osiąganym. Niski stosunek pary wodnej do oleju jest pożądanym ze względu na znaczne oszczędności energii związane z przegrzewaniem mniejszej ilości pary. Istnieje jednak praktyczny niższy limit stosunku pary do oleju ze względu na metalurgię przegrzewacza pary, linii przenoszenia pary i podgrzewacza międzystopniowego. Bezpłomieniowe spalanie rozproszone pozwala na pracę przy stosunku molowym pary do oleju mniejszym niż 7: 1 bez kosztownej modernizacji metalurgicznej. Uzyskuje się to przez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej bardziej bezpośrednio poprzez proces spalania i konwekcyjnego przenoszenia ciepła.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Stosuje się wobec nowych jednostek.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty operacyjne.

Siłły napędowe do wdrożenia

Niższe koszty operacyjne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[66, patent US 2002015670 A1 2002].

5.4.4.3 Techniki ograniczania zużycia energii w koprodukcji monomeru styrenu

Opis

Wykorzystanie ciepła wytwarzanego w reakcji egzotermicznej.

Ciepło odpadowe z reaktora może być odzyskiwane poprzez wymianę ciepła z połączonym zasilaniem.

Opis techniczny

Technika ta polega na zaprojektowaniu, zbudowaniu i eksploatacji urządzenia (wymennika ciepła, ogrzewania kontaktowego itp.) dostarczającego ciepło reakcyjne do strumienia recyklingowego EB.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższe zużycie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Stosuje się do nowych instalacji lub modernizacji.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty operacyjne.

Sily napędowe do wdrożenia

Niższe koszty operacyjne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Kilka patentów na ten proces.

5.4.5 Techniki mające na celu poprawę efektywności wykorzystania zasobów

5.4.5.1 Techniki mające na celu poprawę efektywności wykorzystania zasobów w produkcji etylobenzenu

5.4.5.1.1 Odzyskiwanie lżejszych węglowodorów

Opis

W procesach, w których jako surowiec stosuje się rozcieńczony surowiec etylenowy i surowy surowiec benzenowy, węglowodory nieetylenowe i niebenzenowe można odzyskiwać z surowca lub gazów odlotowych z reakcji.

Opis techniczny

Urządzenia do wstępnej obróbki surowca, takie jak kolumny destylacyjne i złoża ochronne, służą do oczyszczania surowca i oddzielania zanieczyszczeń lub innych związków węglowodorowych, które można stosować w innych procesach LVOC lub jako paliwo w piecach lub innych jednostkach spalania.

W urządzeniach do produkcji etylobenzenu, takich jak kolumna do suszenia benzenu, dekanter i złoża ochronne są wykorzystywane do wstępnej obróbki wsadu. Urządzenia takie jak kolumna odzysku benzenu i kolumna wleczona benzenu, zarówno ze skraplaczami jak i dekanterami, są używane do obróbki gazów odlotowych. Bardziej szczegółowe opisy destylacji i kondensacji wykorzystywanej do odzyskiwania substancji znajdują się w dokumencie BREF dotyczącym CWW.

Związki odzyskane mogą być również stosowane jako paliwo w jednostkach spalania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji VOC do powietrza.
- Odzyskiwanie surowców do innych procesów LVOC.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Rozcieńczone wsady etylenu (takie jak gazy odlotowe FCC lub strumień z jednostek frakcjonowania etylenu o niższej produkcji olefin itp.) Mogą być cennym źródłem gazowych lekkich węglodorów (takich jak metan, etan, wodór), podczas gdy kotłownie i kotły zamknięte jak cykloheksan i metylocyklopentan można odzyskiwać z surowego benzenu. Informacje na temat zawartości tego strumienia i potencjalnych emisji do powietrza można znaleźć w sekcji 5.3.1.1.2.

Efekty między ośrodkami

Praca z rozcieńczonym materiałem wsadowym może prowadzić do zwiększenia ilości gazów odlotowych, ścieków i wytwarzania odpadów.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie w zakładach stosujących inne procesy rafineryjne lub olefinowe, w których dostępne są strumienie wejściowe rozcieńczonego etylenu lub surowego benzenu.

Aspekty ekonomiczne

Odzysk surowców lub ciepła (paliwa) z tych strumieni może mieć istotny wpływ na ogólne koszty operacyjne - rozcieńczony surowiec jest znacznie tańszy niż wysokiej czystości etylen i benzen, co znacznie obniża ogólne koszty produkcji.

Sily napędowe do wdrożenia

- Zmniejszone zużycie surowców.
- Odzyskiwanie materiałów przydatnych do innych procesów lub jako paliwo (odzysk ciepła).

Przykładowe zakłady

Używane w wielu zakładach.

Literatura źródłowa

[51, Welch i wsp. 2012], [62, Nexant 2009], [57, Netzer 1999], [156, patent US 6677496 B2 2004].

5.4.5.1.2 Ponowne wykorzystanie zużytego płynu do scrubbingu w części myjącej

Opis

Ług do scrubbingu z mokrego scrubbingu emisji HCl z operacji wymiany katalizatora można ponownie wykorzystać w sekcji przemywania po alkilowaniu procesów katalizowanych AlCl_3 . Więcej informacji można znaleźć w sekcji 5.4.1.1.3.

5.4.5.2 Techniki poprawy efektywności wykorzystania zasobów w produkcji monomeru styrenu poprzez dehydrogenerację etylobenzenu

5.4.5.2.1 Odzyskiwanie związków organicznych ze ścieków i ponowne wykorzystanie wody

Opis

Odzysk związków organicznych z wodnych ścieków z odwodnienia etylobenzenu może być zmaksymalizowany przez odpędzanie pary wodnej i adsorpcję. Kondensaty wolne od związków organicznych mogą być ponownie wykorzystane jako woda procesowa lub woda zasilająca kotły.

Opis techniczny

Odpędzanie para

Większość projektów instalacji będzie zawierać (za dekanterem) kolumnę odpędową do odzyskiwania węglowodorów ze ścieków i odeślą je z powrotem do sekcji frakcjonowania procesowego. Więcej informacji można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

Adsorpcja

Oddzielona woda procesowa jest dodatkowo oczyszczana z węglowodorów poprzez adsorpcję na węglu aktywnym lub podobnym materiale filtracyjnym (sorpcyjnym). Więcej informacji na temat adsorpcji można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

Po oczyszczeniu i/lub adsorpcji, ścieki zostaną ponownie wykorzystane jako woda procesowa lub zasilająca kocioł, a tylko mniejsze części trafią do połączonej oczyszczalni ścieków.

Ponowne wykorzystanie wody (kondensatu)

Para wodna dodana do reakcji jako reaktor jest kondensowana, a węglowodory są z niej oddzielane (przez dekantery itp.). Kondensat jest oczyszczany w celu ponownego wykorzystania go jako wody procesowej lub zasilającej kocioł. W celu jego oczyszczenia można zastosować kilka zabiegów (np. odpędzanie i adsorpcję w złożu węgla drzewnego). Zwykle stosuje się częste monitorowanie.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji do wody i zużycia wody.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Oczyszczanie wykonane w celu odzyskania związków organicznych i kondensatu zwykle kosztuje mniej niż oczyszczanie ścieków z ładunkiem organicznym lub zakup surowej świeżej wody do zasilania kotła.

Siły napędowe do wdrożenia

Osiągane jest niższe zużycie wody.

Przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady, w których zbierane są dane, używają na miejscu jednostki do odpędzania pary, współdzielonej z innymi zakładami lub procesami.

Literatura źródłowa

[63, James i wsp. 2012].

5.4.5.2.2 Odzyskiwanie związków organicznych z odwodnionych gazów etylobenzenowych przed odzyskiem wodoru

Opis

Kondensacja i scrubbing są stosowane do odzyskiwania związków organicznych z odwodnienia etylobenzenu z gazów przed odzyskaniem wodoru.

Opis techniczny

Więcej informacji na temat technik odzyskiwania związków organicznych z odwodnionych gazów etylobenzenowych znajduje się w sekcji 5.4.1.2.2. Ponowne wykorzystanie smoły z produkcji etylobenzenu jako środka do scrubbingu do odzyskiwania związków organicznych z gazów odlotowych z odwodnienia etylobenzenu, patrz sekcja 5.4.5.2.3.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji VOC do powietrza.
- Odzyskane surowce.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Wyższe zużycie wody chłodzącej do kondensacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Technika ta jest korzystna w miejscach zintegrowanych z jednostkami uzupełniającymi, które wykorzystują jako surowce benzen, toluen i inne odzyskane związki organiczne.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Niektóre zakłady zgłosiły wykonanie tego zadania.

Literatura źródłowa

[63, James i wsp. 2012].

5.4.5.2.3 Odzyskiwanie współwytworzonego wodoru z odwodornienia etylobenzenu**Opis**

Wodór jest odzyskiwany w celu użycia jako odczynnik chemiczny lub jako paliwo. Więcej informacji można znaleźć w sekcji 5.4.1.2.2.

Opis techniczny**Odzyskiwanie i oczyszczanie wodoru do zastosowań chemicznych**

Gaz wyjściowy z jednostki do odzyskiwania związków organicznych ma wysoką zawartość wodoru, który może być oczyszczony albo w jednostce adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) i dostarczony do sieci wodorowej, albo sprężony i stosowany jako substancja chemiczna w jednostce uwodornienia. Zobacz: dokument BREF CWW dotyczący PSA.

Zastosowanie jako paliwo

Często wodór z reakcji jest wykorzystywany jako paliwo i dostarcza większość energii wykorzystywanej w przegrzewaczu parowym (SSH). Gazy odlotowe z monomeru styrenu mogą być gromadzone i dostarczane do SSH, który może być wykorzystywany jako jednostka spalania i redukcji. Gazy odlotowe zebrane w jednostce produkcyjnej etylobenzenu, często zintegrowane z instalacją monomeru styrenu, można łączyć z gazem odlotowym monomeru styrenu, a także dostarczać do SSH i wykorzystywać jako paliwo.

Jako główne paliwo SSH stosuje się gaz ziemny i/lub paliwa płynne. Zobacz dokument BREF CWW dotyczący odzysku do wykorzystania paliwa.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Efektywne gospodarowanie zasobami - w procesie tym należy stosować mniej dodatkowych paliw węglowodorowych.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

W przypadku stosowania jako paliwo, emisja NO_x lub CO do powietrza może być zwiększona, jeśli warunki spalania w SSH nie są właściwie kontrolowane.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Niższe zużycie paliwa.

Przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady, które wzięły udział w zbieraniu danych, wykorzystywały jako paliwo bogaty w wodór strumień z odwodornienia etylobenzenu w przegrzewaczu parowym. Zobacz

Tabela 5,4.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

5.4.5.3 Techniki poprawy efektywności wykorzystania zasobów w koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu

5.4.5.3.1 Minimalizacja, recykling lub spalanie nadmiaru wodoru w procesie uwodornienia acetofenonu

Opis

Minimalizacja lub recykling nadmiaru wodoru stosowanego w uwodornianiu acetofenonu.

W przypadku, gdy techniki te nie mogą być zastosowane, do odzyskiwania energii wykorzystuje się zawierający wodór gaz ziemny.

Opis techniczny

Uwodornienie może być przeprowadzone ze znacznym nadmiarem wodoru, który jest poddawany recyklingowi. Alternatywnie, procesy mogą być zaprojektowane w taki sposób, aby nie prowadziły do recyklingu wodoru i ograniczały do minimum jego wykorzystanie.

W przypadku pierwszej opcji nadmiar wodoru jest odzyskiwany i poddawany recyklingowi do doprowadzenia do uwodornienia. Zazwyczaj wymagane jest zastosowanie skraplacza i sprężarki recyrkulacyjnej. Czasami wodór musi być ponownie skoncentrowany (poprzez absorpcję huśtawek ciśnieniowych). Wodór może być również ponownie wykorzystany w innych jednostki uwodornienia, które mogłyby pracować z niższą czystością wodoru.

W przypadku gdy techniki te nie mogą być zastosowane, energia zawierająca wodór jest odzyskiwana poprzez wykorzystanie jej jako gazu opałowego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone zużycie wodoru.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Może to prowadzić do zwiększonego zużycia energii.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

W przypadku gdy uwodornienie jest przeprowadzane z niewielką nadwyżką wodoru, możliwość zastosowania odzysku wodoru do ponownego użycia może być ograniczona, gdy zapotrzebowanie energetyczne na odzysk jest nadmierne ze względu na niską zawartość wodoru.

Wysyłanie strumieni gazów procesowych do jednostki spalania może być ograniczone ze względów bezpieczeństwa.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty surowców dzięki mniejszemu zużyciu wodoru.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[44, Kahlich i wsp. 2011].

5.4.5.3.2 Ponowne wykorzystanie kondensatów z układu próżniowego w procesach mycia

W produkcji SMPO, gdzie system próżniowy oparty jest na wyrzutnikach, woda (kondensat) z systemu próżniowego może być ponownie wykorzystana do mycia.

5.4.6 Techniki mające na celu zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów**5.4.6.1 Techniki zmniejszania ilości zużytych odpadów katalizatorów****5.4.6.1.1 Techniki zmniejszania ilości odpadów katalizatorów zeolitowych z produkcji etylobenzenu****Opis**

Zmniejszenie lub zapobieganie zużytym odpadom katalizatora zeolitowego poprzez zmniejszenie degradacji lub dezaktywacji katalizatora i promowanie jego regeneracji.

Opis techniczny

Degenerację i dezaktywację katalizatora przez zatrucie, zanieczyszczenie i dezintegrację mechaniczną można zmniejszyć poprzez kontrolowanie warunków reakcji (temperatura, ciśnienie, przepływ reagentów przez reaktor, tworzenie się produktów ubocznych) i utrzymanie czystości surowca (usuwanie zanieczyszczeń przez obróbkę wstępną w kolumnie do suszenia benzenu i złoża ochronne).

Katalizator zeolitowy może być regenerowany *in situ* poprzez przedmuchiwanie strumieniem gorącego gazu (np. azotu) o wzrastającej zawartości tlenu lub poprzez naprzemienne pierścieniowe płukanie w wysokich temperaturach węglowodorami aromatycznymi - w przypadku produkcji etylobenzenu z benzenem. Aby nie wpływać na czas włączenia do sieci, sekcja reaktora jest zazwyczaj podwajana, tak aby reaktor mógł zostać zdemonstrowany w celu poddania go regeneracji katalizatora. Gazy odlotowe są albo przesyłane do jednostki odzysku w celu odzyskania (skroplenia) węglowodorów, albo do redukcji na końcu procesu (zwykle utleniacz termiczny).

Powszechna jest również regeneracja katalizatora zeolitowego poza zakładem przez specjalistyczny zakład odzysku.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie wywozu odpadów na składowiska.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Informacje na temat stosowania obróbki wstępnej materiałów wsadowych znajdują się w sekcji 5.2.2.1.1.

Efekty między ośrodkami

- Emisje do powietrza.
- Zwiększone zużycie energii.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Możliwa inwestycja w dodatkowe wyposażenie, ale niższe koszty wymiany katalizatorów.

Siły napędowe do wdrożenia

- Dłuższy czas pracy.
- Niższe koszty operacyjne.

Przykładowe zakłady

Wszystkie pięć zakładów biorących udział w gromadzeniu danych zgłosiło, że przeprowadziły wstępną obróbkę surowców i regenerację zeolitów; jeden (zakład nr 5) zgłosił, że przeprowadza ją na *miejscu*, podczas gdy inne przeprowadzają ją za pośrednictwem strony trzeciej.

Literatura źródłowa

[51, Welch i wsp. 2012], [56, Vora i wsp. 2003], [152, patent US 20080029437 2008], [158, Song i wsp. 2006], [159, Martínez i wsp. 2011], [148, Argyle i wsp. 2015].

5.4.6.1.2 Techniki zmniejszania ilości odpadów wysyłanych do usuwania ze zużytego AlCl_3 neutralizacja katalizatorów w produkcji etylobenzenu

Opis

Odzyskiwanie pozostałości związków organicznych przez odpędzanie, a następnie zagęszczanie fazy wodnej z sekcji płukania po alkilacji w celu uzyskania użytecznego produktu ubocznego AlCl_3 .

Opis techniczny

W wyniku alkilowania katalizowanego chlorkiem glinu powstaje wodny wyciek zużytego katalizatora w sekcji przemywania po alkilowaniu (po zdekantowaniu). Związki organiczne (głównie benzen i etylobenzen) są usuwane i odzyskiwane z tego strumienia poprzez odpędzanie parą wodną. Zużyty roztwór katalizatora jest następnie zagęszczany przez odparowanie i ponownie wykorzystywany w oczyszczalniach ścieków komunalnych lub flokulacji przemysłowej. Faza parowa z odparowania jest skondensowana lub oczyszczona w celu uzyskania rozcieńczonego roztworu HCl, który może być użyty na przykład do neutralizacji żrących ścieków z płukania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Unikanie innych dróg usuwania (np. składowanie) tych odpadów.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Zobacz: Sekcja 5.3.6.1.1.

Efekty między ośrodkami

Niewielka emisja HCl do powietrza jest możliwa z jednostki skraplacza parowania.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Dotyczy instalacji z katalizatorem AlCl_3 z dostępną na miejscu parą (do usuwania odpadów i odparowywania).

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty operacyjne (przetwarzanie odpadów).

Nieprzetworzony roztwór AlCl_3 jest klasyfikowany jako odpady niebezpieczne o wysokich kosztach przetwarzania. Jednakże, po usunięciu toksycznych substancji organicznych, roztwór AlCl_3 ma wartość flokulantu w oczyszczaniu ścieków [160, Siefert 2000].

Sily napędowe do wdrożenia

- Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.
- Niższe koszty operacyjne.

Przykładowe zakłady

Zakład 1.

Literatura źródłowa

[51, Welch i wsp. 2012].

5.4.6.1.3 Techniki zwiększania skuteczności katalizatorów odwodornienia etylobenzenu

Opis

Działanie w wyższych temperaturach w celu skompensowania mniejszej aktywności katalizatora i osiągnięcia takiej samej (wysokiej) konwersji.

Opis techniczny

Żywotność katalizatorów odwodornienia waha się od jednego do czterech lat, a w większości przypadków od 18 do 24 miesięcy, w zależności od charakteru katalizatora, konstrukcji i działania systemu reaktora oraz jakości surowca. Okres eksploatacji katalizatora może zostać przedłużony poprzez zastosowanie technologii stabilizacji katalizatora oferowanej przez jednego z licencjodawców.

Katalizator jest znaczącym kosztem w produkcji styrenu ze względu na dużą wymaganą ilość. W praktyce handlowej temperatura reakcji jest podnoszona, aby skompensować spadek aktywności katalizatora i utrzymać pożądaną konwersję. Procedura ta trwa do momentu, gdy temperatura osiągnie granicę dopuszczalną przez konstrukcję mechaniczną układu reaktora lub gdy selektywność styrenu zostanie uznana za zbyt niską, aby była ekonomiczna. Wyższe zużycie energii jest wymagane do pracy w wyższych temperaturach.

Zazwyczaj temperatura odwodornienia wynosi 550-620 °C. Poprzez podwyższenie temperatury i stabilizację katalizatora można utrzymać pożądaną konwersję mimo pewnej utraty aktywności katalizatora.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Nie podano informacji.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Wyższe zużycie energii.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

W przypadku istniejących instalacji takie działanie może być ograniczone przez projekt instalacji.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty operacyjne.

Siły napędowe do wdrożenia

Najważniejszą zaletą jest znaczne zmniejszenie ilości stosowanego katalizatora, a tym samym obniżenie związanych z nim kosztów.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[63, James i wsp. 2012], [60, Chen i wsp. 2006].

5.4.6.2 Techniki mające na celu ograniczenie tworzenia się smoły lub poprawę jej ponownego wykorzystania

5.4.6.2.1 Odzysk materiału poprzez destylację smoły lub krakowanie

Opis

Odzyskiwanie materiału organicznego ze smoły z produkcji etylobenzenu poprzez destylację lub krakowanie z parą wodną.

Opis techniczny

Smoła jest podawana do środkowej części reaktora kolumnowego o działaniu ciągłym (tj. termokrakera), ogrzewana i poddawana działaniu pary. Po ogrzaniu smoła jest ogrzewana do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, a para, która nie skrapla się w reaktorze, jest wprowadzana do etapu rozdzielu faz w celu kondensacji i odzyskania związków organicznych do ponownego wykorzystania w innych procesach LVOC. Pozostałości smoły usuwane są z dna reaktora.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejsza się ilość odpadów smołowych, które należy zutylizować oraz zużycie surowców do innych procesów LVOC jest zredukowane.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii (para wodna).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Nie podano informacji.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty surowców.

Siły napędowe do wdrożenia

Odzyskany surowiec.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

5.4.6.2.2 Ponowne wykorzystanie smoły z produkcji etylobenzenu jako absorbentu do scrubbingu w produkcji monomeru styrenu

Opis

Smoła z produkcji etylobenzenu jest używana jako absorbent w jednostce monomeru styrenu, zamiast innych dostępnych w handlu rozpuszczalników organicznych.

Opis techniczny

Smoła (olej do zmiękczenia bitumów i asfaltów) jest używana jako absorbent w płuczkach używanych do produkcji monomeru styrenu poprzez odwodornienie etylobenzenu (patrz sekcja 5.4.1.2.2), zamiast rozpuszczalników organicznych dostępnych w handlu.

W produkcji styrenu recyklowane gazy są oczyszczane w płuczce oleju do zmiękczenia bitumów i asfaltów, gdzie chłodzony ubogi olej do zmiękczenia bitumów i asfaltów (składający się z cięższych organicznych związków węglowodorowych o większej lepkości) jest wykorzystywany do znacznej absorpcji wszystkich pozostałych związków aromatycznych z recyklowanych gazów z odwodnienia etylobenzenu.

Zakres, w jakim można stosować smołę, zależy od pojemności płuczki zespołu monomeru styrenu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone zużycie komercyjnych rozpuszczalników i ogólna redukcja pozostałości (ciężkie części) ze zintegrowanych instalacji monomerów etylobenzenu i styrenu.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Stosuje się, gdy wytwórnia monomeru styrenu znajduje się w pobliżu wytwórni etylobenzenu.

Aspekty ekonomiczne

Niskie koszty inwestycyjne i niższe całkowite koszty operacyjne.

Sily napędowe do wdrożenia

Niższe koszty eksploatacji jednostki monomeru styrenu.

Przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady stosujące proces odwadniania etylobenzenu zgłosiły stosowanie oleju do zmiękczenia bitumów i asfaltów z instalacji etylobenzenu jako medium płuczającego w instalacji monomeru styrenu.

Literatura źródłowa

[51, Welch i wsp. 2012].

5.4.6.2.3 Stosowanie smoły i innych pozostałości jako paliwa

Opis

Smoły z produkcji etylobenzenu i/lub styrenu można wykorzystać jako paliwo i spalić w celu odzyskania ciepła (zazwyczaj do wytwarzania pary)

Opis techniczny

Dolne frakcje z kolumny destylacyjnej PEB i kolumny oczyszczającej styren są wysyłane do odpowiedniej jednostki spalania. Smoły są złożoną mieszaniną produktów ubocznych (ciężkich związków aromatycznych - mono- i wielopierścieniowych węglowodorów o 10 lub więcej atomach węgla). Jest to wysokiej jakości paliwo, które zawiera niewielkie ilości związków siarki i azotu oraz charakteryzuje się niską lepkością.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszenie ilości odpadów.

- Odzyskiwanie energii.

Więcej informacji na temat stosowania smoły jako paliwa znajduje się w sekcjach 5.3.6.1.2, 5.3.6.2 i 5.3.6.3. Zgodnie z zebranymi danymi, większość zakładów zgłosiła stosowanie smoły jako paliwa.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Emisje do powietrza ze spalania.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zasadniczo dotyczy smoły o niskiej zawartości siarki i azotu (patrz również sekcja 5.4.6.2.5).

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty paliwa/energii.

Sily napędowe do wdrożenia

Niższe koszty operacyjne dzięki oszczędności paliwa.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[63, James i wsp. 2012], [60, Chen i wsp. 2006].

5.4.6.2.4 Wielopunktowy wtrysk etylenu

Opis

Wielopunktowe wtryskiwanie etylenu w celu uniknięcia wzrostu temperatury i powstawania produktów ubocznych podczas reakcji.

Opis techniczny

Reakcja alkilacji jest egzotermiczna. Zamiast dostarczać wszystkie reaktanty w wejściu do stałego złoża, jeden reaktant (etylen) jest podawany do kilku punktów (rur/dysz), co pozwala na obniżenie temperatury pomiędzy tymi punktami wtrysku. Kontrolowane niższe temperatury reakcji (bez lokalnych maksymalnych wartości w niektórych częściach reaktora) obniżają lub zapobiegają reakcjom ubocznym i krakingu termicznym reagentów. Przy mniejszej ilości produktów ubocznych (wysokowrzących pozostałości organicznych, prekursorów koksowania itp.) powstaje mniej smoły.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wyższa wydajność i mniejsza ilość produktów ubocznych i wytwarzanych odpadów.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Wielopunktowe wtryskiwanie etylenu do reaktora alkilacji może również przedłużyć żywotność katalizatora.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Stosuje się do znacznych modernizacji istniejących zakładów oraz do nowych zakładów.

Aspekty ekonomiczne

Obniżone koszty operacyjne.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Powszechnie stosowane.

Literatura źródłowa

[51, Welch i wsp. 2012], [58, Aspen 1999], [59, CBI/UOP 2016].

5.4.6.2.5 Dodawanie inhibitorów do układów destylacyjnych**Opis**

Dodanie inhibitorów do systemów destylacyjnych w celu zapobiegania lub ograniczania reakcji oligomeryzacji i polimeryzacji.

Opis techniczny

W systemach destylacyjnych w zakładach produkcji monomeru styrenu, w tym jego koprodukcji z tlenkiem propylenu, na początku ciągu frakcjonowania dodaje się inhibitory w celu uniknięcia/zredukowania reakcji polimeryzacji. Inhibitory lub opóźniacze są dobierane i optymalizowane dawkowanie w celu zmniejszenia strat generowanych przez monomer styrenu i odpady gumowe.

Termin „inhibitor” jest często stosowany bezkrytycznie w przemyśle styrenowym do określenia substancji od prawdziwego inhibitora do zwalniacza. Prawdziwe inhibitory zapobiegają inicjowaniu polimeryzacji poprzez szybką reakcję z wolnymi rodnikami; opóźniacze zmniejszają szybkość polimeryzacji. Opracowano nowe systemy inhibitorów, o których mówi się, że są w stanie drastycznie zmniejszyć powstawanie polimerów.

Siarka była szeroko stosowana jako inhibitor polimeryzacji aż do połowy lat 70. Jest ona skuteczna, ale pozostałość opuszczająca ciąg destylacyjny jest zanieczyszczona siarką i nie jest akceptowalna z punktu widzenia ochrony środowiska jako paliwo. Nowsze inhibitory, głównie związki organiczne zawierające azot, takie jak dinitrofenol i dinitrokrezol, zostały opracowane w celu zastąpienia siarki. Są one droższe i niektóre są bardzo toksyczne, ale bardziej dopuszczalne jest stosowanie jako paliwa pozostałości zawierających inhibitory tego typu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wyższe wydajności i mniejsze wytwarzanie pozostałości.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Najczęściej stosowanym inhibitorem dla tej usługi jest 4-tertbutylokatechol (TBC), zwykle w stężeniu 10-20 ppm.

Efekty między ośrodkami

Ponieważ smoły frakcjonowane są zwykle stosowane jako niekonwencjonalne paliwa, inhibitory na bazie azotu i siarki stosowane we frakcjonowaniu mogą prowadzić do zwiększonej emisji NO_x lub SO_x do powietrza lub ograniczać ich ponowne wykorzystanie jako paliwa.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Nie podano informacji.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

- Produkcja styrenu poprzez odwodornienie etylobenzenu.
- Koprodukcja styrenu z tlenkiem propylenu.

Literatura źródłowa

[63, James i wsp. 2012].

5.4.6.2.6 Minimalizacja tworzenia się wysokowrzących pozostałości w systemach destylacyjnych

Opis

Tworzenie się pozostałości organicznych (gumy, smoły, polimery) jest redukowane poprzez obniżenie temperatury roboczej i czasu przebywania (lub objętości zatrzymanej) w kolumnach destylacyjnych w systemie frakcjonowania.

Opis techniczny

Technika ta polega na zastosowaniu technik, które zmniejszają temperaturę i czas przebywania (np. pakowanie zamiast tac w celu zmniejszenia spadku ciśnienia, a tym samym temperatury; próżnia zamiast ciśnienia atmosferycznego w celu zmniejszenia temperatury).

Środki te odnoszą się do projektu kolumny destylacyjnej. Dodatkowe siły napędowe do stosowania opakowań strukturalnych to:

- zmniejszenie zużycia inhibitorów ze względu na skrócenie średniego czasu przebywania;
- zwiększenie pojemności, wydajności i czystości;
- oszczędność energii poprzez zwiększenie liczby etapów i dodanie technologii wymiany ciepła.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Wyższe wydajności i mniejsze wytwarzanie pozostałości.
- Niższe zużycie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie do jednostek produkcyjnych styrenu z odwodnieniem etylobenzenu lub koprodukcji z procesami tlenu propylenu. Ma ona zastosowanie wyłącznie do nowych jednostek destylacji lub dużych modernizacji zakładów.

Aspekty ekonomiczne

- Niższe koszty oczyszczania.
- Niższe koszty postępowania z pozostałościami.

Siły napędowe do wdrożenia

Niższe koszty operacyjne.

Przykładowe zakłady

Kilka zakładów zgłosiło użycie kolumn destylacyjnych ze strukturalnym pakowaniem (patrz Tabela 5.3).

Literatura źródłowa

[63, James i wsp. 2012].

5.4.6.3 Techniki zmniejszania tworzenia koksu w procesie odwodnienia etylobenzenu

Opis

Redukcja powstawania koksu poprzez eksploatację reaktora odwodnienia etylobenzenu przy najniższym możliwym ciśnieniu.

Opis techniczny

Koks jest zarówno trucizną katalityczną, jak i odpadem. Sekcja reakcji odwodnienia działa w próżni w celu zwiększenia konwersji, selektywności i zdolności samooczyszczania się katalizatora (tlenek żelaza z włączonymi tlenkami chromu i potasu), co jest możliwe dzięki dodaniu rozcieńczonej pary wodnej. Para reaguje z koksem osadzonym na katalizatorze, dając dwutlenek węgla, który jest usuwany z reaktora za pomocą gazów odlotowych. Niższe ciśnienie oznacza, że należy dodawać mniej pary, a tym samym wytwarzać mniejszą ilość ścieków.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Mniejsze zużycie energii i wysoka wydajność (konwersja).
- Dłuższa żywotność katalizatora i mniej zużytych odpadów katalizatora.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Powstaje mniej koksu i gumy.

Efekty między ośrodkami

Niewielki wzrost emisji CO₂ do powietrza.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Doniesiono, że instalacja nr 5 działa w warunkach niskiej próżni.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

5.4.7 Techniki ograniczania innych niż normalne warunki eksploatacji

5.4.7.1 Techniki zapobiegania lub ograniczania korozji w produkcji etylobenzenu

Opis

Zapobieganie korozji poprzez ograniczanie zawartości chloru i innych zanieczyszczeń w strumieniach procesowych, dobór materiałów odpornych na korozję, kontrolę procesu i konserwację zapobiegawczą.

Opis techniczny

Zakłócenia związane z korozją w normalnych warunkach pracy można zminimalizować i/lub zapobiec poprzez zastosowanie następujących technik:

- Wybór procesu: Zmiana procesu z AlCl₃-katalizowanego na zeolit-katalizowany znacznie zmniejsza problem, ponieważ obecność chloru w strumieniach procesowych jest bardzo szkodliwa pod względem szybkości korozji.

Proces zeolitowy ma z natury rzeczy mniej problemów z korozją niż proces AlCl_3 .

- Dobór odpowiednich materiałów konstrukcyjnych odpornych na korozję: W celu zapobieżenia i zminimalizowania emisji powstających w procesie AlCl_3 w wyniku zdarzeń korozyjnych, ważne jest dobranie odpowiednich materiałów konstrukcyjnych. Reaktory do alkilowania są wyłożone cegłą lub szkłem; materiały konstrukcyjne wysokostopowe są również wymagane do instalacji rurowych i systemów przeładunkowych.
- Usuwanie pozostałości wody i zanieczyszczeń chloru ze strumieni technologicznych: Ponieważ mieszanina alkilująca może tolerować tylko niewielkie ilości wody, przetworzony benzen i świeży benzen muszą być dokładnie wysuszone przed wejściem do reaktora. Woda nie tylko zwiększa korozję, ale również zmniejsza aktywność katalizatorów.
- Ze względu na wysokie stężenie chlorków w wodzie może wystąpić korozja również w górnej części kolumny wleczonej benzenu. Tego efektu można uniknąć lub zmniejszyć poprzez selekcję materiału i/lub kontrolę zawartości chlorków w odzyskanej i świeżej wsadu z benzenu.
- Odpowiednia kontrola procesu: Kontrola parametrów procesu takich jak temperatura, ciśnienie i skład chemiczny strumieni poprawia pracę reaktora, wydłuża żywotność katalizatora (zeolitu stałego) oraz wydajność reakcji.
- Konserwacja zapobiegawcza.
- Regularne okresowe kontrole i czyszczenie części krytycznych (rurociągów i urządzeń) zmniejszają liczbę incydentów i ostrzegają operatora w odpowiednim czasie o konieczności wymiany części krytycznych.

Więcej informacji na ten temat znajduje się również w sekcji 2.4.11.2.1.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Mniejsza utrata szczelności spowodowana korozją i wyciekami.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Wysokie koszty związane z korozją i problemami środowiskowymi (obsługa i obróbka zużytych katalizatorów) technologii katalizowanych AlCl_3 oznaczają, że preferowane jest zastąpienie ich przez technologie zeolitowe.

Siły napędowe do wdrożenia

Mniejsze ryzyko utraty szczelności i ewentualnych szkód/kosztów z tym związanych.

Przykładowe zakłady

Powszechnie stosowany w zakładach stosujących procesy katalityczne AlCl_3 .

Literatura źródłowa

[51, Welch i wsp. 2012].

5.4.7.2 Techniki zmniejszania zatkania sprzętu podczas odwodornienia etylobenzenu

Opis techniczny

Materiał, który może zatkać sprzęt, jest odpadem, który trzeba będzie usunąć. Ponadto epizody zatkania mogą prowadzić do wyższych emisji do powietrza i/lub wody związanych z uruchomieniem i wyłączeniem, a także czyszczeniem sprzętu. Zdarzenia związane z podłączaniem można zminimalizować w następujący sposób:

- Praca w możliwie niskiej temperaturze (poprzez zastosowanie próżni).
- Zastosowanie inhibitorów polimeryzacji. Więcej informacji na temat tych uzupełnień znajduje się również w sekcji 5.4.6.2.5.
- Środki projektowe mające na celu uzyskanie niższych spadków ciśnienia wewnątrz kolumny.
- Projektowe wymienniki ciepła i elementy wewnętrzne kolumn destylacyjnych, które będą odporne na zanieczyszczenia.
- Konserwacja zapobiegawcza z regularnymi okresowymi przeglądami i czyszczeniem rurociągów i urządzeń.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Efektywne wykorzystanie zasobów: mniej surowców marnuje się w postaci resztek zanieczyszczeń. Epizody zatkania mogą prowadzić do wyższych emisji do powietrza i/lub wody związanych z innymi niż normalne warunki eksploatacji.

Sił napędowe do wdrożenia

- Dłuższy czas bezawaryjnej pracy (strumieniowej).
- Niższe koszty utrzymania (w dłuższej perspektywie).

5.4.7.3 Techniki ograniczania nieprawidłowego działania dekantera neutralizacji podczas koprodukcji styrenu z tlenkiem propylenu

Opis

Zastosowanie grupy środków zarządczych, projektowych i operacyjnych w celu zminimalizowania wadliwego działania tej kluczowej jednostki.

Opis techniczny

Odpowiednie przyrządy kontroli poziomu międzyfazowego, zapewniające precyzyjny i wiarygodny pomiar poziomu fazowego, umożliwiają prawidłową pracę dekantera. Istotne jest również odpowiednie zaprojektowanie elementów wewnętrznych w dekanterach (wejście wsadu, przegrody, objętość komory, itp.), biorąc pod uwagę prędkości płynów i czasy przebywania. Właściwa konserwacja zapobiegawcza oraz wykwalifikowany i przeszkolony personel zapewnią stabilne i bezpieczne warunki pracy.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Mniejszy ładunek organiczny w strumieniu ścieków.
- Mniej wody obecnej w fazie organicznej za sekcją neutralizującą i myjącą.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Skład strumienia zasilającego musi być stabilny i dobrze znany, aby właściwie określić i zaprojektować urządzenie do pomiaru poziomu międzyfazowego. Techniki mają ogólne zastosowanie.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

5.5 Nowo powstające techniki

Produkcja etylobenzenu poprzez alkilowanie benzenu etylenem stanowi dominującą drogę technologiczną (> 99 % produkcji światowej) i poza technologiami wykorzystującymi AlCl_3 - lub zeolit-katalizowanymi nie znaleziono obecnie żadnych nowych technologii (na skalę przemysłową). Oba istniejące są ciągle ulepszane, z dużą ilością badań i rozwoju, ze względu na rosnące zapotrzebowanie na energooszczędne procesy o mniejszym wpływie na środowisko.

Obecnie styren jest produkowany w procesie katalitycznego odwodornienia lub w procesie peroksydacji wraz z tlenkiem propenu. Procesy te mają kilka wad, takich jak wysokie zapotrzebowanie na energię, niska równowaga konwersji, brak elastyczności produktu i wysokie koszty inwestycyjne. Nie oczekuje się ulepszeń w obecnych procesach, ale inne procesy odwodornienia wykazują duży potencjał i są w trakcie rozwoju. Są to: katalityczne odwodornienie w CO_2 , katalityczne odwodornienie utleniające oraz połączone katalityczne odwodornienie etanu i etylobenzenu (proces SNOW). [161, Nederlof 2012]

6 FORMALDEHYD

6.1 Informacje Ogólne

Formaldehyd (CH₂O) jest ważnym związkiem chemicznym o podłożu organicznym i jest szeroko stosowany do wytwarzania wielu produktów, jako 100 % polimerów formaldehydu lub produkt reakcji wraz z innymi chemikaliami. Formaldehyd jest stosowany do produkcji następujących substancji:

- Ogromna różnorodność żywic pochodzących z reakcji formaldehydu z fenolem, mocznikiem, melaminą, alkoholem furfurylowym lub rezorcyną. Produkty żywiczne stosowane są jako kleje, środki wiążące, kleje, farby, powłoki, izolatory i uszczelniacze.
- Formaldehyd jest jednym z surowców do produkcji MDI (metylenodifenylo diizocyjanianu) stosowanego do produkcji poliuretanów (do pianek, skór syntetycznych i tworzyw konstrukcyjnych).
- Polioksymetylen jest w 100 % polimerem formaldehydowym stosowanym jako tworzywo konstrukcyjne (np. do wiązań narciarskich, kół zębatach, artykułów kuchennych).
- Farby i powłoki rozpuszczalne w wodzie wykorzystują poliole formaldehydowe.
- Płyny hydrauliczne i smary na bazie estrów polioliowych są stosowane w przemyśle lotniczym.
- W farmaceutykach, żywności i wsadach stosowane są półprodukty formaldehydowe (np. prowitamina B3).
- Środki chelatujące, które są stosowane w produktach rolnych, detergentach, mydłach, środkach czyszczących, przemyśle spożywczym, górnictwie, metalurgii, przemyśle celulozowo-papierniczym i tekstylnym.

Formaldehyd powstaje w wyniku katalitycznego utleniania metanolu i zwykle jest wytwarzany jako roztwór w wodzie, często nazywany po prostu „formaliną”.

Produkcja i zużycie formaldehydu znacznie wzrosły w ostatnich latach i wydaje się, że ta gwałtowna tendencja utrzymuje się. W połowie lat 2000. Chiny i region Azji i Pacyfiku przejęły dominację nad światową konsumpcją i zdolnościami produkcyjnymi, osiągając w 2012 r. poziom około 56 %. W tym samym roku (2012 r.) zużycie formaldehydu w Europie wynosiło około 3,6 mln ton metrycznych rocznie (jako 100 % formaldehydu) przy zainstalowanych zdolnościach produkcyjnych wynoszących ~ 6 mln ton metrycznych rocznie (jako 100 % formaldehydu), co stanowiło ~ 29 % światowej konsumpcji i ~ 27 % światowej zdolności produkcyjnej. Liczba ta obejmuje jednak część produkcji z krajów spoza UE.

Formaldehyd jest produkowany w 23 z 28 państw członkowskich UE, często jako część zintegrowanych kompleksów chemicznych do produkcji żywicy. Europejska produkcja formaldehydu jest podsumowana poniżej.

Tabela 6.1: Lokalizacja producentów formaldehydu w UE

Kraj	Liczba zakładów produkcyjnych (1)	Kraj	Liczba zakładów produkcyjnych (1)
Austria	1	Łotwa	1
Belgia	4	Litwa	1
Bułgaria	1	Holandia	4
Czechy	2	Polska	4
Dania	1	Portugalia	2
Finlandia	2	Rumunia	4
Francja	1	Słowacja	2
Niemcy	11	Słowenia	1
Grecja	1	Hiszpania	6
Węgry	1	Szwecja	2
Irlandia	1	Wielka Brytania	5
Włochy	8		
(1) Szacunkowa liczba obiektów na podstawie informacji przekazanych przez przemysł.			

Koszt produkcji formaldehydu jest zdominowany przez koszt metanolu i energii. Ceny metanolu niekoniecznie podlegają temu samemu cyklowi koniunkturalnemu co przemysł petrochemiczny, więc ekonomia pokazuje pewne oddzielenie od reszty przemysłu. Znaczna liczba podmiotów gospodarczych to małe i średnie przedsiębiorstwa [42, Reuss i wsp. 2012], [86, UBA-Austria 1999], [164, Magnusson 2013], [165, Bahmanpour i wsp. 2014].

Kluczowe kwestie środowiskowe

Gaz formaldehydowy jest silnym środkiem drażniącym oczy, nos i błony śluzowe w bardzo niskich stężeniach. Opracowano zatem praktyki operacyjne mające na celu ograniczenie narażenia zawodowego pracowników. Formaldehyd jest toksyczny i podejrzany o działanie rakotwórcze w wysokich stężeniach, ale silne działanie drażniące oznacza, że narażenie ludzi na wysokie stężenia jest samoograniczające. Formaldehyd stanowi umiarkowane zagrożenie pożarowe i jest wybuchowy w powietrzu w zakresie 7-72 % obj. [42, Ren i wsp. 2012]. Formaldehyd jest rozpuszczalny w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych.

Kluczowe kwestie środowiskowe w odniesieniu do produkcji formaldehydu są następujące:

- Emisje do powietrza z sekcji reakcji i związanych z nią systemów ograniczania emisji. Głównymi zanieczyszczeniami pochodzącymi z tych strumieni są VOC (formaldehyd, metanol) oraz emisje związane ze spalaniem, takie jak CO, CO₂ i NO_x.
- Głównymi wytwarzanymi odpadami stałymi są zużyty katalizator i nie ma lub są tylko bardzo małe ciągle przepływy ścieków procesowych do systemów oczyszczania ścieków. Ale wysokie ładunki formaldehydu są wyzwaniem dla reaktorów biologicznych.

6.2 Stosowane procesy i techniki

6.2.1 Opcje procesu

Formaldehyd jest wytwarzany z metanolu przez utlenianie katalityczne przy niedoborze powietrza („proces srebra”) lub w nadmiarze powietrza („proces tlenku metalu”). Istnieją dalsze opcje projektowania procesu srebra dla „całkowitej” (tj. Wysokiej) konwersji metanolu lub częściowej konwersji metanolu. Europejska zdolność produkcyjna w zakresie formaldehydu jest podzielona mniej więcej równomiernie pomiędzy szlaki produkcji srebra i tlenku metalu. Oba procesy są w dalszym ciągu wykorzystywane do budowy nowych mocy produkcyjnych, chociaż więcej inwestycji jest w proces tlenku metalu niż w proces srebra. Wysoka konwersja metanolu jest dominującym procesem dla nowych urządzeń wykorzystujących proces srebra.

W tabeli 6.2 podsumowano główne cechy charakterystyczne tych trzech szlaków technologicznych.

Tabela 6.2: Typowe główne cechy różnych ścieżek technologicznych

Kryterium	Proces katalizatora srebrnego		Proces katalizatora z tlenkiem metalu
	Wysoka konwersja metanolu	Częściowa konwersja metanolu	
Temperatura	580–680 °C	600–650 °C	270–430 °C
Katalizator	Srebrny kryształ (zmieniać co 3-9 miesięcy, odnawialny)	Srebrny kryształ lub srebrna gaza (zmieniane co 8–16 miesięcy, odnawialne)	Tlenek metalu (np. żelazo, molibden lub tlenek wanadu) (zmieniać co 5-18 miesięcy, tylko odzyskiwanie molibdenu)
Mieszanka odczynników	Nadmiar metanolu		Nadmiar powietrza
Główne reakcje	$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$		$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
Produkty uboczne	Wodór, tlenek węgla, dwutlenek węgla, kwas mrówkowy, mrówczan metylu		Tlenek węgla, eter dimetylowy i kwas mrówkowy
Obróbka produktu	Absorpcja	Absorpcja i destylacja	Absorpcja
Konwersja metanolu	97,5–99,5 %	77-87 % (pierwotna)	98–99,5 %
Ogólna wydajność (% mol)	89,5–90,5	91–92	88–91
Zalety	<ul style="list-style-type: none"> Niskie ilości gazów odlotowych Palny gaz odlotowy wykorzystywany do wytwarzania pary/elektryczności Brak strat katalizatora i krótki czas wyłączenia z eksploatacji z powodu wymiany Cały tlen zużyty w reakcji – niskie ryzyko dla bezpieczeństwa z powodu łatwopalności metanolu Wysoka jakość produktu - brak wymogu destylacji produktu 	<ul style="list-style-type: none"> Wytwarzanie palnych gazów odlotowych Ekonomiczne dla małych zakładów 	<ul style="list-style-type: none"> Wysoka wydajność dzięki niższym temperaturom reakcji i tym samym większej selektywności Wysoka jakość produktu Generacja pary wodnej, która może być eksportowana Ekonomiczne dla dużych zakładów (podzielone na oddzielne jednostki) Bezpieczniejszy dzięki niższym ilościom metanolu w zakładzie
Wady	<ul style="list-style-type: none"> Wyższe zużycie metanolu 	<ul style="list-style-type: none"> Palność metanolu – możliwe zagrożenia dla bezpieczeństwa Potrzeba destylacji metanolu 	<ul style="list-style-type: none"> Wysokie koszty inwestycyjne z uwagi na większe ilości gazu Wysokie zużycie energii wynikające z większej ilości gazu
Źródło: [42, Reuss i wsp. 2012] [163, Gerberich i wsp. 2013], zmienione przez uwagi przemysłu			

Procesy te zostały opisane bardziej szczegółowo w kolejnych częściach tego rozdziału.

Metanol jest głównym surowcem dla obu szlaków technologicznych i jest produkowany na miejscu lub importowany (statkiem, barką, cysterną kolejową lub drogową). Ze względu na swoją łatwopalność metanol jest przechowywany w zbiornikach pod ciśnieniem atmosferycznym pod ciśnieniem powietrza lub azotu. Jedynymi pozostałymi surowcami pomocniczymi są:

- powietrze używane do utleniania metanolu (w obu procesach);
- zdemineralizowana woda technologiczna do absorpcji formaldehydu, kontroli stężenia produktu (pozostawiając go z produktem handlowym) oraz do wytwarzania pary wodnej;
- opcjonalnie, bardzo małe ilości wodorotlenku sodu, które są wstrzykiwane na etapie absorpcji procesu tlenku metalu i wychodzą z produktem handlowym.

Obie ścieżki produkcyjne mają tę samą sekwencję podstawowych operacji jednostkowych, a mianowicie:

- odparowanie (wodnego) metanolu w powietrzu;
- konwersja katalityczna odparowanego metanolu do formaldehydu; oraz
- wchłanianie formaldehydu do wody w celu wytworzenia formaliny (czasami formaldehyd może mieć kontakt z roztworem mocznika w celu wytworzenia formaldehydu mocznikowego w ramach procesu do późniejszego przetworzenia na żywicę).

Formaldehyd jest zwykle produkowany w celach handlowych jako 37-55 % roztwór wodny („formalina”). Różne stężenia produktu formaldehydowego są przechowywane w zbiornikach pod ciśnieniem atmosferycznym.

Odpowiedzi udzielone w ramach gromadzenia danych pokazują, że w UE:

- większość instalacji pracuje z 97-99,5 % celem konwersji;
- czystość metanolu waha się zazwyczaj od 99,5 % do 99,9 %, choć w niektórych przypadkach może wynosić nawet 97 %;
- produkt jest zwykle sprzedawany w 30-55 % roztworze; w przypadku gdy produkt jest używany wewnątrz, może to być nawet 70 %;
- pozostałości metanolu w produkcie wahają się od 0,5 % do 3 %; jeśli produkt jest używany wewnątrz, pozostałości metanolu mogą wynosić nawet 5 %; pozostałe zanieczyszczenia wynoszą około 0,1 %.

6.2.2 Proces z zastosowaniem katalizatora srebrnego

Proces srebra jest utleniającym odwodornieniem metanolu z powietrzem nad krystalicznym katalizatorem srebrnym. Katalizatory inne niż srebrne krystaliczne mogą być stosowane w procesie srebra (np. srebro na nośniku), ale do tej pory krystaliczne srebro jest lepsze w działaniu od innych form katalizatorów srebrach. W początkowym etapie metanol jest odwodorniony (równanie 1) i następuje wtórne spalanie części powstałego wodoru (równanie 2):



6.2.2.1 Wysoka konwersja metanolu

Proces wysokiej konwersji metanolu składa się z czterech głównych operacji jednostkowych, a mianowicie:

- odparowania metanolu;

- katalitycznej konwersji metanolu do formaldehydu;
- absorpcji formaldehydu; oraz
- kontroli emisji.

Odparowania metanolu: Metanol jest rozcieńczany wodą lub mieszaniną metanolu, formaldehydu i wody, odzyskiwaną z wieży absorpcyjnej (tzw. proces balastu wodnego) i wprowadzaną na dno kolumny parownika. Ta mieszanina metanolu/formaldehydu/wody jest podgrzewana i przechodzi na szczyt kolumny parownika wraz z wodą z płuczki na szczycie kolumny absorpcyjnej. Ciepło potrzebne do odparowania mieszaniny metanolu/formaldehydu z wodą jest dostarczane przez wymienniki ciepła, które są połączone z układem absorpcji i konwersji katalitycznej. Ogólnie rzecz biorąc, wsad do kolumny parownika wynosi około 60 % metanolu.

Świeże powietrze procesowe wchodzi na dno kolumny parownika i przepuszcza przeciwprąd do opadającej cieczy. Gazowa mieszanina metanolu w powietrzu powstaje w wyniku działań polegających na usuwaniu i odparowaniu. Bogata w metanol mieszanina gazów zawiera wystarczającą ilość metanolu, azotu i wody, aby bezpiecznie przekroczyć górną granicę wybuchowości. Po przejściu przez demister, mieszanina gazowa jest przegrzewana parą wodną, aby uniknąć częściowej kondensacji powyżej złoża katalizatora srebrnego.

Katalityczna konwersja metanolu: Reaktor katalityczny zawiera srebrne złożo katalizatora z warstwami srebrach kryształów o określonym zakresie wielkości cząstek podpartych na perforowanej tacy. Na żywotność katalizatora, zazwyczaj od trzech do dziewięciu miesięcy, wpływa szereg warunków pracy. Wyczerpany katalizator może być całkowicie poddany recyklingowi.

W celu zminimalizowania nadmiernego utleniania metanolu i rozkładu formaldehydu do tlenku węgla, dwutlenku węgla i wodoru, krótki czas przebywania jest bardzo krótki (< 0,1 sekundy). Reakcja zachodzi przy lekko podwyższonym ciśnieniu i temperaturze 650-700 °C.

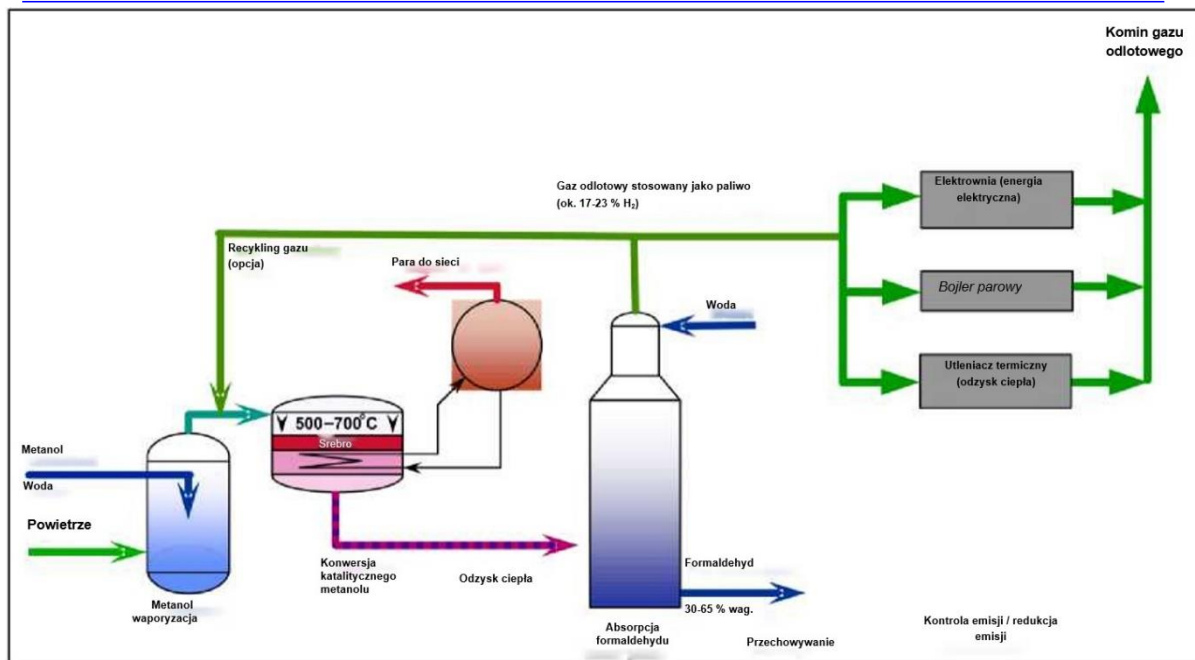
Efekty ścienne w reaktorze mogą być odpowiedzialne za słabą selektywność produktu i są ważną częścią konstrukcji reaktora. Jeżeli przepustowość i temperatura reakcji zostały zoptymalizowane, wówczas zdolność produkcyjna formaldehydu wzrasta proporcjonalnie do średnicy reaktora. Nowe reaktory mogą mieć zazwyczaj średnicę większą niż 3 metry.

Bezpośrednio pod złożem katalizatora znajduje się kocioł wodny, który wytwarza parę wodną i jednocześnie chłodzi gorące gazy reakcyjne do temperatury odpowiadającej temperaturze pary pod ciśnieniem. Dodatkowa chłodnica gazu szybko obniża temperaturę gazu reakcyjnego do około 85 °C.

Wchłanianie formaldehydu: Schłodzony gaz reakcyjny wchodzi do wielostopniowej upakowanej kolumny absorpcyjnej i styka się z wodnymi roztworami formaldehydu, których stężenie spada z etapu na etap. Nadmiar ciepła z pierwszego obiegu absorpcyjnego jest często wykorzystywany do wstępnego podgrzania zasilania metanolem/wodą w kolumnie parowania metanolu w rekuperacyjnym wymienniku ciepła. W końcowym etapie absorpcji gaz jest płukany przeciwprądem za pomocą wody zdemineralizowanej. Stężenie w pierwszym etapie wchłaniania może być kontrolowane przy stężeniu 40-60 % wag. formaldehydu, zgodnie z wymogami specyfikacji produktu końcowego. Produkt z formaldehydem zawiera do 3 % wag. metanolu, jednak w przypadku zastosowania wewnętrznego, może to być nawet 5 % wag. metanolu. Metanol działa jako stabilizator zapobiegający polimeryzacji.

Kontrola emisji: Gaz odlotowy z reakcji zawiera około 18–27% obj. Wodoru i ma wartość opałową, co czyni go odpowiednim do odzyskiwania energii, albo w dedykowanym utleniaczu termicznym, silniku gazowym (z produkcją energii elektrycznej), albo w konwencjonalnym kotle.

Proces srebra z wysoką konwersją można podsumować w sposób przedstawiony na poniższym wykresie.



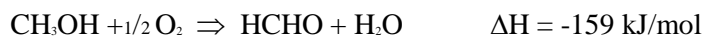
Rycina 6.1: Schemat procesu produkcji formaldehydu z wykorzystaniem procesu srebra (wysoka konwersja metanolu)

6.2.2.2 Częściowa konwersja metanolu

Proces srebra można również prowadzić w celu częściowej (około 80%) konwersji metanolu z użyciem metanolu z niewielkimi ilościami wody. Reakcja nad katalizatorem srebrnym zachodzi w nieco niższej temperaturze 590-650 °C, ale ponownie z metanolem znacznie powyżej górnej granicy wybuchowości. Główna różnica polega na tym, że roztwór procesowy z absorbera zawiera nadmiar metanolu i jest podawany do kolumny destylacji próżniowej, gdzie metanol jest oddzielany i zwracany do parownika (tzw. proces balastowania metanolu). W dolnej części kolumny destylacyjnej otrzymuje się produkt zawierający około 62 % formaldehydu i do 1,5 % metanolu. Gaz odpadowy z procesu jest spalany w celu wytworzenia pary (około 1,5 t pary/t formaldehydu) albo w specjalnym utleniaczu termicznym (z odzyskiem energii) albo w kotle.

6.2.3 Proces katalizatora z tlenkiem metalu

W procesie tlenku metalu, formowanie formaldehydu odbywa się poprzez bezpośrednie utlenianie metanolu z nadmiarem powietrza nad katalizatorem tlenku metalu według wzoru:



Proces ten daje wysoką wydajność formaldehydu na jednym przejściu, a także konwersję metanolu powyżej 99 mol-%, dzięki czemu odzysk metanolu z produktu końcowego nie jest konieczny. Rzeczywista wydajność formaldehydu jest w zakresie 88-91 mol-% teoretycznej ilości. Proces można podzielić na cztery operacje jednostkowe:

- parowanie metanolu;
- katalityczna konwersja metanolu do formaldehydu;
- wchłanianie formaldehydu;
- oczyszczanie gazów odlotowych poprzez katalityczne utlenianie.

Odparowania metanolu: Świeże powietrze jest mieszane z recyklowanym gazem z wieży absorpcyjnej i podawane do parownika/podgrzewacza. Czysty metanol jest odparowywany w płomieniach do strumienia gazu, najczęściej z wykorzystaniem ciepła wytworzonego w procesie.

Stosunek metanolu do powietrza jest kontrolowany w celu utrzymania bezpiecznego i dokładnego podawania pożądanej atmosfery utleniania. Możliwa jest wysoka zawartość metanolu, ponieważ gaz recyrkulacyjny ma wysoką zawartość azotu, co zapewnia atmosferę o stężeniu tlenu poniżej dolnej granicy wybuchowości (w przeciwieństwie do procesu srebrnego, który jest prowadzony powyżej górnej granicy wybuchowości).

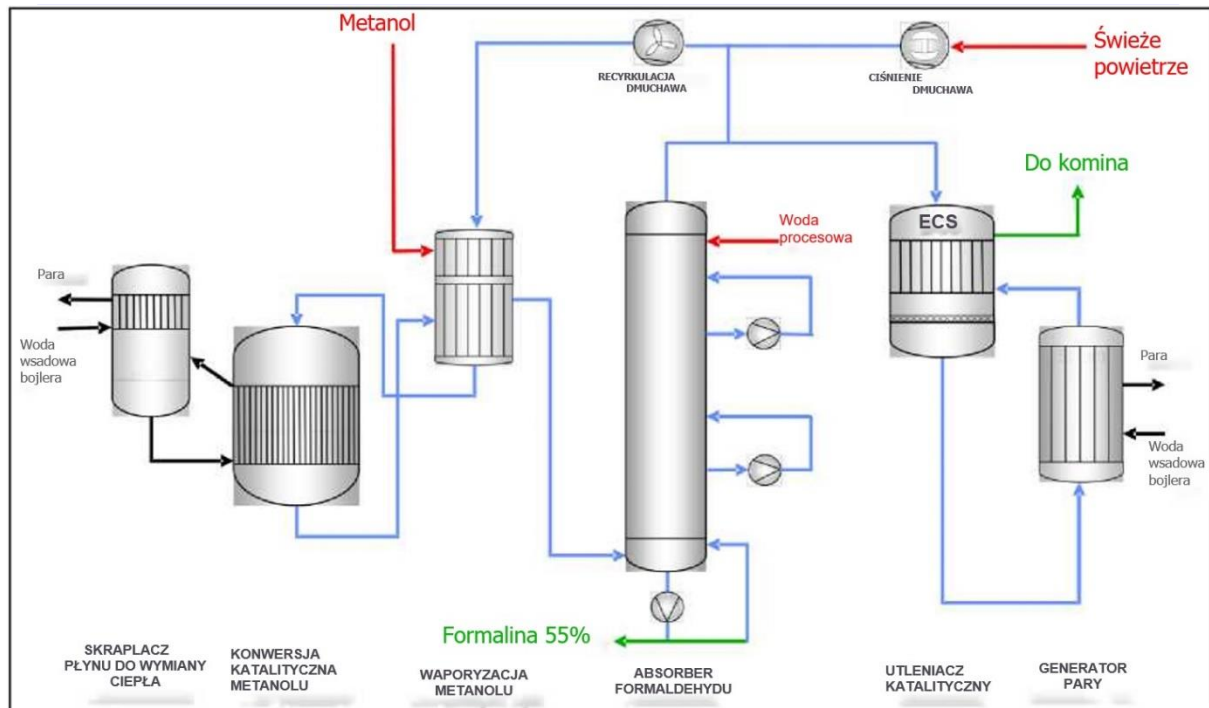
Katalityczna konwersja metanolu do formaldehydu: Utlenianie metanolu jest reakcją egzotermiczną, która odbywa się na stałym katalizatorze tlenkowym pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 270-430 °C. Katalizator jest mieszaniną molibdenianu żelaza i tritlenku molibdenu, ale wydajność może być zwiększona przez małe ilości innych tlenków metali. Promotory tlenku chromu nie są już stosowane w Europie do wzmacniania katalizatorów ze względu na ich rakotwórczy charakter. Katalizator jest jednocześnie regenerowany z tlenem atmosferycznym i ma typową żywotność od 5 do 30 miesięcy. Mieszanina gazów wprowadzana do rurek reaktora jest wstępnie podgrzewana za pomocą płynu do przenoszenia ciepła (gorący olej).

Gdy gaz dociera do katalizatora, rozpoczyna się reakcja i uwalnia się ciepło. Produktami ubocznymi reakcji są bardzo małe ilości eteru dimetylu, tlenku węgla i kwasu mrówkowego. Aby zapewnić dobre przenoszenie ciepła, górna część (a czasami także dolna część) rur jest obciążona pierścieniami obojętnymi. Gorący olej wypełnia powłokę reaktora i usuwa ciepło reakcji, które jest wykorzystywane do wytwarzania pary wodnej w kondensatorze cieczy przenoszącej ciepło. Przed wejściem gazu reakcyjnego do wieży absorpcyjnej następuje wymiana ciepła w celu obniżenia temperatury gazu wlotowego do absorbera i zwiększenia temperatury wlotowej reaktora. Aby zminimalizować powstawanie produktów ubocznych, konieczne jest zatem dobre przekazywanie ciepła po stronie wtórnej reaktora oraz minimalizacja czasu przebywania w reaktorze.

Wchłanianie formaldehydu: Schłodzony gaz reakcyjny trafia na dno wieży absorpcyjnej, która składa się z kilku różnych sekcji, aby uzyskać maksymalną wydajność absorpcji. Woda technologiczna jest doprowadzana do górnej części absorbera i przepływa przeciwnie do przepływu gazu w tempie zależnym od pożądanego stężenia formaldehydu w produkcie końcowym. Ciepło absorpcji jest usuwane zarówno przez chłodzenie wewnętrzne jak i zewnętrzne. Część ciepła jest wykorzystywana w procesie, aby zoptymalizować wykorzystanie energii w zakładzie. W zależności od zastosowania produkowane są roztwory formaldehydowe o stężeniu 37-60 % wag. Ponieważ konwersja metanolu jest bardzo wydajna, poziom metanolu w produkcie z formaldehydem może wynosić zaledwie 0,2-0,3 % wag.

Gaz z pochłaniacza zawiera śladowe ilości nieprzereagowanego metanolu, tlenku węgla, eteru dimetylowego i formaldehydu. Część strumienia gazów odlotowych jest poddawana recyklingowi do procesu, a pozostała część jest wysyłana do utleniacza katalitycznego.

Katalityczne utlenianie emisji: Spaliny z absorbera nie są bezpośrednio palne, ponieważ proces tlenkowy jest reakcją pełnego utlenienia, a gazy odlotowe mają niskie stężenie substancji organicznych. Spaliny są zatem utleniane na złożu katalitycznym katalizatora z metali szlachetnych. Reakcja egzotermiczna może wytwarzać parę wodną w zintegrowanej wytwornicy pary, a także podgrzewać pochłaniacz poza gazem. Rentowność produkcji pary jest sprawdzana indywidualnie dla każdego przypadku. Proces katalizatora tlenku metalu można podsumować w następujący sposób.



Rycina 6.2: Schemat przebiegu procesu produkcji formaldehydu z wykorzystaniem procesu tlenku metalu

6.2.4 Inne niż normalne warunki eksploatacji

6.2.4.1 Uruchamianie i wyłączanie

Poniższe operacje odbiegają od stabilnych i normalnych procedur operacyjnych:

Uruchamianie: W przypadku procesu srebra wypełnienie instalacji może spowodować uwolnienie niektórych wypartych gazów, jeśli gazów odlotowych nie można spalić w systemie oczyszczania gazów odlotowych, a emisji VOC można oczekiwać podczas rozruchu przed spalaniem gazów odlotowych zaczyna się gaz. Spalanie rozpoczyna się, gdy zawartość tlenu w spalinach po rozruchu jest mniejsza niż 3%. Emisja formaldehydu występuje również podczas rozruchu zakładu. Procedury uruchamiania różnią się w zależności od instalacji, ale gazy reakcyjne są kierowane do kolumny absorpcyjnej.

Proces tlenkowy działa poniżej granicy wybuchowości metanolu z nadmiarem powietrza, co powoduje, że podczas rozruchu reaktora panują stabilne warunki, a więc nie jest wymagane odpowietrzanie i nie ma przerywanej emisji gazów rozruchowych. Prędkość zasilania reaktora zmienia się w miarę postępu rozruchu. Początkowo reaktor produkuje głównie CO i parę wodną, ale wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się wydajność formaldehydu, co zwiększa ilość formaldehydu w procesie off-gazowym [85, Rentz i wsp. 1999].

Wyłączanie: Oba procesy mogą być dopuszczone do odprowadzania gazu odlotowego do atmosfery podczas zamykania na krótki czas jako wymóg bezpieczeństwa w przypadku, gdy nie jest możliwe oczyszczanie gazu odlotowego. Po zamknięciu zakładu trzeba będzie usunąć jego zapasy, a w celu wyeliminowania substancji niebezpiecznych może zostać zastosowany proces oczyszczania.

6.2.4.2 Związane z procesem inne niż normalne warunki pracy

Przegrzanie podczas reakcji (proces tlenku metalu): Jeśli problemy z usunięciem ciepła reakcji spowodują zbyt duży wzrost temperatury, zwiększy się ilość metanolu, który jest przetwarzany na CO itp. System kontroli procesu może stale monitorować temperaturę i w razie problemu dokonać odpowiedniej interwencji, w tym ewentualnie wyłączyć proces.

Przegrzanie podczas wchłaniania (oba procesy): Ciepło jest generowane podczas etapu absorpcji. W związku z tym, jeśli istnieje problem z usuwaniem tego ciepła, wydajność procesu absorpcji może się zmniejszyć z powodu wzrostu temperatury. Oczekuje się zatem, że system sterowania zakładem będzie stale monitorował temperaturę i dokonywał odpowiedniej interwencji w przypadku wystąpienia problemu, w tym ewentualnie wyłączał proces.

Uszkodzenie absorbera (oba procesy): Wszelkie problemy z dostawą wody do kolumn absorpcyjnych mogą prowadzić do zmniejszenia wydajności absorpcji. W związku z tym oczekuje się, że system kontroli zakładu będzie stale monitorował tempo doprowadzania wody i dokonywał odpowiedniej interwencji w przypadku wystąpienia problemu, w tym ewentualnie korzystał z oddzielnego źródła zasilania, np. w zbiorniku wysypowym.

Inne: W przypadku gdy spalanie może nie być możliwe, inne niż normalne warunki eksploatacji są związane z procesem: zatrucie katalizatorem, nieprawidłowe działanie lub konserwacja układu oczyszczania gazów odlotowych (np. utleniacz termiczny, utleniacz katalityczny, instalacja spalania, kocioł konwencjonalny) oraz przebiegi testowe (np. pierwsze uruchomienie, testy nowych optymalizacji procesów lub katalizatorów).

6.2.5 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska

Systemy, które prowadzą operacje ważne dla ochrony środowiska, to te, które kontrolują warunki pracy reaktora, absorpcję formaldehydu oraz spalanie/utlenianie strumienia gazów odlotowych.

6.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Dane dotyczące poziomów emisji i konsumpcji oraz inne informacje kontekstowe związane z wynikami zebrano za pomocą kwestionariusza w 2013 r. W 2014 r., na wniosek EIPPCB, przedstawiciele branży i państw członkowskich w technicznej grupie roboczej dostarczyli dodatkowe informacje. Członkowie technicznej grupy roboczej przedstawili również pewne dodatkowe informacje w swoich uwagach dotyczących DI. W dalszej części tekstu wszystkie te informacje określane są jako „gromadzenie danych”.

6.3.1 Emisje do powietrza

6.3.1.1 Emisje z procesu srebra

Podstawowym źródłem emisji do powietrza z procesów formaldehydowych jest gaz technologiczny z absorbera. Proces srebra działa powyżej górnej granicy wybuchowości, co wymaga zredukowanego przepływu objętościowego i zredukowanego natężenia emisji oraz tego, że proces działa bez udziału tlenu w absorberze. Podstawowym źródłem emisji procesu formaldehydowego jest gaz z reakcji. Kolejnym możliwym źródłem emisji formaldehydu jest frakcjoner produktu/kolumna destylacyjna (jeśli jest stosowana), ale większość producentów podaje gazy frakcjonerskie do absorbera przed odpowietrzeniem. Niektóre gazy procesowe opuszczające końcowy etap procesu absorpcji formaldehydu, zarówno w wysokometanolowych, jak i częściowo metanolowych ścieżkach przetwarzania, mogą zostać poddane recyklingowi do początkowego etapu parowania wsadu.

Skład gazu procesowego składa się zasadniczo z azotu z powietrza wraz z pewnymi produktami ubocznymi reakcji, wodorem, tlenkiem węgla i dwutlenkiem węgla; z niewielkimi śladami metanolu, mrówczanu metylu i dimetoksymetanu.

Całkowite obciążenie VOC jest niskie. Poniżej przedstawiono dane dotyczące składu z BREF LVOC z 2003 r. (obecnie zmienione uwagami technicznej grupy roboczej).

Tabela 6.3: Skład gazu procesowego z przetwarzania srebra

Objętość gazu (Nm ³ /t produktu*)	1 500–1 700	
Azot i argon (% obj./obj.)	65–75	
Wodór (% obj./obj.)	18–27	
Dwutlenek węgla (% obj./obj.)	4	
Formaldehyd	0,04–1,6 kg/t produktu*	25-1 000 mg/Nm ³
Metanol	0,5–8 kg/t produktu*	300-5 000 mg/Nm ³
Tlenek węgla	1–14 kg/t produktu*	600-9 000 mg/Nm ³
* Produkt zawiera 100 % formaldehydu. Źródło: Tabela 10.4 z dokumentu BREF LVOC z 2003 r. [190, COM 2003] obecnie zmienione przez uwagi przemysłu.		

Zakresy stężeń formaldehydu, metanolu i CO opierają się na nominalnym przepływie gazu wynoszącym 1 600 Nm³/t. Dane obejmują zarówno procesy pełnego, jak i częściowego utleniania.

Zgodnie z zebranymi danymi, zawartość wodoru wynosi od 18 % do 27 % objętościowo.

Gaz technologiczny spala się bez dodatkowego paliwa w temperaturze od ok. 900 °C do 950 °C. Spalanie to zmniejsza również końcową emisję VOC. Istnieje szereg opcji spalania gazu odlotowego, w tym:

- dedykowany kocioł grzewczy na odpady do odzyskiwania pary;
- konwencjonalny kocioł parowy;
- silniki gazowe do bezpośredniego wytwarzania energii elektrycznej.

Dane dotyczące emisji ze zbioru danych do okresowego monitoringu pięciu zakładów przetwórstwa srebra wykorzystujących utleniacz termiczny z kotłem na ciepło odpadowe przedstawiono w poniższej tabeli.

Tabela 6.4: Emisje do powietrza z przetwarzania srebra (utleniacz termiczny)

Odniesienie do zakładu	Stężenie (mg/Nm ³)				
	Zawartość tlenu (% O ₂)	Formaldehyd	CO	NO _x	Całkowite LZO
FA025	3	0,1	12	6	0,9
FA054	2,6	2,28–4	78,5	< 2	< 2
FA059	3	NI	3,9	65,7	NI
FA002	3,5	0,06	0,4–2,2	3,7–18	0,8–2,6
FA032, FA064, FA068	3	0,3–4	4–80	18–55	10–30

Uwaga: NI - nie podano informacji.

Dane z jednej instalacji wykorzystującej konwencjonalny kocioł parowy i silniki gazowe (do wytwarzania energii elektrycznej) przedstawia poniższa tabela.

Tabela 6.5: Emisje do powietrza z przetwarzania srebra (kotły i silniki gazowe)

Odniesienie do zakładu	Stężenie (mg/Nm ³)			
	Formaldehyd	CO	NO _x	Całkowite LZO
FA050 - Kocioł (1)	NI	27–93	< 2–45	< 1 (2)
FA050 - Silniki gazowe (3)	NI	13–16	5	20–23 (1)

(1) Warunki referencyjne wynoszą 3 % O₂.
 (2) Podana Rycina to TOC.
 (3) Warunki referencyjne wynoszą 5 % O₂.
 Uwaga: NO_x wynika z procesu spalania. CO jest obecny w wyniku niepełnego utlenienia i spalania.
 NI - nie podano informacji.

Gaz ubogi z zakładu FA050 (w tabeli 6.5) ma wartość opałową wynoszącą w przybliżeniu 2 000 kJ/m³. Około dwóch trzecich produkowanego gazu chudego jest wykorzystywane do produkcji energii elektrycznej w silnikach gazowych. Reszta jest wykorzystywana do produkcji pary w czterech kotłach parowych.

Silniki gazowe wytwarzają energię elektryczną (2 450 kW przy sprawności elektrycznej wynoszącej 34 %). Spaliny z tych silników gazowych są doprowadzane do katalizatorów w celu utlenienia CO z gazów spalinowych. Kotły parowe wykorzystują ciepło odpadowe spalin silników gazowych do wytworzenia 1 300 kg/h pary przy 10 barach (855 kW). Dalsza energia jest odzyskiwana poprzez wstępne podgrzanie wody zasilającej kocioł z wodą chłodzącą silników gazowych (12 000 kg/h), $\Delta T = 60$ °C, 835 kW). Pozostała energia jest tracona przez chłodnicę mieszanki, chłodnicę oleju i wody oraz przez promieniowanie silników. Ogólne wykorzystanie energii wynosi 52–57 %, a wykorzystanie ciepła 22–28 %. Ze względu na niskie temperatury spalania, powstawanie NO_x jest niskie. Ilość CO i niespalonego H₂ w spalinach zmniejsza się dzięki zastosowaniu katalizatorów. Pozostała część chudego gazu jest wykorzystywana do produkcji pary w kotłach płomienicoworurowych [86, UBA-Austria 1999].

6.3.1.2 Emisje z procesu tlenku metalu

Podstawowym źródłem emisji procesu formaldehydowego jest gaz technologiczny z absorbera. Na skład emisji i natężenie przepływu ma wpływ procentowy udział odzyskanego gazu absorpcyjnego w procesie technologicznym.

W przeciwieństwie do procesu srebrnego, gazy pochodzące z procesu katalitycznego z tlenkiem metalu zawierają niewiele H_2 lub nie zawierają go wcale, a poziomy substancji palnych, takich jak CO, formaldehyd, metanol i eter dimetylowy, powinny być niskie w normalnych warunkach eksploatacji. Utlenianie termiczne procesu poza gazem wymagałoby zastosowania paliw pomocniczych, dlatego też można by zastosować alternatywne strategie (takie jak utlenianie katalityczne). Pewna ilość eteru dimetylowego może powstawać jako produkt uboczny reakcji, chociaż w normalnych warunkach pracy powinna być obecna tylko w małych ilościach.

Recykling części gazu upustowego o niskiej zawartości tlenu umożliwia zmniejszenie stężenia tlenu w mieszaninie zasilającej reaktor, dzięki czemu stężenie metanolu może być zwiększone i nadal znajdować się poniżej granicy wybuchowości. Zmniejsza to objętość gazów reakcyjnych, a tym samym zmniejsza szybkość emisji formaldehydu z absorbera [85, Rentz i wsp. 1999].

Podczas rewizji BREF nie przedstawiono żadnych danych na temat składu gazu procesowego. Dane dotyczące składu dokumentu BREF LVOC z 2003 r. (obecnie zmienione uwagami technicznej grupy roboczej) przedstawiono poniżej.

Tabela 6.6: Skład gazu procesowego z procesu tlenku metalu

Objętość gazu (Nm ³ /t produktu*)	2 300–2 400
Azot i argon (% obj./obj.)	91–93
Tlen (% obj./obj.)	5–7
Dwutlenek węgla (% obj./obj.)	4
Formaldehyd (mg/Nm ³)	150–700 (~ 9 % Całkowite LZO)
Metanol (mg/Nm ³)	500–2 000 (~18 % Całkowite LZO)
Eter dimetylowy (mg/Nm ³)	6–10 000 (~73 % Całkowite LZO)
* Produkt zawiera 100 % formaldehydu. Źródło: Tabela 10.4. z dokument BREF LVOC z 2003 r. [190, COM 2003] zmienionego przez uwagi przemysłu.	

Dane dotyczące emisji z gromadzenia danych z siedmiu zakładów produkujących tlenki metali przy użyciu utleniacza katalitycznego przedstawiono w poniższej tabeli.

Tabela 6.7: Emisje do powietrza z procesu tlenku metalu (utleniacz katalityczny)

Zakład Referencyjny	Stężenie (mg/Nm ³)				
	Tlen treść (% O ₂)	Formaldehyd	CO	NO _x	NMVOC
FA045	3	0,04	90	NI	NI
FA031	NI	0,61	40	NI	NI
FA041	4	5–20	100–250	1–25	80–200
FA010	5	1–5	15–50	NI	5–50
FA006	NI	2–27	NI	NI	NI
FA051	6	0,1–4,7	1–10	< 10	1–15
FA037	5,3	1–10,4	5,2–36,3	NI	5,4–43,5
Uwaga: NO _x powstaje jako efekt techniki redukcyjnej między ośrodkami. CO jest obecny w wyniku niekompletnego utleniania, zarówno jako zanieczyszczenie procesu, jak i efekt techniki ograniczania VOC między ośrodkami.					

6.3.1.3 Monitorowanie emisji

Informacje na temat monitorowania emisji do powietrza zgromadzone w trakcie gromadzenia danych przedstawiono w poniższej tabeli.

Tabela 6.8: Emisje do powietrza - metody monitorowania i częstotliwości

Parametr	Metoda monitorowania	Częstotliwość	Średni okres pobierania próbek
CO	NS-EN 15058 ASTM-D-6522_00	Okresowo (raz w roku) lub w sposób ciągły	3 x 30 minut
Całkowite LZO	VDI 3481 B1.3 EN 12619	Okresowo lub w sposób ciągły	30/60 minut
NMVOC	NIOSH 1610:2003	Okresowo	3 x 20 minut
Metanol	UNI EN 13649:2002 NIOSH 2000:1998	Comiesięcznie lub co dwa miesiące	3 x 20/30 minut
Formaldehyd	NIOSH 3500, metoda USEPA 0011; VDI 3862-6; VDI 3862-2	Comiesięcznie lub co dwa miesiące	3 x 20/30 minut
NO _x	ASTM-D-6522_00	Co roku	1 godzina
SO ₂	ASTM-D-6522_00	Co roku	3 x 30 minut
Pył	UNE-EN13284	Co roku	3 x 30 minut
<i>Źródło:</i> Zbieranie danych			

Większość zakładów zgłasza monitoring Całkowite LZO i tylko niektóre NMVOC. W przypadku braku metanu w gazie odlotowym, Całkowite LZO jest bardziej odpowiednim parametrem do zastosowania. Tylko jeden zakład monitoruje w sposób ciągły. Częstotliwość monitorowania okresowego waha się od miesięcznego do rocznego. Tylko nieliczne obiekty wykorzystujące gazy odlotowe jako paliwo we wspólnych jednostkach spalania (kotłach) zgłaszają monitorowanie parametrów spalania (NO_x, SO₂ i pył). Więcej informacji na temat metod i standardów stosowanych do monitorowania zawartości formaldehydu i Całkowite LZO można znaleźć w ROM. [89, COM 2017].

6.3.1.4 Emisje ulotne i emisje ze składowania

Związki lotne: Procesy srebra i tlenku przebiegają pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego, dlatego też gradient ciśnienia jest niewielki, aby wymusić ucieczkę emisji. Emisje z działań konserwacyjnych są znikome, ponieważ łatwo jest wypłukać pozostałości z urządzeń procesowych (zarówno formaldehyd jak i metanol są rozpuszczalne w wodzie), ale niewielkie emisje występują rzadko w krótkich okresach (np. podczas czyszczenia filtrów). Uwalniane VOC składają się głównie z metanolu i formaldehydu, ale mogą również zawierać pewne ilości eteru dimetylowego (w procesie katalizatora tlenku metalu) i mrówczanu metylu. Kołnierze mogą być znaczącym źródłem strat lotnych, a w celu zminimalizowania strat, w zakładzie europejskim zainstalowano 50-metrową, jednoczęściową (tj. bezkołnierzową) kolumnę absorpcyjną, która ogranicza straty konserwacyjne i lotne. Innym źródłem ulotnych strat mogą być urządzenia nadmiarowe, takie jak membrany bezpieczeństwa i zawory nadmiarowe ciśnieniowe. Urządzenia te wymagają okresowych przeglądów i wymiany.

Emisje VOC do powietrza z magazynowania: Otwory wentylacyjne zawierające VOC mogą wystąpić podczas operacji załadunku i rozładunku lub podczas czyszczenia sprzętu przed operacją konserwacji. Emisje podczas obchodzenia się z metanolem i formaldehydem mogą pojawić się podczas rozłączania połączeń rurowych, gdy połączenia nie są prawidłowo opróżniane przed rozłączeniem.

Typowe emisje do powietrza oraz emisje niezorganizowane podczas składowania i obsługi są podane w Tabeli 6.9 poniżej.

Tabela 6.9: Emisje VOC ze składowania i postępowania z formaldehydem

	Współczynnik emisji z otworów do składowania (g/t produktu)	
	Przed obróbką	Po obróbce
Składowanie - proces srebra	30	3 (z płuczką) 0,6 (z utlenianiem termicznym)
Składowanie - proces tlenkowy	30	3 (z płuczką)
Obsługa - oba procesy	10	0,4 (z odzyskiem oparów)
Źródło: [85, Rentz i wsp. 1999]		

6.3.2 Emisje do wody

W normalnych warunkach pracy, w procesie produkcji srebra i tlenku metali nie powstają żadne znaczące, ciągłe, wodne strumienie odpadów.

Niektóre nieciągłe strumienie ścieków są obecne podczas płukania i czyszczenia. Płukanie urządzeń procesowych, na przykład przed konserwacją, powoduje powstanie słabego strumienia węglowodorów. Liczba operacji czyszczenia jest w dużym stopniu zależna od reżimu konserwacji, a częstotliwość usuwania zanieczyszczeń może wahać się od 10 razy w roku do jednego razu na pięć lat. Ścieki mogą również powstawać w wyniku rozlania, wody z mycia zbiorników i zanieczyszczonego kondensatu (oczyszczanie kotła i przedmuchiwanie wody chłodzącej, które są zanieczyszczone przez zakłócone warunki, takie jak awaria sprzętu). Wiele z tych strumieni może być przerabiane do procesu rozcieńczania produktu formaldehydowego.

Niektóre z tych odzyskanych strumieni mogą zawierać substancje, które mają negatywny wpływ na działanie katalizatora i dlatego nie nadają się do recyklingu w parowniku, chyba że substancje te zostaną oczyszczone ze strumieni przed ponownym przetworzeniem. Zgodnie z zebranymi danymi, oczyszczenia te z wód procesowych zawracanych z powrotem do parowników wynoszą średnio od 0,4 m³/h do 10 m³/h przy maksymalnym wzroście ilości do 30 m³/h, w zależności od charakterystyki przepływu strumieni procesowych.

Innymi okazjonalnymi strumieniami ścieków są ścieki z regeneracji żywic jonowymiennych, które zgodnie z gromadzeniem danych wynoszą średnio od 0,2 m³/h do 1,2 m³/h przy maksymalnych ilościach dochodzących do 30 m³/h. Wody te zawierają niewielkie ilości formaldehydu wraz z mrówczanem i wodorotlenkiem sodu.

W niektórych przypadkach strumieni wody o wysokiej zawartości formaldehydu konieczne może być zastosowanie wstępnej obróbki tych składników na miejscu u źródła, przed skierowaniem ich do obróbki biologicznej, ze względu na wysoki efekt zahamowania procesu biodegradacji formaliny. Jednak w większości przypadków strumienie ścieków wodnych są oczyszczane w instalacjach centralnych razem z innymi strumieniami.

Bezpośredni zrzut do wód powierzchniowych jest normalnym zjawiskiem w przypadku niezanieczyszczonych ścieków z wieży chłodniczej, cieczy odpływowej z kotła i niezanieczyszczonych wód opadowych, ponieważ zmniejsza to obciążenie hydrauliczne oczyszczalni [93, InfoMil 2000].

6.3.3 Zużycie surowców

Chociaż reakcja odwodornienia, która znajduje się w sercu procesu katalizatora srebra, ma charakter endotermiczny (patrz: sekcja 6.2.2 równanie 1), może ona przebiegać z powodu egzotermicznego utleniania części wodoru, który jest wytwarzany w wyniku reakcji odwodornienia (sekcja 6.2.2 równanie 2). Nie powoduje to marnotrawienia żadnego z surowców metanolowych. Mogą jednak wystąpić inne reakcje utleniania, zwłaszcza metanolu i formaldehydu, które powodują dodatkowe bezpośrednie lub pośrednie zużycie metanolu.

W procesie tlenku metali, konwersja metanolu do formaldehydu jest egzotermiczna w sensie ogólnym. Jednak część wytwarzanego formaldehydu można również dalej utleniać.

Ciepło to jest uzyskiwane kosztem pośredniego wzrostu określonego zużycia metanolu (patrz sekcja 6.3.4).

Kwestia konkretnego zużycia metanolu jest zatem ściśle związana ze zużyciem energii netto/eksportem tego procesu. Wynika to z faktu, że głównym czynnikiem wpływającym na proporcję metanolu, który jest przetwarzany na formaldehyd, jest na ogół stopień nadmiernego utlenienia metanolu.

W procesie srebra zazwyczaj zużywa się więcej metanolu niż w procesie tlenkowym. Ekonomiczne znaczenie tej różnicy zależy będzie od ceny metanolu i jest częściowo równoważone wyższym tempem produkcji pary (patrz tabela 6.10).

Inną ważną kwestią zasilania metanolem jest jego czystość. Zgodnie ze zgromadzonymi danymi operatorzy informują, że mogą stosować metanol o czystości 97- 99,9 % obj., niemniej jednak preferowane jest stężenie o czystości wyższej niż 99 % obj.

6.3.4 Zużycie i produkcja energii

Wszystkie szlaki produkcyjne formaldehydu są netto wytwarzaniem pary wodnej w wyniku reakcji egzotermicznej lub spalania kalorycznego gazu odpadowego. Istnieje silny związek między zużyciem metanolu a szybkością produkcji pary wodnej. Nadmierne utlenianie metanolu (lub formaldehydu) powoduje powstanie tlenku węgla i dwutlenku węgla, a reakcje te są znacznie bardziej egzotermiczne niż reakcja wytwarzająca formaldehyd. Dlatego, kiedy więcej metanolu jest spalane do tlenku węgla i/lub dwutlenku węgla, powstaje więcej ciepła i więcej pary wodnej, ale wydajność metanolu jest niższa. Ponadto w częściowej konwersji metanolu należy zastosować kolumnę destylacji metanolu, co oznacza wykorzystanie większej ilości pary wodnej i wody chłodzącej. Związek ten został przedstawiony w tabeli 6.10 w odniesieniu do produkcji jednej tony 100 % formaldehydu różnymi drogami.

Tabela 6.10: Zależność między wydajnością, eksportem pary i zużyciem energii elektrycznej

	Proces srebra - Wysoka konwersja metanolu	Proces srebra - Częściowa konwersja metanolu	Proces tlenkowy
Konwersja metanolu do formaldehydu (%)	87–90	87–90	91–94
Zużycie metanolu (kg/t 100 % formaldehydu)	1 185–1 226	1 185–1 226	1 135–1 151
Eksport netto pary wodnej (t/t z 100 % formaldehydu)	2,6 (1) [0,4–1,2 t/t (2)]	0,4–1,2	2,0
Zużycie energii elektrycznej (łącznie ze spalaniem poza gazem) (kWh/t z 100 % formaldehydu)	50–100	50–100	80–190
(1) Około 45% tej liczby wynika ze spalania gazów odlotowych. (2) Bez spalania gazów odlotowych. Źródło: Tabela 10.3 z dokumentu BREF LVOC z 2003 r. [190, COM 2003] zmieniona przez uwagi przemysłu.			

Ważnym źródłem energii w procesie srebra jest spalanie gazu odlotowego bogatego w wodór, albo w silnikach gazowych wytwarzających energię elektryczną (patrz sekcja 6.3.1.1, przykładowa instalacja FA050), albo w konwencjonalnych kotłach wytwarzających parę wodną, co prowadzi do całkowitej energii wykorzystanie 52–57% i wykorzystanie ciepła 22–28%.

Ważną poprawę efektywności energetycznej w procesie tlenku metalu uzyskuje się poprzez recykulację gazów odlotowych z absorbera do parownika oraz zwiększenie ciśnienia powietrza wejściowego za pomocą turbosprężarki.

Pod względem zużycia energii proces srebra ma umiarkowane zużycie energii elektrycznej, ponieważ proces ten przebiega blisko ciśnienia atmosferycznego, a mniejsze objętości gazu umożliwiają stosowanie mniejszych dmuchaw. Zużycie energii elektrycznej w procesie tlenkowym jest większe, ponieważ w metanolu gaz procesowy jest ubogi, a zawartość powietrza w gazie cyrkulującym jest większa (nadmiar powietrza), co powoduje zwiększenie ilości gazu. Ponadto, sprężanie powietrza i turbosprężarka zużywają dodatkową energię elektryczną.

6.3.5 Współprodukty, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów

Prawie wszystkie zużyte katalizatory z reaktorów i utlenianie gazów odlotowych mogą być regenerowane i w rezultacie istnieje minimalna ilość odpadów katalizatorów do przetwarzania. Dezaktywowany katalizator z formaldehydem jest zazwyczaj wysyłany do rekuperatora w celu odzyskania cennych metali - albo poprzez recykling w procesie metalurgicznym, albo poprzez regenerację elektrolityczną w celu wytworzenia nowego katalizatora. Ponad 99 % srebra jest zazwyczaj odzyskiwane z zużytego katalizatora srebra. Żelazo i molibden mogą być również odzyskiwane z zużytego katalizatora tlenkowego. Po odzyskaniu metalu, obojętny nośnik katalizatora wymaga przetwarzania przez odzyskiwacza.

Zgodnie z informacjami podanymi w zbiorze danych, częstotliwość wymiany zużytego katalizatora w procesie tlenku metalu waha się od raz na sześć miesięcy do raz na dwa lata, natomiast częstotliwość jego wymiany w procesie srebra waha się od raz na cztery miesiące do raz na rok. Stwierdzono, że średnia ilość zużytego katalizatora z procesu tlenku metalu mieści się w zakresie od 0,02 kg do 0,15 kg na tonę 100 % formaldehydu.

Niewielkie nagromadzenie stałego paraformaldehydu może wystąpić (głównie w zimnych miejscach w urządzeniach i rurach) i jest usuwane podczas czynności konserwacyjnych. Paraformaldehyd jest produktem polimeryzacji formaldehydu o typowym stopniu polimeryzacji 8-100 jednostek. Filtry mogą być również stosowane w oczyszczaniu produktów z formaldehydem, które gromadzą paraformaldehyd. Zgodnie ze zbiorem danych paraformaldehyd jest wytwarzany średnio w zakresie od 0,01 kg do 0,13 kg na tonę 100% formaldehydu. Niektóre zakłady prowadzą również zintegrowany proces produkcji paraformaldehydu jako część zakładu produkcji formaldehydu.

W procesie tlenkowym płyn do przenoszenia ciepła jest okresowo sprawdzany i w rzadkich przypadkach zmieniany. Zużyty płyn jest najczęściej wysyłany do odzysku (do recyklingu) lub do spalarni.

Odpady wytwarzane w holenderskich i niemieckich zakładach produkujących formaldehyd podano w tabeli 6.11.

Tabela 6.11: Odpady wytwarzane w holenderskich i niemieckich zakładach formaldehydu

Źródło	Cel	Wytworzone odpady (kg/tonę produktu*)	
		Holandia	Niemcy
Katalizator reaktora (srebrny)	Recykling	0,04-0,1	
Katalizator reaktora (tlenek Fe/Mo na nośniku)	Recykling	0,06	0,01
Katalizator z gazu odlotowego utleniacz (Pt na nośniku)	Recykling	0,002 (1)	
Utylizacja oleju/filtrów		0,06	0,51
Osady komunalne, ściekowe	Utylizacja	NI	
(1) CEFIC daje wartość 0,015 kg/t produktu, przy czym zużyty platynowy katalizator jest poddawany recyklingowi. * Produkt zawiera 100 % formaldehydu. Uwaga: NI - nie podano informacji. Źródło: Tabela 10.10 BREF LVOC 2003 [190, COM 2003] zmieniona uwagami przemysłu			

W trakcie gromadzenia danych jeden z zakładów podał, że zużyte żywice jonowymienne są generowane w tempie 0,03-0,06 kg/t 100 % formaldehydu.

6.4 Techniki do rozważenia przy ustalaniu BAT

W niniejszej sekcji opisano techniki (lub ich kombinacje) oraz związane z nimi monitoring, uznane za mogące potencjalnie osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w działalności objętej zakresem niniejszego rozdziału. Opisane techniki będą obejmowały zarówno stosowane technologie, jak i sposób projektowania, budowy, konserwacji, eksploatacji i likwidacji instalacji.

Obejmuje on techniki zintegrowane z procesem i środki stosowane na końcu procesu. Rozważa się również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie nimi, w tym minimalizację odpadów i procedury recyklingu, jak również techniki ograniczające zużycie surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisane techniki obejmują również środki stosowane w celu zapobiegania wypadkom i incydentom lub ograniczania ich skutków dla środowiska, jak również środki zaradcze na miejscu zdarzenia. Obejmują one również środki podejmowane w celu zapobiegania emisjom lub ograniczania ich w innych niż normalne warunki eksploatacji (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji). W stosownych przypadkach stosuje się odsyłacze do innych rozdziałów, aby uniknąć powtórzeń.

W załączniku III do dyrektywy wymieniono szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje zawarte w niniejszym rozdziale będą dotyczyły tych kwestii. W miarę możliwości standardowa struktura w tabeli 2.6 jest wykorzystywana do przedstawienia w zarysie informacji dotyczących każdej techniki, aby umożliwić porównanie technik i ocenę w odniesieniu do definicji BAT w dyrektywie.

Niniejszy rozdział nie musi zawierać wyczerpującej listy technik, które mogłyby być stosowane. Mogą istnieć lub mogą zostać opracowane inne techniki, które można uwzględnić przy ustalaniu BAT dla danej instalacji.

6.4.1 Techniki redukcji emisji do powietrza

Skład i ładunek zanieczyszczeń w gazie odlotowym będzie zależał od warunków reakcji oraz projektu i działania absorberów, które są wykorzystywane w procesie produkcyjnym do odzyskiwania produktu. Odpowiednia kombinacja absorberów przyniesie podwójną korzyść w postaci maksymalizacji odzysku formaldehydu i ewentualnie metanolu oraz zmniejszenia ładunku zanieczyszczeń do ostatecznej redukcji emisji - absorbery są zatem przynajmniej częścią procesu produkcji formaldehydu, a nie techniką redukcji emisji na końcu procesu.

Po wchłonięciu formaldehydu z gazu reakcyjnego pozostają mokre resztki gazu. Ten powstały strumień zawiera niewielkie ilości lotnych związków organicznych (metanol, formaldehyd). Inne składniki to zazwyczaj tlenek węgla, dwutlenek węgla, azot i inne:

- tlenu i eteru dimetylowego w przypadku procesu tlenku metalu; oraz
- wodór w przypadku procesu srebrnego.

Ponieważ strumień ten jest głównym indywidualnym źródłem emisji do powietrza, niezależnie od wybranego urządzenia redukującego emisje jest zwykle dzielony z pozostałymi odpowietrnikami z procesu. Zgodnie z zebranymi danymi, wszystkie zakłady produkujące formaldehyd stosują obróbkę głównego strumienia gazów odlotowych z kolumny absorpcyjnej. W niektórych zakładach przetwarzanie to jest współdzielone z innymi strumieniami odpadów na miejscu, pochodzącymi z innych procesów produkcyjnych lub z mniejszymi strumieniami z innych źródeł (np. składowanie).

Spalanie gazów odlotowych ma na celu zmniejszenie emisji do powietrza i odzyskanie energii, ale rodzaj spalania zależy od jego wartości opałowej.

6.4.1.1 Ograniczenie emisji VOC i formaldehydu

6.4.1.1.1 Utleniacz termiczny z jednostką odzysku energii lub spalania

Opis

Gazy odlotowe zawierające VOC i formaldehyd o wysokiej wartości opałowej są spalane w utleniaczach termicznych lub urządzeniach do spalania (silniki gazowe, kotły). VOC i formaldehyd są utleniane/spalane, a ciepło jest odzyskiwane jako para wodna lub do produkcji energii elektrycznej. Bardziej szczegółowy opis utleniaczy termicznych znajduje się w sekcji 3.5.1.2.5 dokumentu BREF CWW, a bardziej szczegółowy opis jednostek spalania znajduje się w sekcjach 2.3.2 (Silniki spalinowe) i 2.4 (Procesy parowe) dokumentu LCP BREF.

Opis techniczny

W procesie srebra gaz odlotowy ma wysoką wartość opałową (zazwyczaj 2 200 kJ/Nm³ lub 4 700 MJ/t 100 % formaldehydu), ponieważ zawiera nadmiar wodoru. Wynika to z faktu, że proces srebra działa w warunkach deficytu powietrza, co prowadzi do powstania wolnego wodoru powstałego w wyniku reakcji odwodornienia metanolu. W związku z tym gaz odlotowy jest podatny na spalanie. Spalanie może odbywać się w dedykowanym utleniaczu termicznym z wytwarzaniem pary lub w centralnej kotłowni. Utlenianie termiczne ma sprawność szacowaną na 99,8 % [93, InfoMil 2000].

Biorąc pod uwagę potencjalnie wysoką zawartość wodoru (a zatem prawdopodobną wysoką wartość opałową) w strumieniu oczyszczania gazu procesowego, mógłby on być alternatywnie spalany korzystnie sam lub wraz z komercyjnymi i/lub innymi niekomercyjnymi paliwami w silnikach gazowych lub kotłach konwencjonalnych w celu odzyskania energii. Chociaż zawartość wodoru jest przydatna do wytwarzania pary na miejscu, może być zbyt niska, aby można ją było odzyskać jako gazowy wodór do celów komercyjnych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji VOC do powietrza.
- Niższe zużycie energii do produkcji pary do produkcji formaldehydu lub do innych jednostek/procesów na miejscu.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dane dotyczące emisji podano w Tabelach 6.4 i 6.5.

Efekty między ośrodkami

Emisja NO_x i dodatkowe emisje CO₂.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie w zakładach stosujących proces srebra. W przypadku istniejących zakładów, zmiany w procesie będą ograniczone do głównych modernizacji zakładów i będą uzależnione od zapotrzebowania na parę wodną.

Aspekty ekonomiczne

Znaczące korzyści z wytwarzania pary i ewentualnie energii elektrycznej.

Siły napędowe do wdrożenia

- Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.
- Bilans energetyczny/efektywność zakładu.

Przykładowe zakłady

- Utleniacz termiczny z odzyskiem energii: Dynea, Lilleström (NO); Bordsochem, Kazincbarcika (HU); Covestro (Bayer MaterialScience), Uerdingen-Krefeld (DE); Ercros, Almussafes (ES), Ercros, Tortosa, (ES)
- Jednostki spalania: Metadynea, Krems (AT).

Literatura źródłowa

[93, InfoMil 2000].

6.4.1.1.2 Utleniacz katalityczny z odzyskiem energii**Opis**

Gazy odlotowe, zawierające lotne związki organiczne i formaldehyd, są utleniane przez katalizator, a ciepło jest odzyskiwane w postaci pary. Bardziej szczegółowy opis utleniaczy katalitycznych znajduje się w sekcji 3.5.1.2.5 w BREF CWW.

Opis techniczny

W **procesie tlenku metalu**, gaz ziemny ma niską wartość opałową (zwykle 500 kJ/Nm³ lub 1 100 MJ/t 100 % formaldehydu). Gaz odlotowy z procesu tlenkowego może być spalany w istniejącej centralnej kotłowni, ale ma to tendencję do zmniejszania zdolności produkcyjnej pary. Bardziej wydajne spalanie jest zapewnione przez katalityczne utlenianie. Katalityczne utleniacze mają typową temperaturę roboczą 450-500 °C i sprawność przemiany w dwutlenek węgla i wodę 99,7-99,8 %. Typowe katalizatory drutowe Pd/Pt na nośniku Al₂O₃ mają żywotność od czterech do sześciu lat.

Stosowany w procesie tlenkowym płyn do przenoszenia ciepła ma ciśnienie pary i będzie powodował straty w oddychaniu. Gazy odlotowe z obiegu cieczy do przenoszenia ciepła w procesie tlenku metalu są utleniane w utleniaczu katalitycznym.

Produkcja pary z utleniaczy katalitycznych jest niewielka, a możliwość podnoszenia w ten sposób pary zależy od lokalnych warunków. Jednakże szacuje się, że jednostka katalityczna może produkować 5 000 ton pary rocznie.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji VOC do powietrza.
- Niższe zużycie energii do produkcji pary do produkcji formaldehydu lub do innych jednostek/procesów na miejscu.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dane dotyczące emisji podano w Tabeli 6.7.

Efekty między ośrodkami

Odpady z zużytego katalizatora.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie w instalacjach z procesem tlenku metalu. Zdolność do odzyskiwania energii może być ograniczona w małych, samodzielnych zakładach.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

- Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.
- Bilans energetyczny/efektywność zakładu.

Przykładowe zakłady

DuPont, Dordrecht (NL); Momentive, Rotterdam (NL); Alder, Triest (IT); Akzo Nobel, Kristinehamn (SE); Celanese/Hostaform, Frankfurt (DE); Fantoni, Osoppo (IT).

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

6.4.1.2 Ograniczenie emisji ulotnych

Ze względów zdrowia w miejscu pracy podjęto szeroko zakrojone działania w zakładach formaldehydu, aby zapobiec uwalnianiu VOC (w tym ulotnym). Wycieki formaldehydu mogą być wykrywane bez zaawansowanego systemu monitoringu z powodu silnego zapachu (wykrywalnego przy około 0,8 ppm). Emisje lotne są monitorowane pośrednio poprzez badania stężenia formaldehydu w przestrzeni roboczej, na które mogą być narażeni operatorzy.

Limity narażenia zawodowego (OEL) zależą od przepisów krajowych w państwach członkowskich. Wartości graniczne są zazwyczaj wyrażone jako 8-godzinna i/lub 15-minutowa średnia ważona w czasie. Czasami podawany jest maksymalny poziom ekspozycji (MEL). W 2014 r. w Belgii wartość OEL wynosiła 0,3 ppm jako 8-godzinna średnia z maksimum czterema pikami 0,6 ppm, jako 15-minutowa średnia i maksymalna wartość 1 ppm. Chociaż wartości w innych krajach mogą się różnić, liczby te nie są niczym nietypowym.

Roztwory formaldehydu o wysokich stężeniach zestalają się po rozlaniu. Emisja oparów z wycieków jest więc niewielka, a powstały materiał stały można łatwo usunąć. Jeśli opary wydostają się z wycieków ciekłego formaldehydu, można użyć pianek w celu zmniejszenia strat i rozpylić wodę na chmurę pary.

Główną techniką minimalizacji emisji ulotnych jest program wykrywania i naprawy nieszczelności (**LDAR**) (zob. pkt 3.5.4.4 dokumentu BREF CWW). Chociaż trudno jest przewidzieć dokładne ograniczenie emisji ulotnych, które można osiągnąć dzięki LDAR, donosi się, że kwartalny program kontroli i konserwacji (I / M) dla pomp i zaworów ma ogólną wydajność w zakresie emisji formaldehydu około 57% (patrz Tabela 6.6). Miesięczny I/M dla pomp i zaworów ma ogólną sprawność około 69 %. Zastosowanie podwójnie uszczelnionych pomp, zastosowanie membrany bezpieczeństwa do zaworów nadmiarowych oraz miesięczne I/M dla innych zaworów ma ogólną sprawność około 91 %. Podwójne uszczelnienia mechaniczne i membrany bezpieczeństwa są praktycznie w 100 % skuteczne w redukcji emisji z pomp i zaworów nadmiarowych [85, Rentz i wsp. 1999].

6.4.1.3 Ograniczenie emisji ze składowania

Zbiorniki magazynowe na surowiec metanolowy i różne stężenia produktu z formaldehydem wodnym powodują emisje związane z oddychaniem oraz z czynnościami załadunku/rozładunku. Techniki dostępne w celu ograniczenia emisji VOC ze składowania w normalnych warunkach eksploatacji, z których większość, jeśli nie wszystkie, zostały opisane w dokumencie BREF EFS, obejmują między innymi następujące elementy:

- formaldehyd i metanol mogą być skutecznie usuwane z wypartych gazów za pomocą płuczki wodnej;
- zawory magazynowe metanolu są poddawane obróbce przez utlenianie termiczne lub katalityczne nad metalem szlachetnym, adsorpcję na węglu aktywnym, skraplacz lub połączenie z zasysaniem dmuchawy powietrza procesowego;
- zawory magazynowe formaldehydu są poddawane obróbce przez utlenianie termiczne lub katalityczne, absorpcję w wodzie (lub połączenie z zasysaniem dmuchawy powietrza technologicznego, pod warunkiem, że obowiązują niezbędne środki bezpieczeństwa);
- odpowietrzanie wypartych gazów, np. podczas napełniania zbiornika pomogłoby uniknąć emisji, chociaż takie podejście nie byłoby wykonalne w przypadku praktyk przenoszenia azotu pod ciśnieniem.

Odpowiednia temperatura przechowywania formaldehydu jest utrzymywana, ponieważ niskie temperatury (i/lub wzrost stężenia) powodują wytrącanie się paraformaldehydu, podczas gdy kwas mrówkowy ma tendencję do tworzenia się w wysokich temperaturach. Stabilizatory mogą być dodawane w celu poprawy przechowywania, ale nie powinny zakłócać dalszego przetwarzania. Stabilizatory są dobierane pod kątem zgodności z wymaganiami użytkownika końcowego, a przykładami są alkohole o niższej zawartości mocznika i melaminy [42, Reuss i wsp. 2012].

Ogólnie rzecz biorąc, należy zminimalizować wielkość zbiorników magazynowych, ale należy wziąć pod uwagę dynamikę między podażą metanolu i użyciem formaldehydu, aby zminimalizować przerwy w ciągłym procesie. Zdolność magazynowa powinna uwzględniać stopień wykorzystania dalszych procesów i uznane przestoje w zakresie konserwacji. Składowanie formaldehydu i metanolu może również podlegać przepisom dyrektywy Seveso.

6.4.2 Techniki ograniczania emisji do wody

Proces formaldehydu nie wytwarza ścieków podczas normalnej pracy, ale ścieki mogą powstawać z powodu zdarzeń lub płukania sprzętu przed czynnościami konserwacyjnymi. Ze względu na ochronę środowiska, instalacje chemiczne posiadają betonowe posadzki krawężnikowe, obwałowania, kanały odwadniające oraz zbiorniki retencyjne lub studzienki do zbierania wszelkich wycieków ze zbiorników, zbiorników lub innych urządzeń do magazynowania i przeładunku oraz wody deszczowej (z ewentualnymi zanieczyszczeniami).

6.4.2.1 Ponowne wykorzystanie wody

Opis i opis techniczny

Ponowne wykorzystanie ścieków wodnych (pochodzących na przykład z czyszczenia urządzeń, wycieków i innych zdarzeń, zanieczyszczonej wody chłodzącej, wody deszczowej lub kondensatu z kolumn) jako wody technologicznej w kolumnie absorpcyjnej w celu rozcieńczenia produktu z formaldehydem. Zob. opis i opis techniczny dotyczący operacji wielokrotnego stosowania i recykulacji w pkt 3.3.1.4 dokumentu BREF CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszenie ilości wytwarzanych ścieków.
- Ograniczenie emisji zanieczyszczeń organicznych do wody.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dane dotyczące ilości i zawartości tych ścieków podano w sekcji 6.3.2.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zanieczyszczenia i zawartość formaldehydu w ściekach mogą mieć wpływ na zastosowanie ze względu na specyfikacje jakościowe produktu.

Aspekty ekonomiczne

Korzyści płynące z ponownego wykorzystania wody mogą być zmniejszone o koszty operacyjne i sprzętowe związane z koniecznością usuwania zanieczyszczeń.

Sily napędowe do wdrożenia

Prawodawstwo i ekonomia w zakresie ochrony środowiska.

Przykładowe zakłady

FA005, FA027, FA028, FA029, FA041, FA069.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

6.4.2.2 Wstępna obróbka chemiczna

Opis

Ścieki wodne (z czyszczenia, wycieków i skropliny) o wysokiej zawartości formaldehydu są chemicznie przygotowywane w celu przekształcenia toksycznego formaldehydu w mniej toksyczne substancje.

Opis techniczny

Formaldehyd jest łatwo utleniany za pomocą ozonu lub nadtlenku wodoru, opcjonalnie wspomagany przez katalizatory lub promieniowanie UV, w celu przekształcenia go w mniej szkodliwe i łatwiej ulegające biodegradacji związki. Przemysłowo stosowane alternatywy to:

- utlenianie nadtlenkiem wodoru w środowisku kwaśnym za pomocą jonów metali (jak Fe^{2+} w odczynniku Fentona) [166, Schulte i wsp. 1995]; lub
- utlenianie nadtlenkiem wodoru w ośrodkach alkalicznych (jak NaOH).

Utlenianie nadtlenkiem wodoru w ośrodkach alkalicznych prowadzi do powstawania wodoru, który wymaga dodatkowych środków bezpieczeństwa. Bardziej szczegółowy opis utleniania chemicznego znajduje się w pkt 3.3.2.3.3 dokumentu BREF CWW.

Inną alternatywą dla przetwarzania formaldehydu na mniej toksyczne substancje jest reakcja z siarczynami sodu, w której powstaje kompleks (wodorosiarczynowy formaldehyd sodu) łatwo ulegający biodegradacji [91, El Morsy 2003].

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Ograniczenie emisji zanieczyszczeń organicznych do wody.
- Zapobieganie przypadkowemu wzrostowi emisji do wody.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

W zależności od procesu obróbki wstępnej mogą powstawać gazy odlotowe i/lub osady ściekowe.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta jest potrzebna tylko w przypadku ścieków, które ze względu na zawartość formaldehydu mogą mieć negatywny wpływ na biologiczne oczyszczanie ścieków.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Prawo ochrony środowiska (lokalne normy dotyczące odprowadzania wody).

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[166, Schulte i wsp. 1995], [91, El Morsy 2003].

6.4.3 Techniki mające na celu poprawę wydajności procesów i zmniejszenie zużycia surowców i energii

Straty metanolu i/lub formaldehydu w procesie technologicznym występują poprzez różne otwory wentylacyjne do powietrza i wody, płukanie jednostki procesowej oraz przypadkowe wycieki, ale główne straty wynikają z selektywności reakcji.

Selektywność reakcji produkcji formaldehydu zależy od wielu ściśle ze sobą powiązanych czynników, takich jak: temperatura, natężenie przepływu gazu i skład, charakterystyka katalizatora i cechy konstrukcyjne reaktora, które muszą być zrównoważone poprzez optymalizację procesu. Więcej informacji na temat zmniejszenia zużycia surowców i efektywności energetycznej można znaleźć w sekcjach 2.4.5 i 2.4.6.

6.4.3.1 Optymalizacja procesów

Optymalna równowaga pomiędzy wydajnością formaldehydu, zużyciem metanolu i produkcją ciepła/pary uwzględnia zintegrowane wymagania zakładu oraz wydajność i straty procesowe.

Szybkość zużycia metanolu można zmniejszyć poprzez zmniejszenie udziału metanolu, który jest nadmiernie utleniony. Zmniejsza to jednak ilość pary wodnej wytwarzanej w tym procesie, co może powodować problemy z integracją ciepła, szczególnie w przypadku, gdy produkcja formaldehydu jest połączona z produkcją innych procesów o zapotrzebowaniu na energię netto.

6.4.3.2 Ogólna efektywność energetyczna zakładu

Energia elektryczna i para są dwoma głównymi źródłami energii w produkcji formaldehydu. Ponieważ wszystkie jednostki produkcji formaldehydu wytwarzają więcej pary niż zużywają, ważne jest, aby na poziomie całego zakładu istniało efektywne zarządzanie energią. Tak długo, jak zakład przemysłowy jest w stanie zużywać nadmiar pary wodnej dostarczanej przez jednostkę do produkcji formaldehydu, wtedy nadmiar pary może być zmaksymalizowany poprzez techniki odzysku ciepła z gorących strumieni procesowych.

Kompromis między selektywnością a wytwarzaniem energii

Produkcja pary wodnej i zużycie metanolu są bezpośrednio związane z selektywnością procesu. Selektywność procesu jest z kolei funkcją strat węgla (jako tlenku węgla i dwutlenku węgla) w reaktorach. Im mniejsza strata węgla, tym większa selektywność (tzn. do wyprodukowania każdej tony formaldehydu potrzeba mniej metanolu). Jednak pełne utlenianie węgla jest bardzo egzotermiczne (w porównaniu z reakcjami wytwarzania formaldehydu), więc duże straty węgla powodują wytwarzanie większej ilości pary. Wysoka produkcja pary wodnej może być zatem wskaźnikiem słabej wydajności katalizatora i ewentualnej potrzeby jego regeneracji.

Najlepsze praktyki dotyczące sprężarek gazu

Głównym odbiorcą energii elektrycznej z jednostki do produkcji formaldehydu jest dmuchawa powietrza procesowego. Jest to szczególnie charakterystyczne dla procesu tlenku metalu. Stosowane są zwyczajowe sposoby zmniejszenia zużycia energii przez dmuchawy, tj. dobór i efektywna konstrukcja dmuchawy, zmniejszenie spadków ciśnienia (szczególnie nad złożem katalitycznym) oraz recykling gazu procesowego.

Odzyskiwanie energii

Efektywność energetyczną produkcji formaldehydu w procesie srebra można również poprawić poprzez wykorzystanie gazu beztluszczowego do produkcji energii elektrycznej w silnikach gazowych i pary w kotłach parowych (zob Sekcje 10.3.1.1 i 10.3.4, przykład zakładu FA050).

6.4.4 Techniki ograniczania pozostałości i odpadów

6.4.4.1 Minimalizacja zużytego katalizatora

Opis

Kontrola i optymalizacja warunków reakcji, które mają wpływ na działanie katalizatora.

Opis techniczny

Na żywotność zarówno katalizatorów srebrnych jak i tlenkowych niekorzystnie wpływa długa ekspozycja na zbyt wysokie temperatury reakcji i wysokie współczynniki przepustowości. Powoduje to spiekanie katalizatora i matowienie go osadami węglowymi, które powodują nieodwracalną nadmierną utratę ciśnienia w złożu katalizatora [42, Reuss i wsp. 2012].

Dzięki badaniom i rozwojowi wprowadzono znaczne ulepszenia w zakresie selektywności, aktywności, trwałości i stabilności strukturalnej katalizatorów. Ogólnie rzecz biorąc, dobre katalizatory zapewniają lepszą wydajność, lepszą zdolność produkcyjną i jakość produktu, mają rozsądną żywotność i dobry stosunek ceny do wydajności.

Ponieważ zmiana katalizatora wymaga całkowitego wyłączenia reaktora trwającego od 0,5 do 2 dni (co 3 do 9 miesięcy) dla procesu srebrnego i od 3 do 4 dni (co 5 do 30 miesięcy) dla procesu tlenkowego, operacja ta jest przeprowadzana zgodnie z harmonogramem. Większe reaktory na ogół wymagają dłuższych wyłączeń.

Główną techniką zapobiegania starzeniu się katalizatorów jest zatem **optymalizacja warunków reakcji**, a tym samym żywotności katalizatorów. Jednym ze sposobów na zmniejszenie częstotliwości jest dokładna kontrola warunków reakcji, a przede wszystkim **temperatury**. Temperatura jest regulowana poprzez recykling wody i/lub gazu (tzw. proces balastowania metanolem lub wodą) lub doprowadzanie świeżej pary wodnej, co wpływa na stosunek metanolu do powietrza i ciepło w reaktorze. Ze względu na znaczną pojemność cieplną, para wodna może usunąć znaczną część ciepła reakcji, zapobiegając w ten sposób szkodliwemu przegrzaniu i spiekanu katalizatora, a także pomagając spalić nagromadzony koks na powierzchni katalizatora.

Innym ważnym aspektem żywotności i wydajności katalizatora jest **czystość zasilania** procesowego - zarówno strumieni pochodzących z recyklingu, jak i świeżego metanolu - ponieważ ilości zanieczyszczeń mogą wpływać na katalizator poprzez gromadzenie się koksu (produktów ubocznych alkoholi C2) na jego powierzchni lub poprzez zatrucie katalizatora. Roztwory formaldehydu powodują korozję stali węglowej i dlatego wszystkie narażone urządzenia są wykonane ze stopów odpornych na korozję (np. stal nierdzewna). Rury odprowadzające wodę lub gazy są wykonane ze stopów, które nie powodują zatrucia katalizatora srebrem metalami [42, Reuss i wsp. 2012].

Koncepcyjnie, zużycie katalizatora z formaldehydem (w tonach/tonie wyprodukowanego formaldehydu) mogłoby być zminimalizowane poprzez dłuższe działanie katalizatora przed zastąpieniem go nową partią. Jednak starzejący się katalizator stopniowo traci swoją aktywność i selektywność, a ostatecznie dalsze działanie katalizatora nie jest uzasadnione.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszenie ilości odpadów (zużytego katalizatora).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta jest ogólnie stosowana zarówno do procesów srebra i tlenku metalu, ale ze względu na wysoką zdolność do recyklingu katalizatora srebra, jest to bardziej problem dla katalizatorów tlenku metalu. W przypadku istniejących zakładów, należy ją rozważyć przy większych modernizacjach.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Ekonomia kosztów i zysków.

Przykładowe zakłady

Przykładowe instalacje wykorzystujące proces tlenku metalu: FA008, FA022, FA028, FA029, FA041 oraz FA047.

Literatura źródłowa

[42, Reuss i wsp. 2012], [167, Qian i wsp. 2003], [163, Gerberich i wsp. 2013].

6.4.4.2 Ograniczenie ilości odpadów zawierających paraformaldehyd przeznaczonych do usunięcia

Opis

Stały paraformaldehyd może tworzyć się w zimnych miejscach rur, w zbiornikach magazynowych, filtrach i miejscach/miejscach, gdzie ciekły formaldehyd wycieka z urządzeń (np. krople z pomp). W celu zmniejszenia ilości odpadów zawierających paraformaldehyd, które muszą być usuwane, można by wdrożyć zestaw środków. Odpady zawierające paraformaldehyd mogą pojawić się podczas czynności konserwacyjnych (np. z filtrów zainstalowanych przed pompami lub z zewnętrznych osadów stałych, które są zmiatane).

Aby zminimalizować te kwoty, stosuje się kilka podejść:

- minimalizacja wytwarzania paraformaldehydu;
- odzyskiwanie materiału;
- stosowanie pozostałości paraformaldehydu jako paliwa.

Opis technicznyMinimalizacja wytwarzania paraformaldehydu

Wewnętrzne osady ciał stałych mogą być zminimalizowane poprzez poprawę ogrzewania, izolacji i cyrkulacji przepływu. Jednakże, nawet jeśli system jest starannie ogrzewany i izolowany, nie można całkowicie zapobiec jego powstawaniu.

Substancje stałe paraformaldehydu powstałe w pomieszczeniach magazynowych mogą być minimalizowane poprzez przechowywanie ich powyżej minimalnej temperatury przechowywania i przez pewien okres czasu, np. 37 % roztwór formaldehydu z mniej niż 1 % metanolem powinno być przechowywane w temperaturze powyżej 35 °C przez okres krótszy niż trzy miesiące. Niższe temperatury (i/lub wzrost stężenia) i dłuższe okresy przechowywania powodują wytrącanie się paraformaldehydu. Stabilizatory mogą być dodawane w celu poprawy przechowywania, ale nie powinny zakłócać dalszego przetwarzania. Stabilizatory są dobierane pod kątem zgodności z wymaganiami użytkownika końcowego, a przykładami są alkohole o niższej zawartości, najczęściej metanol, mocznik lub melamina [42, Reuss i wsp. 2012].

Odzyskiwanie materiału

Stały paraformaldehyd może być rozpuszczony, albo w gorącej wodzie (do recyklingu w procesie) lub w amoniaku (do ponownego użycia, na przykład w jednostce tetraminy heksametylenowej).

Jeżeli odzyskany paraformaldehyd ma odpowiednią czystość, może być również stosowany jako surowiec w produkcji żywicy polimerowej, gdzie niska zawartość wody jest korzystniejsza w celu kontroli szybkości reakcji. Paraformaldehyd jest często stosowany jako częściowe zastąpienie formaliny w żywicach fenolowych, mocznikowych i melaminowo-formaldehydowych [126, Reuss i wsp. 2012].

Stosowanie pozostałości paraformaldehydu jako paliwa

Jeżeli paraformaldehyd nie może być odzyskany, może być użyty jako paliwo w odpowiedniej jednostce spalania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja odpadów do przetwarzania.
- Zastosowanie paraformaldehydu jako paliwa poprawia efektywność energetyczną.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Minimalizacja tworzenia się paraformaldehydu i jego odzyskiwania poprawia wydajność produkcji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Odzysk materiału nie ma zastosowania, gdy odzyskany paraformaldehyd nie może być użyty z powodu zanieczyszczeń lub jest nierozpuszczalny.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Przykładowe instalacje, które wykorzystują spalanie na miejscu, jeśli odzysk materiału nie jest możliwy: FA026, FA028, FA033, FA060.

Literatura źródłowa

[42, Reuss i wsp. 2012], [163, Gerberich i wsp. 2013].

6.5 Nowo powstające techniki

Istniejące sposoby produkcji formaldehydu z metanolu w stosunku do katalizatorów konkurują w rozwoju i innowacjach mających na celu zwiększenie wydajności, efektywności energetycznej i ogólnej ekonomiki procesów.

Można zaobserwować ciągłą poprawę katalizatorów i warunków reakcji. Ulepszenie katalizatorów może prowadzić do zmniejszenia zużycia metanolu. Zasadnicze zmiany dotyczące katalizatora, w tym stosowanie dodatków lub materiałów nośnych, mogą również prowadzić do zmiany produktów ubocznych i odpadów stałych w wyniku recyklingu katalizatora.

W ostatnich latach nastąpił pewien postęp w badaniach i rozwoju różnych metod produkcji formaldehydu z innych surowców - takich jak CO₂ i woda morska, przy użyciu elektrody z domieszką boru do redukcji CO₂ w procesie elektrochemicznym [168, Nakata i wsp. 2014].

Inną możliwością jest produkcja formaldehydu z gazu syntezowego poprzez uwodornienie tlenku węgla w reaktorze zawieszonym z katalizatorem w proszku w 5 % roztworze metanolu w wodzie [169, Bahmanpour i wsp. 2015].

Ze względu na to, że metody te charakteryzują się niższą wydajnością i selektywnością niż te osiągnęte w obecnie stosowanych ścieżkach technologicznych, nie zostały one jeszcze skomercjalizowane ani zastosowane na skalę przemysłową.

7 TLENEK ETYLENU I GLIKOLE ETYLENOWE

7.1 Informacje Ogólne

Chociaż tlenek etylenu (EO) i glikole etylenowe (EG) mogą być produkowane oddzielnie, prawie wszystkie instalacje europejskie wytwarzają mieszankę produktów w zintegrowanych zakładach. Te procesy produkcyjne są zatem rozpatrywane łącznie w niniejszym rozdziale.

Tlenek etylenu jest ważnym półproduktem chemicznym stosowanym w produkcji glikoli etylenowych (jak opisano tutaj), ale także etoksylatów detergentów, etanoloamin, eterów glikolu i polioli. Bardzo niewielka część produkowanego EO jest wykorzystywana bezpośrednio jako środek sterylizujący oraz jako środek do fumigacji. Jest on wytwarzany poprzez utlenianie etylenu. Glikol etylenowy jest zbiorowym terminem, który odnosi się do glikolu monoetylenowego (MEG), glikolu dietylenowego (DEG) i glikolu trietylenowego (TEG). Jest on wytwarzany w wyniku reakcji tlenu etylenu z wodą. MEG jest stosowany głównie do produkcji włókien poliestrowych i politereftalanu etylenu (PET); inne zastosowania obejmują jako środek zapobiegający zamarzaniu w układach chłodzenia (np. w chłodnicach samochodowych). DEG znajduje wiele zastosowań, np. w produkcji nienasyconych żywic poliestrowych oraz w systemach poliuretanowych, a TEG jest stosowana głównie w produkcji folii z poli(tereftalanu etylenu) oraz do oczyszczania i suszenia gazów. [90, REBSDAT i wsp. 2012].

Przemysłowa produkcja EO rozpoczęła się w 1937 r. od procesu Union Carbide opartego na etylenie i powietrzu. W 1958 r. procesy tlenowe (a nie powietrzne) zostały wprowadzone przez firmę Shell Development Company, a obecnie większość europejskich zakładów produkujących EO opiera się na surowcach z czystego tlenu. Glikole etylenowe produkowane są w wyniku reakcji EO z wodą. Około 40 % produkowanego w Europie EO jest przetwarzane na glikole, chociaż na całym świecie odsetek ten wynosi około 70 %. [41, CEFIC 2010].

Chociaż zakłady produkcyjne mogą być zaprojektowane tak, aby produkować tylko tlenek etylenu o wysokiej czystości lub tylko glikole etylenowe, bardziej normalne jest, aby zakład produkował mieszaninę tych dwóch substancji. Odzwierciedla to fakt, że produkcja glikolu etylenowego jest głównym zastosowaniem końcowym tlenu etylenu, a obsługa i transport tlenu etylenu są niebezpieczne. Istnieją jednak również czynniki integracji procesów, które umożliwiają produkcję mieszanek tych dwóch substancji w tym samym miejscu - produkcja tlenu etylenu nieuchronnie prowadzi do powstawania niektórych glikoli etylenowych, a nadmiar ciepła wytwarzanego podczas produkcji tlenu etylenu może zostać wykorzystany do zrównoważenia zapotrzebowania na energię związaną z odwadnianiem i oddzielaniem glikoli etylenowych.

Całkowita europejska zdolność produkcyjna EO (byłego reaktora) wynosi około 3 000 kt/r.

Tabela 7.1: Europejscy producenci tlenu etylenu i glikolu etylenowego

Kraj	Spółka	Lokalizacja	Możliwości produkcyjne EO*
Belgia	BASF	Antwerpia	500
Belgia	Ineos Oxide	Antwerpia	420
Francja	Ineos Oxide	Lavera	220
Niemcy	BASF	Ludwigshafen	345
Niemcy	Ineos Oxide	Dormagen	290
Niemcy	Clariant	Gendorf	240
Niemcy	Sasol	Marl	216
Holandia	Shell	Moerdijk	305
Holandia	Dow	Terneuzen	170
Polska	PKN Orlen	Plock	w przybliżeniu 100**
Hiszpania	IQOXE	Tarragona	130
Szwecja	Akzo Nobel (S)	Stenungsund	115
Łącznie			3 050
* Nominalne możliwości EO 2014.			
** 2012: EO 27 kt + glikole 74 kt [115, Orlen 2012].			

EO i EG są sprzedawane na podstawie specyfikacji chemicznej, a konkurencja między producentami jest silnie ukierunkowana na cenę, a marże są niskie. Rynek EG ma charakter globalny, a ceny są silnie uzależnione od ceny etylenu. W 2010 r. światowy rynek MEG wynosił 18 900 kt, rosnąc średnio o 3,7 % rocznie [103, Nexant Inc 2011].

Kluczowe kwestie środowiskowe

Kluczowym zagadnieniem środowiskowym w odniesieniu do produkcji tlenku etylenu i glikoli etylenowych jest emisja do powietrza z sekcji EO (lotnych związków organicznych i tlenku etylenu).

7.2 Stosowane procesy i techniki

7.2.1 Opcje procesu

Podstawową opcją produkcji tlenku etylenu jest bezpośrednie utlenianie etylenu i jest to jedyny proces opisany szczegółowo w kolejnych częściach niniejszego rozdziału. Zastąpił on chlorohydrynę, która została również krótko omówiona poniżej.

Podstawową opcją produkcji glikolu etylenowego jest hydroliza termiczna tlenku etylenu i jest to jedyny proces szczegółowo opisany w kolejnych częściach niniejszego rozdziału. Alternatywą jest hydroliza węglanu etylenu do produkcji glikolu monoetylenowego (MEG), która również została pokrótce omówiona poniżej.

7.2.1.1 Produkcja tlenku etylenu

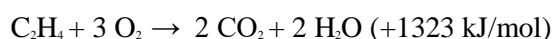
7.2.1.1.1 Bezpośrednie utlenianie etylenu

Tlenek etylenu może być produkowany w handlu poprzez katalityczne bezpośrednie utlenianie etylenu przy użyciu powietrza lub tlenu. Jednakże wykorzystanie powietrza zostało obecnie w pełni wyparte przez wykorzystanie tlenu w UE-28.

Tlenek etylenu (EO) powstaje w wyniku reakcji gazowego etylenu i tlenu na stałym, zawierającym srebro katalizatorze. Reakcja egzotermiczna jest przeprowadzana w podwyższonej temperaturze (200-300 °C) i ciśnienie (15-25 barów) z czasem przebywania w pomieszczeniu wynoszącym kilka sekund. Mogą być również produkowane bardzo małe ilości aldehydu octowego (z izomeryzacji EO) i formaldehydu.



Głównymi produktami ubocznymi są dwutlenek węgla i woda, które powstają w wyniku wysoce egzotermicznej reakcji:



Tlenek etylenu może zostać również utleniony do dwutlenku węgla i wody.

Stosunek między dwoma powyższymi reakcjami określa selektywność procesu (tj. ilość etylenu przetworzonego na tlenek etylenu na bazie molowej) i jest określany głównie przez rodzaj zastosowanego katalizatora. Sелеktywność do EO wynosi 75-90 % (dla procesu tlenowego) przy przetwarzaniu etylenu 8-10 %.

Gazy reakcyjne wracają do reaktora utleniającego po usunięciu produktu tlenku etylenu i dlatego istnieje potrzeba kontroli gromadzenia się dwutlenku węgla powstałego w wyniku pełnego utlenienia części etylenu. Często dwutlenek węgla jest izolowany dla korzystnego wykorzystania.

W 2013 r. bezpośrednia ścieżka utleniania z wykorzystaniem tlenu była jedyną stosowaną w UE i przewidywano, że każdy nowy zakład będzie również wykorzystywał tlen zamiast powietrza. Jest to zatem jedyna droga produkcji tlenku etylenu, która jest rozważana w dalszej części niniejszego rozdziału.

7.2.1.1.2 Szlak chlorohydryny

Ten kosztowny, dwuetapowy proces obejmuje reakcję fazy ciekłej między etylenem a kwasem chlorowodorowym w celu utworzenia etylenowo-chlorohydrynowego półproduktu, po czym następuje konwersja na EO z wapnem hydratyzowanym. Sелеktywność EO wynosi około 80 %. Szlak ta prowadzi jednak do powstania niepożądanego dichlorku etylenu i chlorku wapnia. Ze względu na wysokie koszty surowców chemicznych (zwłaszcza chloru) oraz znaczny ładunek ścieków, trasa ta została zastąpiona przez bezpośrednie utlenianie i dlatego nie jest dalej rozpatrywana w niniejszym rozdziale.

7.2.1.2 Produkcja glikoli etylenowych

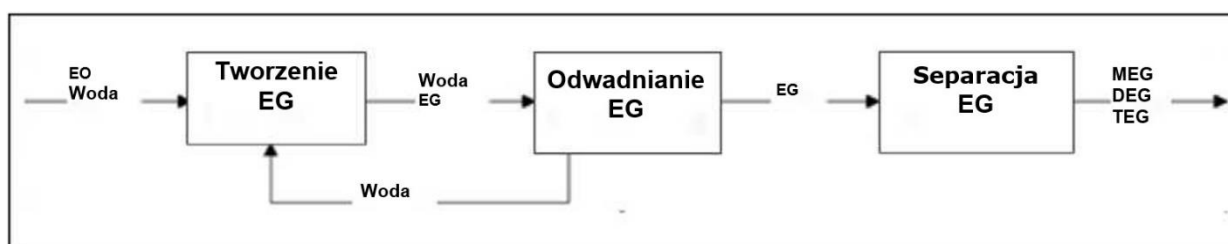
7.2.1.2.1 Hydroliza termiczna tlenku etylenu

W chwili sporządzania niniejszego sprawozdania (2015 r.) hydroliza termiczna tlenku etylenu dotyczyła wszystkich glikoli etylenowych produkowanych w UE.

Ta trasa obejmuje następującą sekwencję etapów procesu:

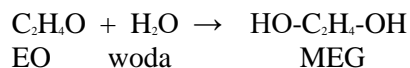
- reakcja tlenku etylenu ze znacznym nadmiarem stechiometrycznym wody w temperaturze 120-250 °C i ciśnieniu powyżej 10-40 barów;
- oddzielenie poprzez destylację (a następnie recykling) wody z mieszaniny glikoli etylenowych;
- rozdzielanie poprzez destylację glikoli mono-, di-, tri- i polietylenowych, przy zastosowaniu stopniowo wzrastających poziomów próżni.

Proces ten można podsumować w sposób przedstawiony poniżej.

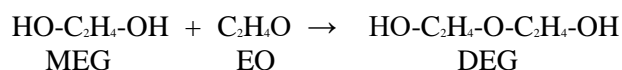


Rycina 7.1: Schemat procesu produkcji glikolu etylenowego

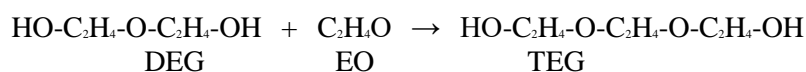
W jednostkach komercyjnych, surowa mieszanina glikoli zawiera zwykle od 75 % wag. do 92 % wag. glikolu monoetylenowego (MEG).



Głównym produktem ubocznym w procesie produkcji MEG jest glikol dietylenowy (DEG), który powstaje w wyniku reakcji MEG z EO.



DEG może dalej reagować z EO (etoksylacja), tworząc glikol trietylenowy (TEG) i cięższe glikole.



7.2.1.2.2 Hydroliza węglanu etylenu

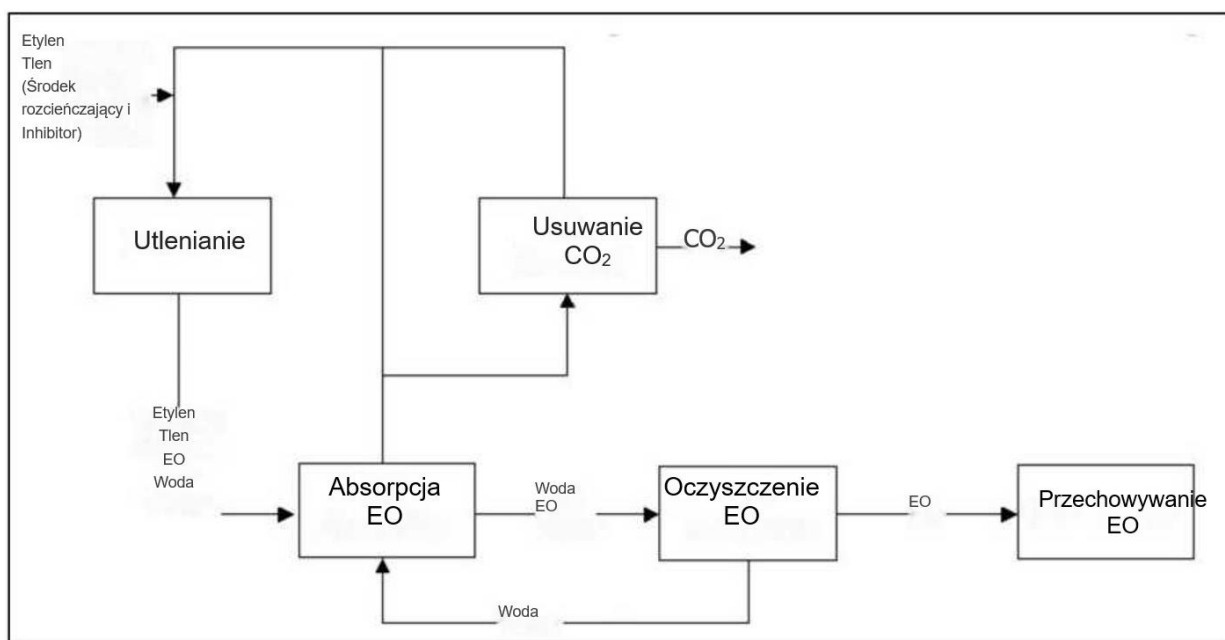
Tlenek etylenu można poddać reakcji z dwutlenkiem węgla (z zastosowaniem CO_2 wydzielonego z utleniania etylenu do tlenku etylenu) z wytworzeniem węglanu etylenu jako związku pośredniego. Późniejsza hydroliza węglanu etylenu prowadzi do selektywnej produkcji glikolu monoetylenowego (który dość często jest preferowanym produktem ubocznym) i stanowi w rzeczywistości zmianę na drodze hydrolizy termicznej, aczkolwiek wymaga do reakcji mniejszej ilości wody.

Proces ten jest stosowany w niektórych nowych zakładach poza Europą, np. przez Lotte Petrochemicals w Dezanie w Korei Południowej; przez Petro Rabigh, przedsiębiorstwo typu joint venture Saudi Aramco/Sumitomo Chemical, w Rabigh w Arabii Saudyjskiej; oraz przez Shell w Singapurze [114, Shell 2009]. Z ekonomicznego punktu widzenia może to być preferowana droga, na której (inaczej niż w Europie) popyt rynkowy na DEG i TEG jest niski.

W momencie sporządzania niniejszego dokumentu (2015 r.) trasa ta nie jest wykorzystywana w UE i w związku z tym nie jest przedmiotem dalszego rozpatrywania w niniejszym rozdziale.

7.2.2 Bezpośredni szlak utleniania

Produkcję tlenku etylenu z wykorzystaniem tlenu przedstawiono na Rycinie 7.2 poniżej.



Rycina 7.2: Schemat procesu produkcji tlenku etylenu

Procesy EO/EG mogą być zaprojektowane do produkcji:

- tylko glikole (bez odzyskiwania EO o wysokiej czystości);
- wysokiej czystości EO tylko przy minimalnej produkcji nieuniknionych glikoli;
- mieszanka produktów o wysokiej czystości EO i glikoli w zintegrowanym zakładzie.

W praktyce, trzecia konfiguracja jest zwykle przyjmowana ponieważ:

- MEG jest najważniejszym wyjściem dla EO;
- proces EO z natury rzeczy tworzy glikole, które wymagają pracy;

- zapewnia skuteczną integrację cieplną egzotermicznego EO i energochłonnych etapów EG (reakcja EO i wody w celu wytworzenia glikoli jest egzotermiczna, ale glikolarnia jest odbiorcą netto ze względu na duże zapotrzebowanie na ciepło etapów parowania i destylacji).

Chociaż istnieje szereg różnych licencjodawców procesów produkcyjnych EO/EG, technologie procesowe są zasadniczo podobne, a działania jednostkowe można podzielić na cztery etapy:

- Etap 1: Reakcja EO, odzyskiwanie EO i usuwanie dwutlenku węgla;
- Etap 2: usuwanie substancji niekondensowalnych i oczyszczanie EO;
- Etap 3: reakcja glikoli i odwadnianie;
- Etap 4: oczyszczanie glikoli.

Kroki te zostały szczegółowo opisane poniżej.

7.2.2.1 Reakcja tlenu etylenu (etap 1.1)

Nasypowy etylen jest zazwyczaj odbierany rurociągiem z krakingu parowego. Tlen może być dostarczany przez powietrze (w procesie opartym na powietrzu), ale nowoczesne procesy oparte są na czystym tlenie dostarczonym rurociągiem z jednostki separacji powietrza. Zarówno tlen jak i etylen muszą być niezwykle czyste.

Reakcja między etylenem a tlenem jest przeprowadzana w wielorurkowym reaktorze ze złożem stałym, ze srebrnym katalizatorem w rurkach i czynnikiem chłodzącym po stronie płaszcza. Ciepło wytworzone w wyniku reakcji egzotermicznych jest usuwane przez chłodziwo i odzyskiwane poprzez wytwarzanie pary. Para wodna jest wykorzystywana jako czynnik grzewczy w różnych częściach instalacji.

Duży przepływ gazu jest w sposób ciągły prowadzony przez reaktory EO. Produkty reakcji (EO, dwutlenek węgla i woda) są usuwane z krążącego gazu, a nieprzetworzony tlen i etylen wracają do reaktora. Istnieje zagrożenie pożarem i wybuchem przy niejednorodnie katalizowanych procesach bezpośredniego utleniania, dlatego też gaz używany do recyklingu zawiera rozcieńczalnik, który pozwala na pracę na poziomie tlenu, który nie tworzy palnej mieszaniny. Wszystkie zakłady, które odpowiedziały na kwestionariusz używają metanu jako rozcieńczalnika, który w porównaniu z azotem pozwala na wyższe poziomy tlenu, jest bardziej efektywny w ograniczaniu wzrostu temperatury, wymaga mniej energii do recykulacji/sprężania gazów procesowych i pozwala na użycie gazów oczyszczających jako paliwa. (Czasami jednak metan może nie być dostępny; w takim przypadku azot byłby stosowany przez ograniczony czas) Niewielka ilość organicznego związku chlorowanego (zazwyczaj chlorowodoru etylu lub dichloroetanu) jest dodawana do gazu recykulacyjnego w celu kontroli działania katalizatora, a chlor znajdzie się w różnych strumieniach produktów i ścieków, częściowo jako chlorek nieorganiczny (np. NaCl).

Strumień odpowietrzający, czyli oczyszczanie elementów obojętnych, jest pobierany z gazu recykulacyjnego (około 0,1-0,2 % obj.) w celu zmniejszenia nagromadzenia elementów obojętnych takich jak etan, argon i azot oraz zanieczyszczeń obecnych w surowcach etylenowych i tlenowych. Wentylator inercyjny jest zwykle używany jako gaz opałowy i spalany (np. w piecu do krakingu lub kotle parowym).

Wytwarzanie etylenu, tlen i rozcieńczalnik są dodawane do pętli gazów wtórnych.

Zakłady, które w przeszłości wykorzystywały powietrze zamiast czystego tlenu jako surowiec, miały nieco inną konfigurację: W celu pozbycia się dużej ilości azotu obojętnego, który przedostaje się do procesu poprzez doprowadzenie powietrza, część gazu recykulacyjnego została skierowana do drugiego reaktora EO (reaktor oczyszczający) w celu przetworzenia większości etylenu. EO odzyskiwano z gazu produktowego z reaktora oczyszczającego poprzez absorpcję w wodzie, a pozostałe gazy (nieprzetworzony etylen, azot i dwutlenek węgla) uwalniano do atmosfery. W porównaniu z zakładami z czystym tlenem, zakłady powietrzne charakteryzowały się wyższą emisją zanieczyszczeń do atmosfery i niższymi wydajnościami.

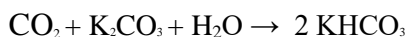
7.2.2.2 Odzyskiwanie EO (Etap 1.2)

EO jest całkowicie mieszalny z wodą. W temperaturze otoczenia i przy braku katalizatorów reaktywność EO z H₂O (w celu utworzenia glikoli) jest bardzo niska w szerokim zakresie pH, co sprawia, że woda jest odpowiednim medium płuczającym do usuwania/odzyskiwania EO. EO jest odzyskiwany ze ścieków z reaktora gazowego poprzez absorpcję w wodzie. Wodny roztwór EO z absorbera jest skoncentrowany w odpędzaczu (desorberze). Górny strumień odpędzacza to skoncentrowana mieszanina wodorotlenku etylenu, która jest kierowana do sekcji przeznaczonej do usuwania substancji niekondensujących i oczyszczania EO (Etap 2, patrz poniżej). Strumień dolny odpędzacza to strumień wody pozbawiony EO, który jest chłodzony i zwracany do absorbera EO.

Zazwyczaj z sekcji odzysku EO pobiera się jeden lub więcej strumieni upustowych w celu zmniejszenia odkładania się glikoli i/lub soli, które są następnie przetwarzane do odzysku EO i/lub glikoli.

7.2.2.3 Usuwanie dwutlenku węgla (Etap 1.3)

Część gazu recyrkulacyjnego opuszczającego absorber EO jest kierowana przez kolumnę, w której dwutlenek węgla (powstający w procesie utleniania) jest usuwany przez absorpcję pod ciśnieniem w postaci wodorowęglanu w gorącym roztworze węglanu potasu:



Dwutlenek węgla jest następnie usuwany z roztworu węglanowego w atmosferycznym urządzeniu do usuwania odpadów (reakcja zwrotna). Odpowietrznik na dwutlenek węgla z górnej części odpędzacza jest kierowany do atmosfery lub odzyskiwany do dalszego wykorzystania (np. napoje gazowane), po obróbce w celu usunięcia VOC. Zregenerowany roztwór węglanu z dna odpędzacza jest chłodzony i poddawany recyklingowi do absorbera dwutlenku węgla. Zubożony dwutlenkiem węgla strumień górny z absorbera jest rekombinowany ze strumieniem gazu recyrkulacyjnego i kierowany do reaktora(-ów) na tlenek węgla.

7.2.2.4 Usuwanie substancji niekondensujących i oczyszczanie EO (Etap 2)

Strumień górny kolumny odpędowej EO (desorbera), mieszaniny EO-para, jest częściowo skroplony i kierowany do jednostki oczyszczania w celu usunięcia śladów dwutlenku węgla, etylenu i innych substancji niekondensujących, np. przez odpędzanie. Substancje nieskondensowane są kierowane z powrotem do pętli gazów odlotowych, podczas gdy oczyszczona mieszanina wodorotlenku etylenu jest kierowana do urządzenia do odzysku EO o wysokiej czystości i/lub do reaktora glikoli.

Większość zakładów w Europie posiada urządzenie do oczyszczania EO, w którym EO o wysokiej czystości jest odzyskiwany w drodze destylacji z oczyszczonej mieszaniny EO-woda. Pozostała woda procesowa jest albo recyrkulowana do sekcji odzysku EO albo kierowana do jednostki glikolowej. Produkt EO jest zazwyczaj schładzany i kierowany do przechowywania.

EO jest gazem w temperaturze otoczenia. Zazwyczaj jest on przechowywany pod płaszczem azotowym poniżej temperatury wrzenia (10,8 °C), choć może być również przechowywany w temperaturze otoczenia i pod podwyższonym ciśnieniem. Gazy wentylacyjne z magazynu EO i inne gazy wentylacyjne zawierające EO są zazwyczaj odprowadzane do atmosfery przez pochłaniacz, który odzyskuje EO i recykluje go do procesu. Jeżeli EO nie jest używany bezpośrednio na miejscu, jest zazwyczaj wysyłany w cysternach kolejowych, które są ładowane bezpośrednio ze zbiorników magazynowych zakładu. Przenoszenie odbywa się na ogół przy ciśnieniu azotu około 350 kPa.

7.2.2.5 Reakcja glikoli i odwadnianie (Etap 3)

Glikole są wytwarzane poprzez podawanie mieszaniny EO i wody do reaktora, który pracuje w podwyższonej temperaturze (zazwyczaj 150-250 °C). W tych warunkach szybkość reakcji jest szybka i nie jest wymagany żaden katalizator. Zapewniono wystarczający czas przebywania do pełnej konwersji całości EO.

Ciężenie w reaktorze wynoszące 10-40 barg jest zwykle stosowane w celu uniknięcia parowania EO. Zasilanie reaktora zawiera nadmiar wody w celu ograniczenia wzrostu temperatury adiabatycznej i zwiększenia selektywności do MEG. Zazwyczaj produkty glikolowe składają się z 75-92 % wag. MEG, a pozostałą część stanowią DEG i część TEG. Całość (100 %) wsadu dla EO jest przekształcana w glikole (MEG, DEG, TEG lub ciężkie glikole).

Strumień produktu z reaktora glikoli zawiera różne produkty glikolowe i nadmiar wody. Nadmiar wody jest usuwany poprzez wielokrotne odparowanie, a następnie destylację próżniową i po wymianie ciepła jest zwracany do reaktora glikoli. Upust jest pobierany z recykulowanej wody w celu zmniejszenia gromadzenia się zanieczyszczeń. Wytworzona na tym etapie para niskociśnieniowa jest wykorzystywana jako czynnik grzewczy w różnych miejscach instalacji.

7.2.2.6 Oczyszczanie glikoli (Etap 4)

Strumień surowego glikolu zubożonego w wodę jest frakcjonowany w wielu kolumnach próżniowych w celu odzyskania poszczególnych produktów glikolowych o wysokim poziomie czystości. Produktami ubocznymi w procesie produkcji MEG są, w malejących ilościach, glikol dietylenowy (DEG), glikol trietylenowy (TEG) i cięższe glikole. Poszczególne produkty glikolowe są odzyskiwane w procesie dalszej frakcjonowania. Produkty glikolowe są chłodzone i kierowane do przechowywania. Dolny strumień z ostatniej kolumny próżniowej zawiera cięższe glikole i może być sprzedawany do dalszego odzysku glikolu lub wysyłany do przetwarzania (np. spalanie).

7.2.3 Inne niż normalne warunki eksploatacji

Operacje OTNOC obejmują zdarzenia planowane i nieprzewidziane. Mogą one powodować wyższe lub niższe emisje i wpływać na jeden lub więcej czynników środowiskowych. Emisje do środowiska będą zależały od istniejących systemów zapobiegających wzrostowi emisji (np. systemów nadmiarowych lub rezerwowych dla kluczowych urządzeń redukujących emisje) oraz zapobiegających nieprzewidzianym zdarzeniom (patrz Sekcja 2.4.11).

Poniższe listy są przykładami operacji, które odbiegają od stabilnych i normalnych procedur operacyjnych.

7.2.3.1 Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji

Poniższe operacje odbiegają od stabilnych i normalnych procedur operacyjnych:

- Izolacja produktu: Problem z działaniem płuczki tlenu etylenu spowodowałby zwiększenie ilości tlenu etylenu w gazach recykulacyjnych, a tym samym w strumieniu gazu oczyszczonego. Ponieważ tlenek etylenu ma wysoką prężność pary, problem z niepełnym odzyskiwaniem tlenu etylenu z recykulowanej wody do płukania może również powodować podwyższony poziom tlenu etylenu w gazach recykulacyjnych po płukaniu.
- Usuwanie ciepła: Utlenianie jest egzotermiczne i to ciepło jest zwykle usuwane przez odparowanie wody w celu wytworzenia pary (lub przez ogrzewanie oleju). Jeśli dopływ wody (lub oleju) zostałby przerwany lub zmniejszony do problematycznego poziomu, lub pojawiłby się inny problem, który spowodowałby taki sam skutek, mogłoby to doprowadzić do przegrzania reaktora, co z kolei mogłoby wywołać reakcję ucieczki, a co za tym idzie, konieczność działania systemu nadmiarowego ciśnienia.
- Przedawkowanie: Przedawkowanie inhibitora chloroorganicznego zwiększyłoby jego ilość, która jest obecna w gazach recykulacyjnych, a tym samym ilość, która byłaby obecna w strumieniu gazu płuczającego.
- Zanieczyszczenie: Obecność substancji, która katalizowałaby polimeryzację tlenu etylenu, mogłaby wywołać reakcję ucieczki, która prawdopodobnie wymagałaby działania systemów awaryjnych, co doprowadziłoby do uwolnienia do środowiska.

7.2.3.2 Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji

Następujące ogólne zdarzenia odbiegają od standardowych procedur operacyjnych w zakładach produkcyjnych EO:

- Rutynowe uruchamianie: Proces napełniania instalacji może doprowadzić do wyparcia gazów, które ostatecznie musiałyby zostać odpowietrzone.
- Wyłączenie w celu przygotowania konserwacji: Po zamknięciu zakładu trzeba będzie usunąć jego inwentarz i zastosować proces oczyszczania w celu wyeliminowania substancji niebezpiecznych (w szczególności tlenu etylenu), szczególnie w przypadku przewidywanych działań konserwacyjnych. Wiąże się to z płukaniem sprzętu, wysyłaniem większego ładunku do WWT i potencjalną emisją do kolektora wody powierzchniowej (deszczowej).
- Awaria regulacji ciśnienia: Problem z układem regulacji ciśnienia w zbiorniku magazynującym (ewentualnie z zaworem zasilania azotem lub przyłączem PSV) może powodować ciągłe emisje. Może to być szczególnie kwestia w przypadku operacji napełniania azotem pod ciśnieniem.
- Nieprawidłowe działanie regulacji temperatury: Problem z dostawą schładzanego chłodzenia (z powodu zablokowanego zaworu, awarii pompy, problemu z pętlą sterującą itp.) Może prowadzić do „wrzenia”, a zatem nadciśnienia, które może prowadzić do emisji.
- Wadliwe działanie redukcji: Problem z każdą płuczką lub utleniaczem, których zadaniem jest ograniczenie emisji z magazynowania.
- Wyciek powietrza do systemów, które działają w warunkach podciśnienia, jest większy niż zwykle: Spowoduje to zwiększenie zużycia wody i pary przez wyrzutnik oraz emisji netto do wody lub powietrza.
- Instalacja nieczynna z powodu utraty szczelności spowodowanej korozją lub pracą membrany zabezpieczającej.
- Awaria obsługi lub narzędzia: Awaria wody chłodzącej i/lub wody schłodzonej, mocy, rozproszonego systemu sterowania (DCS) lub powietrza w instrumencie.

7.2.4 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska

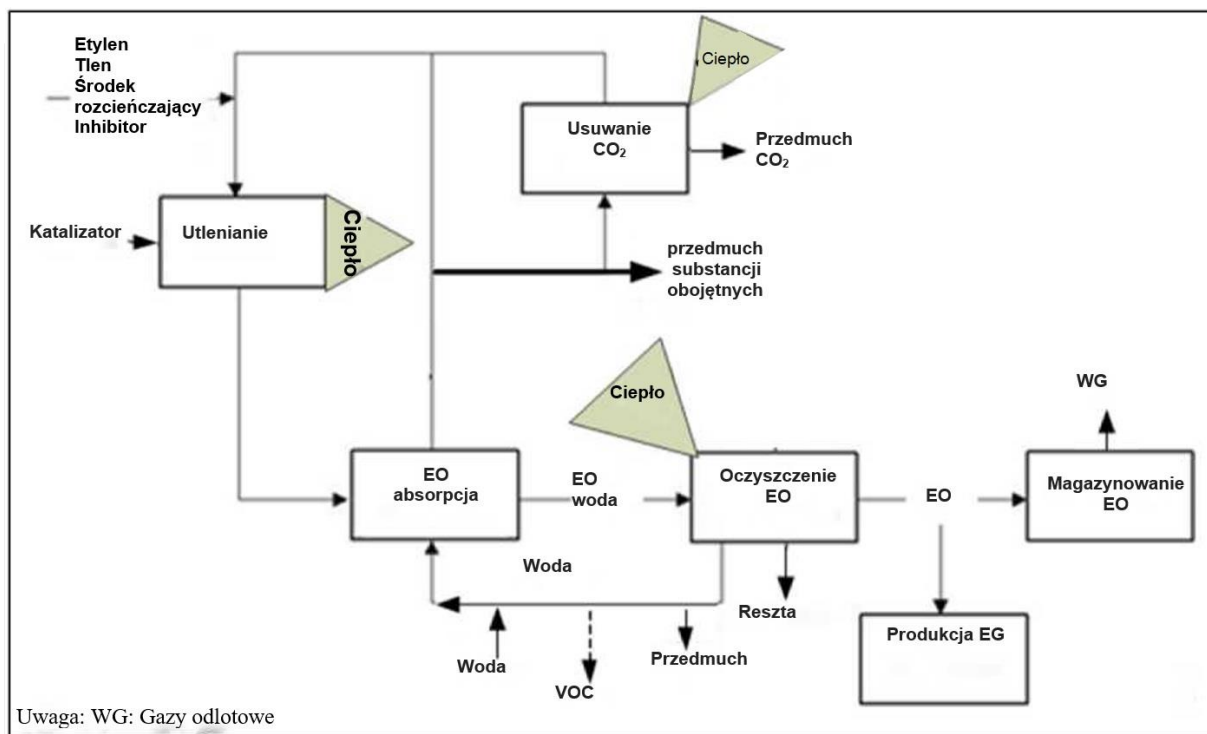
Poniższe systemy wykonują ważne dla ochrony środowiska operacje i wymagają możliwie najdłuższego czasu sprawności:

- powietrze:
 - obróbka gazów wentylacyjnych (płuczki, utleniacze);
 - kontrola gazu recyrkulowanego w pętli oksydacyjnej;
 - system usuwania/obróbki CO₂;
- woda:
 - odpędzanie;
- odpady:
 - system/procedury zarządzania katalizatorami.

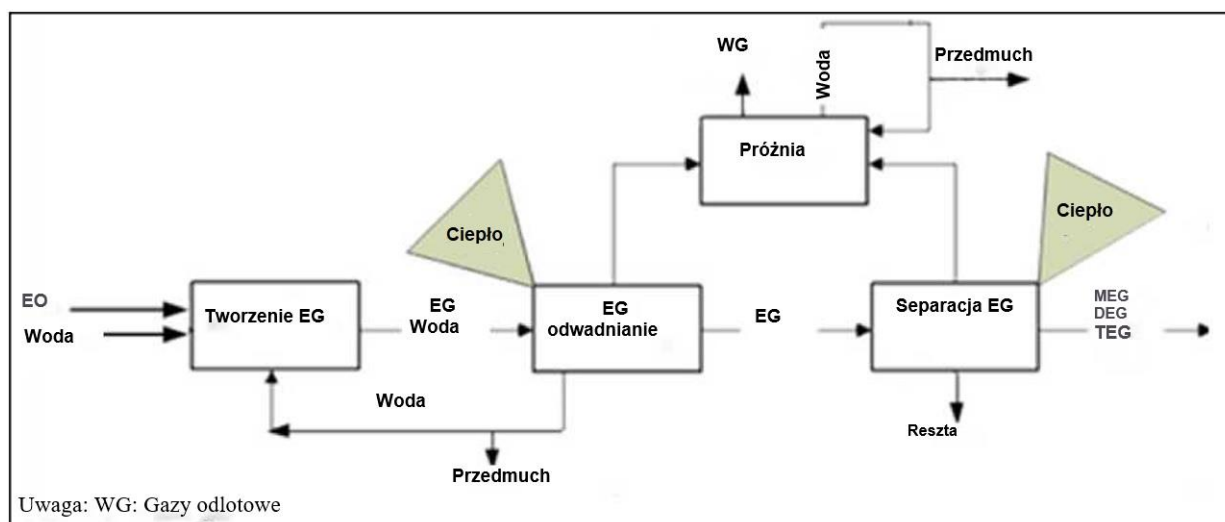
7.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Jeśli nie podano inaczej, dane dotyczące emisji i zużycia w tym rozdziale w odniesieniu do produkcji tlenku etylenu odnoszą się do procesu na bazie tlenu z wykorzystaniem metanu jako rozcieńczalnika. W niektórych miejscach zawarte są informacje dotyczące dawnego procesu opartego na powietrzu, głównie w celu zilustrowania korzyści dla środowiska wynikających z trasy opartej na tlenie.

Główne źródła emisji do powietrza i wody pokazano na Rycinie 7.3 w odniesieniu do zakładu produkującego EO oraz na Rycinie 7.4 dla układu EG.



Rycina 7.3: Schemat blokowy instalacji EO i jej źródeł emisji



Rycina 7.4: Schemat blokowy instalacji EG i jej źródeł emisji

7.3.1 Emisje do powietrza

Dość przestarzałe sprawozdanie [130, EC VOC Task Force 1990] podaje średnią zawartość VOC (przed obróbką) z zakładów produkujących tlenek etylenu jako 20,5 kg/t produktu tlenku etylenu. W instalacjach opartych na powietrzu VOC powstają głównie z odpowietrznika absorbera wtórnego i wieży frakcjonującej, natomiast w instalacjach opartych na tlenie głównymi źródłami są płuczka gazów wentylacyjnych i system absorpcji dwutlenku węgla. Porównanie powstawania VOC zostało przedstawione w poniższej tabeli.

Tabela 7.2: Specyficzne emisje do powietrza z produkcji EO

	Instalacje powietrzne	Instalacje na bazie tlenu
Metan (kg/t produktu EO)	6	3
Etylen (kg/t produktu EO)	92	0,1–2,5
Tlenek etylenu (kg/t produktu EO)	1	0,5

7.3.1.1 Oczyszczanie substancji obojętnych z sekcji reakcji

W przeciwieństwie do procesu opartego na powietrzu, w którym substancje obojętne usuwane z pętli gazowej tworzą duży strumień, obojętne oczyszczanie z procesu opartego na tlenie stanowi tylko niewielką część odzyskanego gazu (np. 0,1–0,2%) i składa się głównie z węglowodorów (np. metan, etan), a także trochę argonu i azotu. Obecne są również niewielkie ilości dichlorku etylenu lub chlorku etylu, które są wykorzystywane w małych ilościach do modyfikacji reakcji utleniania. Strumień ten jest przekazywany do sieci gazu opałowego do spalania.

Przedmuchi można umieścić powyżej (jak pokazano na rysunku 7.3) lub poniżej etapu usuwania CO₂. Zgodnie z danymi zgromadzonymi w przybliżeniu połowa instalacji ma oczyszczanie przed usuwaniem CO₂, a połowa dalej.

Skład oczyszczania obojętnego jest następujący:

- Część dwutlenku węgla, który powstaje w wyniku pełnego utlenienia części etylenu, będzie obecna niezależnie od tego, czy oczyszczanie następuje przed czy po etapie usuwania CO₂. Ze względu na dążenie do osiągnięcia selektywności, a nie wydajności konwersji w przeliczeniu na przepustowość, gaz używany w procesie recykulacji będzie również zawierał znaczne ilości nieprzereagowanego/nieutlenionego etylenu, a także obecny będzie nieprzereagowany tlen. Względne proporcje etylenu, tlenu i dwutlenku węgla zależą od szybkości dodawania odczynników, szybkości przemiany i selektywności reakcji utleniania oraz miejsca, w którym usuwany jest strumień oczyszczający.
- Recykulowany gaz procesowy, a więc gaz oczyszczony, nadal zawiera pewne ślady tlenu etylenu.
- Dodanie inhibitora chloroorganicznego (takiego jak chlorek etylu lub dichloroetan), który pomoże zminimalizować ilość etylenu całkowicie utlenionego do dwutlenku węgla, będzie oznaczać, że również ten będzie obecny w gazach recykulacyjnych (nie więcej niż poziom śladowy).
- Zazwyczaj dodawany jest rozcieńczalnik, zwykle metan, aby umożliwić bezpieczne działanie procesu przy wyższym stężeniu tlenu. Zgodnie z zebranymi danymi, w normalnych warunkach eksploatacji wszystkie instalacje używają metanu jako rozcieńczalnika.
- Zanieczyszczenia obecne w surowcach (np. etan i argon) oraz produkty uboczne powstające w procesie (np. aldehyd octowy, formaldehyd, kwas octowy i mrówkowy) będą również obecne na ogólnie bardzo niskich poziomach w strumieniu gazów oczyszczających, chociaż niektóre z nich (a także niektóre etyleny) zostaną w pewnym stopniu wchłonięte podczas etapu oczyszczania tlenu etylenu i mogą ostatecznie stanowić część frakcji lekkich [40, US EPA 1986], [42, Reuss i wsp. 2012], [90, Rebsdät i wsp. 2012].

7.3.1.2 Emisje do powietrza z sekcji dotyczącej usuwania CO₂

Część etylenu jest w pełni utleniona do dwutlenku węgla, dlatego też część z nich musi zostać usunięta ze strumienia gazów z procesu recyrkulacji, aby utrzymać stężenie CO₂ na odpowiednim poziomie. Dwutlenek węgla jest usuwany z gazów powstających w procesie recyrkulacji poprzez absorpcję odpowiedniej proporcji gazów powstających w procesie recyrkulacji po izolacji tlenu etylenu do odpowiedniego ośrodka (zwykle węglanu potasu), z którego dwutlenek węgla może zostać następnie zdesorbowany przez odpędzanie.

W procesie opartym na tlenie strumień górny urządzenia do usuwania dwutlenku węgla (pokazany na Rycinie 7.3 jako przedmuch CO₂) zawiera dwutlenek węgla, wodę (parę wodną) oraz niewielkie ilości etylenu, metanu, EO i aldehydów. Może być poddany obróbce termicznej lub katalitycznemu utlenianiu. Otrzymany strumień to zasadniczo czysty dwutlenek węgla (i woda) zawierający śladowe ilości węglowodorów (metan i/lub etylen). W miarę możliwości jest on sprzedawany klientowi. Częściej uzdatniany strumień jest wentylowany do atmosfery. Specyficzne poziomy emisji podano w Tabeli 7.3.

Tabela 7.3: Specyficzne emisje do powietrza z procesów EO

	Przed obróbką		Po obróbce	
	Wszystkie jednostki	Najniższe 50%	Wszystkie jednostki	Najniższe 50%
Etylen (kg/t EO z reaktora)	0,1–2	NI	NI	NI
Metan (kg/t EO z reaktora)	0–1	NI	NI	NI
Etylen i metan (kg/t EO z reaktora)	0,4–3	0,4–1	0*–3,1	0 -0,2.

* W przypadku przetwarzania poprzez utlenianie katalityczne/termiczne, emisje są uważane za zerowe.
Uwaga: NI = nie podano informacji.
Źródło: [41, CEFIC 2010]

Z kwestionariuszy uzyskano następujące zakresy (dla procesu tlenowego).

Tabela 7.4: Specyficzne emisje do powietrza z oczyszczania CO₂ w procesach EO

	Bez/przed ostateczną obróbką		Po utlenieniu katalitycznym	
	Liczba instalacji	Emisja (kg/t EO z reaktora)	Liczba instalacji	Emisja* (g/t EO z reaktora)
Metan	3	0,03–1,45	3	0,2–8
NM VOC	3	0,07–1,35	3	0,8–9

* W tym instalacje, w których strumień CO₂ jest zamiast tego wprowadzany do obrotu.

Zgłoszone wspólne metody monitorowania tych strumieni są następujące.

Tabela 7.5: Metody monitorowania emisji do powietrza

Sposób analityczny	NMVOC	Metan	Aldehydy
	DIN EN 13649 GC, GC/MS, HPLC	ISO 14965 EN GC	DIN EN 13649 GC/MS, HPLC
Częstotliwość	Raz w roku	Raz w roku	Raz w roku
Rozmiar próbki	1 000 cm ³	1 000 cm ³	1 000 cm ³
Odniesienie	Suszony CO ₂	Suszony CO ₂	Suszony CO ₂

7.3.1.3 Emisja VOC do powietrza z izolacji EO

Woda, do której wchłaniany jest tlenek etylenu, zawiera również niektóre z różnych lotnych związków organicznych, które są obecne w gazie z procesu recyrkulacji (np. etylen, aldehydy, inhibitor chloroorganiczny) i są one usuwane z zdesorbowanego tlenu etylenu przed jego oczyszczeniem. Koszty ogólne z kolumny prawdopodobnie zawierają również pewną ilość tlenu etylenu. Jeżeli nie zostaną one poddane procesowi recyklingu, fakt, że mogą zawierać tlenek etylenu i inne lotne związki organiczne oznacza, że przed ich uwolnieniem musiałyby zostać poddane odpowiedniej obróbce.

7.3.1.4 Emisje EO do powietrza z płuczek

Powszechnie stosowanym systemem oczyszczania strumieni wentylacyjnych zawierających EO, np. z odzysku/oczyszczania EO, jest płuczka mokra, która odzyskuje EO. Ma górny strumień azotu, który zawiera trochę EO. Jeżeli nie jest wymagana dalsza redukcja VOC, strumień wylotowy tej płuczki jest wentylowany do atmosfery. Zakres stężeń EO dla wszystkich jednostek wynosi 0,1–40 ppm wt (około 0,13–54 mg/Nm³), a najniższe 50% jednostek zawiera 0,1–3 ppm wag. (około 0,13–4 mg/Nm³) [116, CEFIC 2000], [90, Rebsdät i wsp. 2012], [41, CEFIC 2010].

7.3.1.5 Emisje do powietrza pochodzące z frakcjonowania EG

Gazy niekondensujące są odpowietrzane z systemu(-ów) próżniowego(-ych) obsługującego(-ych) parowniki i kolumny destylacyjne, które są stosowane odpowiednio do odwadniania i oddzielania poszczególnych glikoli etylenowych.

Substancje obecne w ewakuowanych gazach mogą obejmować:

- glikole etylenowe: charakteryzują się bardzo niską prężnością pary i jest mało prawdopodobne, aby były emitowane w ilościach materiału, w których stosowana jest efektywna kondensacja;
- VOC: wszelkie lekkie frakcje (lotne produkty uboczne aldehydu, które powstają na etapie hydrolizy i wszelkie nieprzereagowane tlenki etylenu) powinny być poddawane recyklingowi z wodą.

7.3.1.6 Emisje do powietrza pochodzące z otwartego chłodzenia pochłaniacza EO

Wodny dolny strumień separatora EO (desorbera) (patrz sekcja 7.2.2.2) musi być schłodzony przed powrotem do absorbera EO w celu utrzymania skuteczności scrubbingu.

Chociaż większość zakładów stosuje chłodzenie pośrednie, w niektórych zakładach woda wykorzystywana do pochłaniania EO jest schładzana w wieży chłodzącej. Ponieważ woda ta zawiera pewne ślady substancji organicznych, powietrze z wieży chłodniczej zawiera VOC. Nie ma bezpośredniego oczyszczania strumienia gazu opuszczającego chłodnię kominową, a opary z chłodni kominowej są odprowadzane do atmosfery. Zamiast tego redukuje się emisje VOC poprzez poprawę odpędzania w odpędzaczach EO. Końcowa emisja do atmosfery jest zazwyczaj mniejsza niż 0,03 kg VOC/t EO z reaktora) (w porównaniu z emisją do 0,6 kg VOC/t EO z reaktora bez optymalizacji usuwania izolacji [116, CEFIC 2000]). Jednakże kwantyfikacja emisji jest trudna, ponieważ zawartość VOC w strumieniu powietrza jest bliska lub nawet poniżej granicy wykrywalności, a zawartość substancji organicznych w wodzie absorbującej wykazuje jedynie niewielkie odchylenia od wlotu do wylotu wież chłodniczej.

7.3.2 Emisje do wody

Strumienie ścieków wodnych są zazwyczaj oczyszczane biologicznie w instalacjach centralnych wraz z innymi strumieniami (zob. dokument referencyjny BAT CWW), co utrudnia ustalenie rzeczywistego udziału w ogólnej emisji. Nieciągłe strumienie ścieków są również obecne. Płukanie urządzeń procesowych, na przykład przed konserwacją, powoduje powstanie słabego strumienia węglowodorów. Liczba operacji czyszczenia jest w dużym stopniu zależna od reżimu konserwacji, a częstotliwość usuwania zanieczyszczeń może wahać się od 10 razy w roku do jednego razu na pięć lat.

7.3.2.1 Ścieki z produkcji EO

Wchłanianie produktu tlenu etylenu w wodzie spowoduje nieuniknione powstawanie niektórych glikoli etylenowych. Ponieważ woda absorpcyjna jest poddawana recyklingowi, istnieje prawdopodobieństwo nagromadzenia się glikoli etylenowych i w związku z tym potrzebny jest strumień oczyszczający (jak pokazano na Rycinie 7.3), aby ograniczyć ten zakres. Ponadto, istnieje możliwość gromadzenia się soli w tej pętli recyklingowej.

Potrzeba strumienia czyszczącego polega przede wszystkim na zarządzaniu poziomem glikolu etylenowego, dlatego też glikole etylenowe będą obecne. Strumień oczyszczający może również zawierać kwasy organiczne lub ich sole, jeśli pH jest regulowane.

Strumień oczyszczający jest usuwany po stężeniu tlenu etylenu przed jego oczyszczeniem. Dlatego też strumień oczyszczający powinien zawierać jedynie śladowe ilości tlenu etylenu w normalnych warunkach eksploatacji.

Strumień oczyszczania jest zazwyczaj skoncentrowany w jednostce EO (w celu uzyskania produktów ubocznych nadających się do wprowadzenia do obrotu) lub kierowany do jednostki EG w celu ponownego wykorzystania i dalszego przetwarzania. Gdy stężenie substancji organicznych jest zbyt niskie, aby można było je odzyskać, a strumień oczyszczający nie spełnia wymogów jakościowych dotyczących ponownego wykorzystania w powiązanej instalacji EG, jest on odprowadzany jako ścieki i kierowany do oczyszczania biologicznego.

7.3.2.2 Ścieki z produkcji EG

Aby zmaksymalizować powstawanie glikolu monoetylenowego, podczas reakcji hydrolizy tlenu etylenu zwykle wykorzystuje się znaczny nadmiar wody stechiometrycznej. Zarówno ilość wytwarzanych ścieków, jak i ilość zużywanej wody są minimalizowane poprzez recykling wody po jej oddzieleniu od glikoli etylenowych. Aldehydy, które powstają podczas reakcji hydrolizy, pozostaną w wodzie, dlatego ich poziom należy kontrolować poprzez oczyszczenie części recykulowanej wody (patrz Rycina 7.4). Możliwe jest, że ta czystka może być usunięta jako ściek. Będzie on zawierał aldehydy i ewentualnie glikole etylenowe.

7.3.2.3 Emisje do wody z systemów podciśnieniowych

Oddzielenie poszczególnych glikoli etylenowych uzyskuje się poprzez wielokrotną destylację prowadzoną w warunkach próżni. Systemy stosowane do wytwarzania próżni mogą składać się z wyrzutników pary i/lub pomp z pierścieniem cieczowym, w którym to przypadku może powstać ściek wodny. Ponieważ glikole etylenowe łatwo ulegają kondensacji (ze względu na niskie ciśnienie pary) i mieszają się z wodą, wszelkie substancje obecne (tj. nieskondensowane lub porwane) w odsysanych gazach prawdopodobnie zostaną przeniesione do wszelkich ścieków, które mogą powstać w systemach próżniowych, albo kondensatu z wyrzutników pary, albo oczyszczenia wody z pomp z pierścieniami cieczowymi, które wykorzystują wodę (a nie glikol) jako ciecz uszczelniającą.

7.3.3 Zużycie surowców

7.3.3.1 Zużycie etylenu i tlenu

Produkcja EO/EG obejmuje dwa główne surowce: etylen i tlen (lub wcześniej powietrze). Typowe zakresy podane są w Tabeli 7.6.

Tabela 7.6: Zużycie surowców w procesach tlenu etylenu

		Proces oparty na tlenie	Proces powietrzny
Etylen	Selektywność (%)	75–90	65–75
	Zużycie: (kg/t EO z reaktora)	700–850	800–900
Tlen	Zużycie: (kg/t EO z reaktora)	600–1 100	

Źródło: [116, CEFIC 2000] zmieniona przez CEFIC w 2014 r

Zużycie surowców i zużycie energii zależy od selektywności katalizatora tlenu etylenu (patrz sekcja 7.4.3.1.1).

7.3.3.2 Zużycie EO w zakładach EG

Różne produkty uboczne (glikole mono-, di- i trietylenowe) mają potencjalne zastosowania i wartości, a zatem zużycie tlenu etylenu musi być postrzegane w kontekście pożądanego (lub przynajmniej akceptowanego) profilu produktu ubocznego.

Główną przyczyną wzrostu wskaźnika zużycia tlenu etylenu na tonę produktu docelowego może być utrata materiału w produkcji dolnym z końcowej kolumny separacyjnej.

Utrata glikoli etylenowych w procesie oczyszczania ze strumienia wody recykulowanej z powrotem do reaktora glikolowego spowoduje również wzrost zużycia tlenu etylenu.

7.3.3.3 Pozostałe zużycie w zakładach produkujących EO

Inne zużycie w zakładach produkujących EO obejmuje stosowanie metanu jako rozcieńczalnika, inhibitora chloroorganicznego (takiego jak chlorek etylu lub dichloroetan) oraz węgla potasu do absorpcji CO₂.

7.3.4 Zużycie energii

Proces EO/EG jest zarówno konsumentem, jak i producentem energii:

- Sekcja reakcji EO jest zazwyczaj producentem energii netto i jest ona wykorzystywana do wytwarzania pary. Produkcja pary zależy od selektywności katalizatora EO, która z kolei zależy od typu i wieku katalizatora.
- Sekcja EG jest odbiorcą energii netto. W sekcji odwadniania glikoli można zastosować system parownika z wieloma efektami, aby zmniejszyć zużycie energii. Ponadto, ciepło uwalniane w reaktorze glikoli jest wykorzystywane do zmniejszenia zużycia energii przez sekcję odwadniania glikoli.

Selektywność katalityczna i względne rozmiary sekcji EO i EG wpływają na ogólny bilans energetyczny jednostki i określają, czy zakład jest importerem czy eksporterem pary netto. Niska selektywność katalizatora (a tym samym zwiększone utlenianie etylenu do dwutlenku węgla) daje wyższy poziom uwalniania ciepła reakcji i wytwarzania pary wodnej w sekcji reakcji EO.

Oprócz wytwarzania pary, proces ten generuje również szereg strumieni ścieków gazowych i płynnych, które mogą być odzyskiwane jako paliwo dla pieców, elektrowni lub kotłów parowych. Optymalizacja bilansu energetycznego jest zatem zazwyczaj zintegrowana z lokalizacją. Ponieważ każdy zakład europejski ma inną charakterystykę, trudno jest podać sensowny zakres danych dotyczących zużycia energii. Nawet jeśli są one dostępne, należy zachować ostrożność w interpretacji, ponieważ mniejsze zużycie energii może oznaczać, że zakład przetwarza więcej etylenu na dwutlenek węgla.

Operacje frakcjonowania

Energia jest potrzebna do usunięcia wody z mieszaniny reakcyjnej glikoli etylenowych, a następnie do frakcjonowania poszczególnych glikoli etylenowych, które wymagają etapu parowania, po którym następuje seria destylacji.

Wytwarzanie próżni

Separacja poszczególnych glikoli etylenowych odbywa się poprzez szeregowo kolumny destylacyjne pracujące w próżni. Opcje wytwarzania próżni obejmują pompy z pierścieniem cieczowym i/lub wyrzutniki pary. Biorąc pod uwagę stopniowo wysokie temperatury wrzenia glikoli etylenowych, poziom próżni prawdopodobnie będzie wysoki, co prawdopodobnie przełoży się na stosunkowo wysokie zapotrzebowanie na energię.

Recykling gazu

Dążenie do selektywności, a nie do szybkości przekształcania oznacza, że znaczna część gazów procesowych musi zostać ponownie wprowadzona do reaktora. Będzie to wymagało eksploatacji sprzętów, które będą miały potencjalnie duże zapotrzebowanie na energię.

7.3.5 Zużycie wody

Wytwarzanie EO

W procesie tym wykorzystuje się wodę do absorpcji tlenu etylenu. Tlenek etylenu jest oddzielany od wody w późniejszym procesie, co pozwala na recykling wody (po odpowiednim schłodzeniu). Potrzebna jest dodatkowa woda, aby skompensować strumień oczyszczający z recykulowanej wody, który jest niezbędny do ograniczenia gromadzenia się glikoli powstających podczas wchłaniania.

Na zużycie wody netto może nieznacznie wpłynąć woda, która powstanie w wyniku pełnego utlenienia etylenu.

Wytwarzanie EG

Ponieważ glikole etylenowe produkowane są w procesie hydrolizy, w wyniku reakcji chemicznej następuje zużycie wody netto. Jednakże, aby ograniczyć powstawanie ciężkich glikoli, zwykle wykorzystuje się znaczny nadmiar stechiometryczny wody, która jest zwykle poddawana recyklingowi po jej wyparowaniu z mieszaniny glikoli etylenowych.

Głównym powodem zapotrzebowania na dodatkową wodę oprócz tej, która zareagowała, będzie zatem rekompensata za strumień oczyszczający z recyklowanej wody, która jest niezbędna do ograniczenia gromadzenia się aldehydów powstających podczas reakcji.

7.3.6 Współprodukty, produkty uboczne i wytwarzanie odpadów

7.3.6.1 Dwutlenek węgla

Jak wyjaśniono w opisie procesu (sekcja 7.2.2), dwutlenek węgla jest głównym produktem ubocznym bezpośredniego utleniania. Selektowność wynosząca 70-90 % odpowiadałaby maksymalnemu stosunkowi 0,86- 0,22 tony CO₂ na tonę EO wyprodukowanego w reakcji.

Strumień jest oczyszczany i albo skroplony przez jednostkę końcową w celu wprowadzenia do obrotu, albo uwolniony do atmosfery.

7.3.6.2 Pozostałości glikolu z odzysku i oczyszczania EO

Podczas oczyszczania tlenku etylenu powstaje pozostałość. Każdy strumień o wysokim stężeniu węglowodorów jest zwykle sprzedawany jako produkt uboczny (opcjonalnie po dalszym przetwarzaniu w instalacji EG) lub w inny sposób spalany jako odpad. W BREF LVOC z 2003 r. odnotowano, że szybkość powstawania wahała się w zakresie 0,5–10 kg/t EO z reaktora, a typowa zawartość węglowodorów wynosiła 40% wag. TOC [116, CEFIC 2000]. Zebrane dane wykazały wyższe wartości dla pozostałości glikolu z oczyszczania EO, wynoszące od 3 kg/t do 45 kg/t EO.

7.3.6.3 Katalizator zużytego oleju napędowego

Z czasem selektowność katalizatora będzie się pogarszać, aż do momentu, gdy trzeba będzie go zastąpić świeżym katalizatorem. Katalizator EO z czasem traci swoją wydajność i jest okresowo zmieniany (zazwyczaj co rok do czterech lat). Wskaźnik wytwarzania wynosi 0,12-0,8 kg/t EO (0,12-0,3 kg/t EO dla najniższych 50 % jednostek) [116, CEFIC 2000]. Katalizator jest wysyłany do rekuperatorów w celu odzyskania zawartości srebra. Obojętne, nieorganiczne wsparcie dla katalizatora wymaga składowania na wysypiskach po odzyskaniu srebra.

7.3.6.4 Strumienie oczyszczania i frakcje ciężkie z frakcjonowania i oczyszczania EG

W wyniku frakcjonowania i oczyszczania EG powstają pewne strumienie oczyszczania wraz z dolnym strumieniem ciężkich glikoli (oligomerów) z ostatniej kolumny separatora glikoli. Jeśli można znaleźć klientów, strumień jest zwykle sprzedawany. Alternatywnie można go spalić. Zebrane dane wskazują na pozostałości z separacji EG w zakresie od 1,4 kg/t do 21 kg/t EO, w tym przypadki, w których strumień oczyszczający z instalacji do oczyszczania EO jest kierowany do instalacji do oczyszczania EG.

7.4 Techniki do rozważenia przy ustalaniu BAT

W niniejszej sekcji opisano techniki (lub ich kombinacje) oraz związany z nimi monitoring, uznane za mogące potencjalnie osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w działalności objętej zakresem niniejszego rozdziału. Opisane techniki będą obejmowały zarówno stosowane technologie, jak i sposób projektowania, budowy, konserwacji, eksploatacji i likwidacji instalacji.

Obejmuje on techniki zintegrowane z procesem i środki stosowane na końcu procesu. Rozważa się również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie nimi, w tym minimalizację odpadów i procedury recyklingu, jak również techniki ograniczające zużycie surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisane techniki obejmują również środki stosowane w celu zapobiegania wypadkom i incydentom lub ograniczania ich skutków dla środowiska, jak również środki zaradcze na miejscu zdarzenia. Obejmują one również środki podejmowane w celu zapobiegania emisjom lub ograniczania ich w innych niż normalne warunki eksploatacji (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji). W stosownych przypadkach stosuje się odsyłacze do innych rozdziałów, aby uniknąć powtórzeń.

W załączniku III do dyrektywy wymieniono szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje zawarte w niniejszym rozdziale będą dotyczyć tych kwestii. W miarę możliwości standardowa struktura w tabeli 2.6 jest wykorzystywana do przedstawienia w zarysie informacji dotyczących każdej techniki, aby umożliwić porównanie technik i ocenę w odniesieniu do definicji BAT w dyrektywie.

Niniejszy rozdział nie musi zawierać wyczerpującej listy technik, które mogłyby być stosowane. Mogą istnieć lub mogą zostać opracowane inne techniki, które można uwzględnić przy ustalaniu BAT dla danej instalacji.

7.4.1 Techniki redukcji emisji do powietrza

7.4.1.1 Wybór drogi procesu: Wykorzystanie tlenu zamiast powietrza

Opis

Proces produkcji tlenku etylenu oparty na podawaniu tlenu zamiast powietrza.

Opis techniczny

Reakcja utleniania w celu wytworzenia tlenku etylenu jest przeprowadzana z użyciem tlenu zamiast powietrza w celu poprawy wydajności procesu (poprzez zwiększenie selektywności). Jako rozcieńczalnik (zamiast azotu) stosowany jest metan, który pozwala na wykorzystanie jako gazu opałowego przedmuchiwalcy inercyjnych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Niższe zużycie etylenu, mniejsze powstawanie dwutlenku węgla i mniejsza ilość gazu ziemnego.
- Pozwala na odzyskanie czystego dwutlenku węgla, który może być ponownie wykorzystany (np. do tworzenia osłony z gazu lub sprzedaży).
- Niższa emisja do powietrza.
- Niższe zużycie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

W Tabeli 7.6 w sekcji 7.3.3.1 wymienione są zakresy selektywności i zużycia w procesie opartym na tlenie, w tym udoskonalenia w porównaniu z procesem opartym na powietrzu.

Efekty między ośrodkami

Proces oparty na tlenie wymaga czystego tlenu jako surowca, a energia jest wykorzystywana do jego produkcji. Większa selektywność oznacza mniejsze wydzielanie/odzyskiwanie ciepła (zob. sekcja 7.3.4).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta ma zastosowanie w przypadku nowych instalacji lub większych modernizacji.

Aspekty ekonomiczne

Dodatkowe koszty zużycia czystego tlenu są z nadwyżką kompensowane przez mniejsze zużycie etylenu i niższe wymagania kapitałowe na tonę produktu. Redukowane są również koszty redukcji VOC.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Pierwsza generacja zakładów w UE wykorzystywała powietrze, ale zostały one zastąpione lub przekształcone w zakłady wykorzystujące czysty tlen. Wszystkie zakłady produkujące EO w UE używają obecnie czystego tlenu.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

7.4.1.2 Techniki ograniczania emisji VOC z sekcji reakcji

Zgodnie z gromadzeniem danych wszystkie instalacje wykorzystują oczyszczanie gazu obojętnego jako paliwo gazowe. Większość instalacji w UE odzyskuje etylen z przedmuchiwania obojętnego za pomocą PSA (adsorpcji) lub separacji membranowej.

7.4.1.2.1 Odzyskiwanie etylenu

Adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA) jest metodą rozdzielania, w której cząsteczki gazu są zatrzymywane na powierzchni stałej lub ciekłej (adsorbent, zwany również sitem molekularnym), która przedkłada określone związki nad inne i w ten sposób usuwa je ze strumieni ścieków. Więcej informacji można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

Separacja membranowa służy do skoncentrowania zawartości organicznej w celu jej odzyskania. Więcej informacji można znaleźć w dokumencie BREF CWW.

7.4.1.2.2 Przebieg przedmuchu związków obojętnych do jednostki spalania

Technika ta polega na odzyskiwaniu energii poprzez ponowne wykorzystanie strumienia jako paliwa, np. w kotłach zakładowych. Opis techniczny znajduje się w dokumencie BREF dotyczącym LCP.

7.4.1.3 Techniki zmniejszania emisji z systemu usuwania CO₂

Dwutlenek węgla jest usuwany przez absorpcję w gorącym roztworze węglanu. Dwutlenek węgla jest następnie usuwany z roztworu węglanu za pomocą niższego ciśnienia i ciepła. Strumień wentylacyjny składa się głównie z dwutlenku węgla i wody, ale zawiera również VOC (głównie etylen i metan).

Strumień dwutlenku węgla jest redukowany za pomocą dowolnej techniki, która poprawia selektywność reakcji utleniania (patrz sekcja 7.4.3.1).

7.4.1.3.1 Odzyskiwanie dwutlenku węgla przeznaczonego do sprzedaży jako produkt

Ponieważ dwutlenek węgla jest zazwyczaj izolowany w stosunkowo czystej postaci, można go korzystnie wykorzystać, zazwyczaj po dalszej obróbce, np. poprzez utlenianie katalityczne (patrz sekcja 7.4.1.3.3), w celu usunięcia VOC.

Korzystne wykorzystanie CO₂ zmniejszy emisję CO₂ do powietrza z instalacji. Wykonalność będzie zależała od sytuacji rynkowej i dostępności inwestorów zewnętrznych do budowy zakładu odzyskiwania CO₂.

Na podstawie cyklu życia, osiągnięta redukcja emisji CO₂ będzie zależała od sposobu wykorzystania CO₂ (np. w przypadku napojów bezalkoholowych) i alternatywnych źródeł CO₂ do tego wykorzystania.

W odpowiedziach na kwestionariusze około 40 % zakładów podało, że strumień CO₂ jest wprowadzany do obrotu.

7.4.1.3.2 Stopniowa desorpcja dwutlenku węgla

Opis

Odzysk etylenu i metanu z roztworu węglanu przed odpędzeniem dwutlenku węgla.

Opis techniczny

Przeprowadzenie rozhermetyzowania koniecznego do uwolnienia dwutlenku węgla z ośrodka absorpcyjnego w dwóch etapach zamiast jednego powoduje oddzielenie dwóch strumieni: głównego strumienia VOC od głównego strumienia CO₂.

„Flashery” mogą odzyskiwać znaczną ilość zaabsorbowanego etylenu i metanu z roztworu węglanu przed usunięciem dwutlenku węgla w odpędzaczu dwutlenku węgla. Górna część flashera może zostać poddana procesowi recyklingu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Niższa emisja do powietrza.
- Odzyskiwanie materiału.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Stosuje się do procesów utleniania na bazie tlenu.

7.4.1.3.3 Stosowanie utleniaczy do oczyszczania na końcu procesu

Gaz odlotowy z kolumny odpędowej CO₂ składa się głównie z CO₂ z lotnymi związkami organicznymi (np. etylenem i metanem) jako zanieczyszczeniami. Aby osiągnąć niski poziom VOC, można go poddać działaniu utleniaczy katalitycznych lub termicznych, w celu zmniejszenia emisji do powietrza lub umożliwienia ponownego wykorzystania oczyszczonego dwutlenku węgla.

Utleniacz katalityczny

Zob. opis w dokumencie BREF CWW.

- Zg Jest to wykorzystywane co najmniej w czterech lokalizacjach, zgodnie z gromadzeniem danych; trzy z zakładów to: Sasol, Marl (DE), IQA, Tarragona (ES) i Clariant, Gendorf (DE). Służy do oczyszczania dwutlenku węgla w celu ponownego użycia/wprowadzenia do obrotu lub do ostatecznego zmniejszenia emisji przed uwolnieniem do atmosfery.
- Po katalitycznym utlenianiu jedno miejsce zgłosiło ładunek 0,8 g NMVOC i 0,2 g metanu na tonę EO (z jednego pomiaru okresowego); inni zgłaszali obciążenia NMVOC 4–9 g/t i 8–9 g/t EO oraz obciążenia metanem 6–8 g/t oraz 1,3–1,9 g/t EO na podstawie odpowiednio pomiarów rocznych i miesięcznych.

Utleniacz termiczny

Zob. opis w dokumencie BREF CWW.

Jest on stosowany tylko w jednej z instalacji, która uczestniczyła w gromadzeniu danych - Ineos Oxide, Antwerpia (BE).

7.4.1.4 Techniki zmniejszania emisji do powietrza z izolacji EO

Techniki, które mogą być stosowane w celu zmniejszenia emisji VOC związanych z końcową frakcją lekką w normalnych warunkach eksploatacji, obejmują następujące elementy:

Rekompresja gazu w celu odzyskania energii lub substratów

- Recykling lekkich frakcji: lekkie frakcje górne, o których mowa w sekcji 7.3.1.3, można zebrać i zawrócić do pętli reaktora utleniania po rekompresji. Będzie się to wiązało z recyklingiem materiałów nieskondensowalnych, ale funkcje wbudowane w zarządzanie pętlą recyrkulacyjną powinny być w stanie sobie z tym poradzić. Nie przewiduje się, aby energia związana z rekompresją była wysoka.

Dopalenie termiczne

- Zob. dokument referencyjny CWW BREF.
- Ze względów bezpieczeństwa gaz surowy nie powinien zawierać wysokich stężeń EO, które mogą być wcześniej usunięte przez scrubbing na mokro.

Dopalenie katalityczne

- Zob. dokument referencyjny CWW BREF.

7.4.1.5 Usunięcie EO w celu umożliwienia odzysku VOC i ograniczenia emisji EO do powietrza

Oczyszczanie na mokro służy do usuwania EO ze strumieni procesowych (w celu umożliwienia odzysku/ ponownego użycia VOC) oraz ze strumieni gazów odlotowych (w celu zmniejszenia emisji EO oraz, ze względów bezpieczeństwa, przed ostatecznym oczyszczeniem w utleniaczach).

Scrubbing strumieni gazów procesowych

Większość poszczególnych strumieni wentylacyjnych w procesie zawiera oprócz EO również cenne składniki (etylen, metan). Strumienie są zazwyczaj kierowane do płuczki, która jest obsługiwana na najniższym poziomie możliwe ciśnienie, aby wszystkie otwory procesowe mogły być do niego doprowadzone. EO jest odzyskiwany poprzez absorpcję w wodzie i zawracany z powrotem do procesu. Górny strumień oczyszczalni jest kompresowany, a następnie zawracany z powrotem do procesu, nie pozostawiając żadnego strumienia ścieków reszkowych ani emisji do atmosfery.

Scrubbing strumieni gazów odlotowych

Strumienie wentylacyjne zawierające EO (np. z procesu lub z przechowywania), które są nieatrakcyjne dla recyklingu po powrocie do procesu, są zazwyczaj oczyszczane poprzez scrubbing na mokro. Tam, gdzie pozwala na to konfiguracja instalacji, odzyskany roztwór EO może zostać poddany recyklingowi z powrotem do procesu. Jeżeli nie przewiduje się odzyskiwania EO, można ewentualnie wymusić skrubowanie poprzez dodanie substancji żrących lub kwasu w celu wzmocnienia reakcji EO z glikolem. Zużyty płyn do płukania jest następnie wysyłany do obróbki biologicznej.

W zależności od zawartości VOC, oczyszczone gazy odlotowe będą kierowane do dalszej obróbki (utleniacz termiczny lub katalityczny).

7.4.1.6 Zapobieganie emisjom ulotnym

Ze względu na swój toksyczny i rakotwórczy charakter, wartości progowe dla EO w powietrzu są bardzo niskie (rzędu 1 ppm). Ze względów ochrony zdrowia w miejscu pracy przemysł podjął szeroko zakrojone środki w celu zapobieżenia uwolnieniom EO, w tym emisji niezorganizowanych, lub w celu wykrycia ich na wczesnym etapie, tak aby można było szybko podjąć środki zaradcze.

Oprócz ogólnych technik opisanych w rozdziale 2, szczególne techniki mające na celu minimalizację emisji niezorganizowanych mogą obejmować następujące elementy:

Techniki zapobiegania rozproszonej emisji VOC

- Staranny dobór materiału na uszczelki, O-ringi, uszczelki, itp. w trybie EO.
- Zastosowanie podwójnych uszczelnień lub uszczelnień tandemowych na pompach w trybie EO lub zastosowanie pomp z napędem w puszkach lub z napędem magnetycznym.

Sprzęt o wysokiej integralności

- Wyposażenie o wysokiej integralności obejmuje: zawory z podwójnym uszczelnieniem; pompy/sprężarki/agitatory z napędem magnetycznym; pompy/sprężarki/agitatory wyposażone w mechaniczne uszczelnienia zamiast uszczelnienia; oraz uszczelki o wysokiej integralności (takie jak spiralny zwój lub połączenie pierścieniowe) do zastosowań krytycznych.
- Ponieważ rozdzielanie glikoli etylenowych odbywa się pod próżnią, zmniejszenie wycieków (które nie są uważane za inne niż normalne warunki pracy w tym kontekście) zmniejszy ilość gazów nieskraplających się, które dostają się do instalacji destylacyjnej, zmniejszając w ten sposób objętość gazu obsługiwanej przez powiązane systemy próżniowe, a w konsekwencji prawdopodobne emisje z nich. Jednakże znaczna ilość wnikałego powietrza może mieć wpływ na osiągnięty poziom podciśnienia, co może mieć wpływ na charakter par technologicznych i może spowodować wyłączenie instalacji.

Ukierunkowane monitorowanie zanieczyszczeń w otaczającym powietrzu (dla zdrowia i bezpieczeństwa)

- Zastosowanie pasków metalowych wokół kołnierzy, z rurą wentylacyjną wystającą z izolacji, która jest regularnie monitorowana pod kątem uwalniania EO.
- Instalacja czułych systemów detekcji EO do ciągłego monitorowania jakości otaczającego powietrza (systemy te wykrywają również etylen).
- Monitorowanie personelu zakładu EO pod kątem narażenia na EO (ponieważ narażenie oznacza emisję). [94, CEFIC 2000], [95, Swedish EPA 2000].

7.4.1.7 Techniki zapobiegania lub ograniczania emisji lotnych związków organicznych z chłodzenia EO

Emisje pochodzące z otwartego chłodzenia absorbentu EO w ramach cyklu absorpcja-desorpcja EO można ograniczyć poprzez kontrolę zawartości VOC lub najlepiej zapobiegać im poprzez pośrednie chłodzenie absorbentu za pomocą wymienników ciepła.

7.4.1.7.1 Całkowite usunięcie EO przez odpędzanie

Opis

Emisje są kontrolowane przez odpędzanie przed otwartym układem chłodzenia, aby zapewnić, że nie pozostanie EO i aby zmniejszyć inne VOC.

Opis techniczny

Technika ta polega na utrzymywaniu odpowiednich warunków operacyjnych i wykorzystaniu monitorowania online operacji usuwania EO, aby upewnić się, że cała EO została usunięta; oraz zapewnienie odpowiednich systemów ochrony w celu uniknięcia emisji EO podczas innych niż normalne warunki eksploatacji.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższa emisja do powietrza EO i innych VOC.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Redukcja emisji VOC do poziomu poniżej 0,03 kg/t EO z byłego reaktora (patrz sekcja 7.3.1.6).

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Stosuje się w przypadku, gdy chłodzenie odbywa się w otwartych chłodniach kominowych.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Według CEFIC, 2 z 11 zakładów stosuje otwarte systemy chłodzenia dla EO absorbentu. Oba stosują rozległe usuwanie, aby zmniejszyć EO/VOC.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

7.4.1.7.2 Chłodzenie pośrednie**Opis**

Zastosowanie pośredniego chłodzenia absorbentu EO zamiast otwartych systemów chłodzenia.

Opis techniczny

Chłodzenie pośrednie odbywa się w układzie zamkniętym z wymiennikami ciepła i oddzielnym czynnikiem chłodniczym (w tym przypadku wodą chłodzącą).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Brak emisji VOC do powietrza z układu chłodzenia.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Stosowanie pośrednich układów chłodzenia w celu obniżenia temperatury cieczy jest standardową operacją w przemyśle chemicznym (podczas gdy otwarte układy chłodzenia cieczy procesowych są zwykle wyjątkiem). W przypadku zamkniętych obiegów chłodniczych, tzn. gdy woda chłodząca jest poddawana recyklingowi, chłodnie, takie jak wieże chłodnicze, muszą być zintegrowane lub, w przypadku istniejących systemów na miejscu, dostosowane do dodatkowej pracy.

Aspekty ekonomiczne

Zakłada się, że zastąpienie otwartych systemów chłodzenia EO chłodzeniem pośrednim jest dużą inwestycją.

Siły napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Według CEFIC, 9 z 11 zakładów stosuje pośrednie chłodzenie absorbentu EO.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

7.4.1.8 Składowanie

W ramach środków bezpieczeństwa etylen i tlen są zazwyczaj przechowywane poza jednostkami EO/EG i są doprowadzane do jednostki procesowej za pomocą rur. Zobacz: EFS BREF.

Zbiorniki ciśnieniowe znajdują się pod płaszczem azotowym i mogą być chłodzone.

- EO jest zazwyczaj przechowywany w zbiornikach ciśnieniowych. Azot służy jako rozcieńczalnik w celu utrzymania fazy parowej poza strefą wybuchową. Ważną kwestią jest unikanie wnikania powietrza, które mogłoby tworzyć wybuchową mieszaninę par z EO lub innych zanieczyszczeń, które reagują z EO lub które mogłyby katalizować niekontrolowane reakcje EO.
- EG i cięższe glikole są przechowywane w zbiornikach atmosferycznych, ponieważ glikole mają niższe ciśnienie pary, a emisja do powietrza jest znikoma.

Otwory zbiorników EO i otwory odpowietrzające z operacji ładowania są zazwyczaj kierowane do płuczki wodnej, która zapewnia prawie 100% odzysku EO (patrz rozdział 7.4.1.5).

7.4.2 Techniki ograniczania emisji do wody

Niniejszy dokument odnosi się wyłącznie do oczyszczania ścieków u źródła i konkretnych oczyszczalni wstępnych. Większość instalacji EO posiada zbiorczy kolektor ściekowy, który jest wysyłany do oczyszczalni ścieków.

7.4.2.1 Techniki redukcji ścieków z produkcji EO

7.4.2.1.1 Zastosowanie przedmuchu z jednostki EO w układzie EG

Opis

Wykorzystanie wodnych strumieni płuczających z jednostki EO w jednostce EG.

Opis techniczny

Strumienie oczyszczające z instalacji EO są wysyłane do procesu glikoli etylenowych (który ma stałe zapotrzebowanie na wodę netto) i nie są odprowadzane jako ścieki. Stopień, w jakim oczyszczanie może być ponownie wykorzystane w procesie produkcji wyrobów z grupy EG, zależy od kwestii jakości produktu z grupy EG.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji do wody.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

W zależności od bilansu wodnego, energia może być potrzebna do usunięcia dodatkowej wody z odzyskanego strumienia wody/glikolu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Opcja ta jest oczywiście zależna od tego, czy produkcja glikolu etylenowego będzie kolokowana z produkcją tlenu etylenowego.

Względy jakościowe mogą nakładać ograniczenia na stosowanie tej techniki, jeżeli strumień oczyszczający zawiera zanieczyszczenia, które mogą mieć wpływ na jakość produktów końcowych. W zależności od zakładu (i jego oryginalnego projektu), może nie być możliwe przetworzenie tego strumienia, ponieważ produkty końcowe (takie jak wysokiej czystości MEG) byłyby off spec lub złej jakości, co uniemożliwia ich sprzedaż.

Aspekty ekonomiczne

W zależności od bilansu wodnego, korzyści z odzysku glikoli i ponownego wykorzystania wody mogą być zmniejszone o koszty operacyjne związane z usuwaniem dodatkowej wody ze strumienia odzyskanej wody/glikolu.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Niektórzy operatorzy z UE zgłaszali stosowanie tej techniki podczas gromadzenia danych.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

7.4.2.1.2 Destylacja strumieni wodnych**Opis techniczny**

Strumienie oczyszczające z jednostki EO i frakcjonowania EG o wysokiej zawartości glikolu mogą być kierowane do jednostki destylacyjnej lub parowej, która może znajdować się wewnątrz instalacji glikolu lub specjalnej jednostki do odzyskiwania (większości) glikoli i (częściowego) recyklingu wody z powrotem do procesu.

Technika ta jest stosowana w jednostkach EO i EG do zagęszczania strumieni wodnych w celu odzyskiwania glikoli lub umożliwienia ich usuwania (np. poprzez spalanie) oraz umożliwienia (częściowego) ponownego wykorzystania/recyklingu wody.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Ograniczenie emisji do wody.
- Poprawa efektywności wykorzystania zasobów (odzyskiwanie produktów, ponowne wykorzystanie wody).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii w procesie destylacji (ale zmniejszone zużycie energii w oczyszczalni ścieków i w procesie spalania odpadów).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Jeśli chodzi o gospodarkę ściekową, technika ta jest stosowana w celu uniknięcia zrzucania dużych ilości TOC/COD do biologicznej oczyszczalni. Przy niskich stężeniach glikole łatwo ulegają biodegradacji.

W zależności od projektu zakładu produkującego EO, wdrożenie tej techniki w istniejącym zakładzie produkującym EO może wiązać się z poważnymi zmianami i inwestycjami oraz potencjalnie niższą wydajnością energetyczną i jakością produktu.

Aspekty ekonomiczne

Korzyści z obniżonych kosztów przetwarzania (ścieki, odpady) oraz z odzyskanych glikoli (które jednak mogą mieć stosunkowo niską jakość/wartość).

Siły napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Niektórzy operatorzy z UE zgłaszali stosowanie tej techniki podczas gromadzenia danych.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

7.4.3 Techniki zmniejszania zużycia surowców

Głównymi surowcami stosowanymi w procesie EO/EG są etylen i tlen.

7.4.3.1 Techniki zmniejszania zużycia etylenu

Techniki, które mogą być stosowane w celu zmniejszenia specyficznego zużycia etylenu spowodowanego tworzeniem się dwutlenku węgla w normalnych warunkach eksploatacji, obejmują następujące elementy.

7.4.3.1.1 Wybór katalizatora

Zdecydowanie najważniejszym czynnikiem powodującym, że zużycie surowców jest większe niż zużycie stechiometryczne, jest ograniczona selektywność katalizatora EO. Poczyniono znaczne postępy w zakresie poprawy działania katalizatorów, zmniejszając straty surowców o ponad 50 %, a dalsze wysiłki są kontynuowane, głównie ze względu na czynniki ekonomiczne.

Brak selektywności katalizatora spowoduje, że większa część etylenu zostanie utleniona do dwutlenku węgla, zmniejszając tym samym udział etylenu, który jest przetwarzany na tlenek etylenu.

Selektywność katalizatora, wyrażona jako liczba kretów EO wytworzonych na jeden kret zużytego etylenu, jest miarą wydajności reaktora i pokazuje, jak wydajnie etylen jest wykorzystywany przez katalizator.

Selektywność katalityczna wzrosła z 50 % do około 90 %. Zostało to osiągnięte poprzez optymalizację materiałów pomocniczych (np. tlenek glinu) i dystrybucji srebra oraz poprzez wykorzystanie promotorów i moderatorów. Selektywność katalityczna ma duży wpływ na zużycie surowców i powstawanie produktu ubocznego w postaci dwutlenku węgla.

Starzenie się katalizatorów powoduje spadek aktywności i selektywności. Starzenie się może być spowodowane gromadzeniem się trucizn katalitycznych (np. siarki z etylenu lub metanu), efektami mechanicznymi (np. ścieranie, blokowanie porów) i aglomeracją cząstek srebra; to ostatnie może zmniejszyć powierzchnię srebra (i związaną z tym aktywność katalizatora) o 50 %, co w pewnym stopniu jest kompensowane przez podniesienie temperatury reakcji (np. do maksymalnie 300 °C).

W przypadku świeżego katalizatora, zwiększona selektywność przynosi nie tylko wyższą wydajność EO, ale również mniejsze wytwarzanie ciepła, co z kolei zwiększa żywotność katalizatora. Jednakże katalizatory o najwyższej selektywności starzeją się szybciej i muszą być częściej wymieniane. [90, Rebsdatt i wsp. 2012], [41, CEFIC 2010].

7.4.3.1.2 Kontrola działania katalizatora

Opis

Kontrola działania katalizatora w celu zmniejszenia częstotliwości wymiany.

Opis techniczny

Selektywność katalityczna stopniowo maleje wraz z upływem czasu, co skutkuje zwiększonym zużyciem surowca na tonę wyprodukowanego EO. Koncepcyjnie rzecz biorąc, mniejsze zużycie surowców w okresie eksploatacji katalizatora można osiągnąć poprzez częstszą wymianę katalizatora. W celu rozpoznania spadku aktywności katalizatora utrzymywane są zaktualizowane bilanse części dotyczącej reakcji, w oparciu o odpowiednie parametry, takie jak ciepło reakcji lub tworzenie się CO₂.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Niższe zużycie etylenu i tlenu.
- Niższa emisja CO₂ do powietrza.

Efekty między ośrodkami

Wzrost częstotliwości wymiany katalizatorów powoduje zwiększenie ilości zużytego katalizatora do odzysku.

Aspekty ekonomiczne

Korzyści wynikające z utrzymania wysokiej wydajności katalizatora obejmują niższe koszty wynikające z mniejszego zużycia etylenu.

Jeśli chodzi o koszty, zwiększenie częstotliwości wymiany katalizatorów wiąże się z wyższymi kosztami katalizatorów i mniejszą wydajnością ekonomiczną wynikającą ze zmniejszonej przepustowości spowodowanej przestojami technologicznymi niezbędnymi do wymiany katalizatora.

Decyzja o tym, jaki poziom działania spowoduje wymianę katalizatora, będzie zależała od oceny uwzględniającej również czynniki ekonomiczne.

7.4.3.1.3 Stosowanie inhibitorów

Dodanie inhibitora chloroorganicznego (takiego jak chlorek etylu lub dichloroetan) do wsadu w reaktorze w celu zwiększenia selektywności i zmniejszenia proporcji etylenu, który jest całkowicie utleniony do dwutlenku węgla, jest powszechną praktyką. Zgodnie z zebranymi danymi, większość zakładów stosuje chlorek etylu (0,5-2,5 kg/h).

Inhibitor będzie również obecny w gazie używanym w procesie recykulacji i może przyczyniać się do emisji do powietrza poprzez przedmuchiwanie inercyjnie z cyklu reakcji.

7.4.3.1.4 Optymalizacja procesów

Techniki, które mogą być stosowane w celu zmniejszenia określonego zużycia etylenu poprzez ograniczenie powstawania dwutlenku węgla, strat etylenu z procesu lub strat produktu tlenku etylenu są następujące:

Jakość metanu

Obecność ciężkich składników może mieć negatywny wpływ na działanie inhibitora katalitycznego, co z kolei może zwiększać stopień tworzenia się dwutlenku węgla.

Materiały konstrukcyjne

Tworzenie aldehydu z tlenku etylenu może być katalizowane przez szereg materiałów. Staranny dobór materiałów konstrukcyjnych (i ewentualnie odpowiedni system konserwacji) może zatem ograniczyć powstawanie takich zanieczyszczeń. Jednakże wzrost zużycia etylenu spowodowany powstawaniem aldehydów uważany jest za mało istotny.

Warunki reakcji

Na selektywność procesu dla tlenku etylenu będzie miało wpływ ciśnienie, temperatura, itp. Warunki reakcji są zoptymalizowane w taki sposób, aby zminimalizować powstawanie dwutlenku węgla.

Jakość surowców

Zmniejszenie zawartości składników obojętnych w surowcach etylenowych i tlenowych ograniczy zakres, w jakim konieczne jest oczyszczanie gazu procesowego w celu kontroli gromadzenia się takich składników obojętnych, a tym samym ograniczy ilość etylenu, która musi zostać zmarnowana w procesie. Może również ograniczyć emisję VOC do powietrza z procesu, w którym strumień oczyszczający nie jest wykorzystywany w sposób korzystny. Surowce będą jednak musiały być kupowane zgodnie z ogólnymi specyfikacjami, a zatem będzie istniało ograniczenie tego, co można osiągnąć w tym zakresie.

Dynamiczna kontrola stopnia oczyszczenia

Posiadanie solidnych podstaw do określenia wymaganego stopnia odmulania i upewnienie się, że nie zostanie on przekroczony, jest kluczowym sposobem ograniczenia stopnia odmulania. Stały stopień odmulania może skutkować większym stopniem odmulania niż jest to rzeczywiście wymagane.

Techniki, które mogą być stosowane w celu zmniejszenia określonego wskaźnika zużycia etylenu, obejmują poniższe techniki:

Tworzenie glikolu

Zmniejszenie ilości glikoli etylenowych i ciężkich związków organicznych, które powstają podczas izolacji tlenku etylenu, zmniejszy zużycie etylenu w ocenie produkcji tlenku etylenu. Możliwe jest jednak, że niektóre z utworzonych glikoli etylenowych mogą być wykorzystane do uzupełnienia produkcji glikolu etylenowego, jeżeli tlenek etylenu i/lub glikole etylenowe są produkowane w tym samym zakładzie.

Straty magazynowe

Emisja tlenku etylenu z przechowywania może być niewielka nie tylko z powodu dobrej konstrukcji wentylacji, ale być może z powodu dobrych rozwiązań w zakresie płukania wentylacji. Recykling zużytego płynu z płuczki do procesu odzyskiwania glikoli etylenowych zmniejsza straty produktu i zmniejsza ładunek odprowadzany do oczyszczalni ścieków, choć efekt może być niewielki.

7.4.3.2 Techniki zmniejszania zużycia EO w produkcji EG

Stopień zużycia tlenku etylenu można zmniejszyć poprzez zmniejszenie proporcji tlenku etylenu, który jest przekształcany w ciężkie związki organiczne, które pozostają jako produkt końcowy z końcowej kolumny separacyjnej i które zazwyczaj (ale niekoniecznie) są uważane za pozostałość. Techniki, które mogą być stosowane w celu zmniejszenia specyficznego zużycia tlenku etylenu w wyniku zmniejszenia ciężkiego/cieęższego tworzenia się glikolu w normalnych warunkach pracy, obejmują następujące elementy:

a) Optymalizacja reakcji hydrolizy

Stosowanie znacznego nadmiaru wody sprzyja tworzeniu się glikolu monoetylenowego, a nie cięższych glikoli (patrz punkt 7.4.5.2.1).

b) Efektywne frakcjonowanie

Im bardziej wydajne są końcowe kolumny separacyjne, tym mniejsze są straty glikoli w ich produkcji dennym. Starając się zmaksymalizować potencjał separacji, możliwe jest, że w wyniku zastosowania zwiększonego współczynnika refluksu i/lub wyższej próżni powstanie większe zapotrzebowanie na energię.

7.4.4 Techniki zmniejszania zużycia energii

Energia elektryczna i para są głównymi mediami wykorzystywanymi w instalacjach EO/EG i zazwyczaj stanowią znaczną część kosztów produkcji.

Ustalenie kryteriów lub celu

Produkty uboczne reakcji wytwarzają energię. Prowadzi to do wzajemnych powiązań lub kompromisu pomiędzy selektywnością katalizatora EO a bilansem cieplnym: im bardziej wydajny jest katalizator, tym mniej pary powstaje w reaktorach EO. Każda instalacja (w zależności od przypadku) decyduje o tym, czy bardziej istotna jest wydajność energetyczna czy surowcowa.

Bilans energetyczny instalacji zależy również od względnej wielkości sekcji EO i EG. Jeżeli proces EO/EG jest eksporterem netto pary, sposób ponownego wykorzystania tej energii w kompleksie nabiera pierwszorzędного znaczenia. Do pewnego stopnia kompleks EO/EG może pełnić rolę kotłowni dla danego terenu, co może utrudniać stosowanie bardziej selektywnych katalizatorów, które pozwoliłyby na eksport mniejszej ilości pary.

Zużycie pary wodnej w procesie EO/EG wynika głównie z destylacji, a czasami z turbin napędzających sprężarki gazu.

Metody minimalizacji zużycia pary wodnej w procesie destylacji podczas projektowania nowej instalacji są dobrze znane. W przypadku istniejących kolumn destylacyjnych można zastosować techniki powtórnego pakowania i przepakowywania, a technologie, które często mają niewielki wpływ na zużycie pary wodnej, są wykorzystywane głównie do usuwania „wąskich gardeł” w zakresie wydajności.

O ile nie stosuje się turbin parowych, głównym odbiorcą energii elektrycznej w procesie EO/EG jest sprężarka gazu recyrkulacyjnego w bloku EO. Stosowane są zwykłe sposoby redukcji zużycia energii przez sprężarki (np. efektywna konstrukcja, redukcja spadków ciśnienia itp.).

7.4.4.1 Frakcjonowanie

Techniki dostępne w celu zmniejszenia ogólnego zużycia energii związanego z odwadnianiem i frakcjonowaniem glikoli etylenowych obejmują następujące elementy:

Obniżony poziom wody

Ograniczenie nadmiaru wody w reakcji glikoli zmniejszy ilość wody, która musi zostać odparowana. Jednakże, prawdopodobnie zwiększy to względną ilość powstających ciężkich glikoli, a także wywoła efekt domina w postaci zwiększenia energii wymaganej na kolejnym etapie frakcjonowania, ze względu na konieczność przepuszczenia większej ilości materiału przez łańcuch kolumn frakcjonujących.

Hydroliza węgla etylenu

Zamiast hydrolizy tlenu etylenu, hydroliza węgla etylenu wymaga mniejszego nadmiaru wody, a zatem spowodowałaby mniejsze ogólne zużycie energii. Węgiel etylenu mógłby być produkowany przy użyciu CO₂ wyizolowanego z procesu tlenowego (CO₂ jest uwalniany podczas hydrolizy, więc może być poddany recyklingowi), chociaż wymagałoby to szczególnych warunków procesu.

Konfiguracja parowania

Zastosowanie parownika z wieloma efektami byłoby bardziej energooszczędne, ponieważ pozwoliłoby na zmniejszenie zużycia pary. Może się to wiązać z koniecznością stosowania pomp próżniowych i/lub rekompresji par.

Projektowanie kolumn destylacyjnych

Kolumna o dobrych właściwościach rozdzielczych (ze względu na efektywne upakowanie, wysokość itp.) może zmniejszyć wymagany współczynnik refluksu, zmniejszając tym samym zapotrzebowanie na energię odparowania podczas frakcjonowania.

Integracja cieplna pomiędzy systemami destylacyjnymi

Technika ta polega na wykorzystaniu ciepła z jednej kolumny jako (częściowego) wkładu ciepła do innej kolumny – potencjalne różnice w poziomach próżni mogą wpływać na różnice temperatur. Można tego dokonać przy pomocy takich metod, jak analiza Linnhoffa (między jednostkami produkcyjnymi EO i EG, a na zewnątrz między kompleksem EO/EG a otaczającym go zakładem).

Wcześniejsze konstrukcje wykorzystywały w tym zastosowaniu tace. Obecne konstrukcje wykorzystują strukturalne opakowania i tacki w celu zwiększenia wydajności (tylko w przypadku zmodernizowanych urządzeń).

7.4.4.2 Energia z wytwarzania próżni

Kombinacja wyrzutników pary i pomp z pierścieniem cieczowym

Zastosowanie wyrzutników pary i pomp z pierścieniem cieczowym w połączeniu może być bardziej efektywne energetycznie.

Integralność zakładów

Zmniejszenie liczby nieszczelności (które w tym kontekście nie są uważane za przyczyniające się do innych niż normalne warunki eksploatacji) spowoduje zmniejszenie ilości przedmiotów nieskondensowanych, które muszą być przenoszone, a tym samym zmniejszenie obciążenia systemów próżniowych.

7.4.5 Techniki mające na celu zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów

7.4.5.1 Techniki, które należy rozważyć w odniesieniu do zużytych katalizatorów

Koncepcyjnie zużycie katalizatora EO (w przeliczeniu na t/t wyprodukowanego EO) można by zminimalizować, uruchamiając katalizator na dłuższy czas przed jego wymianą na nową partię. Jednak starzejący się katalizator stopniowo traci swoją selektywność i dlatego musi zostać zastąpiony. Częstotliwość wymiany zależy od wyboru katalizatora (patrz sekcja 7.4.3.1.1) i kontroli jego działania (patrz sekcja 7.4.3.1.2).

Zazwyczaj zużyty katalizator EO jest wysyłany do zewnętrznego urządzenia do odzyskiwania cennego srebra. Po regeneracji srebra, obojętny nośnik wymaga przetworzenia.

7.4.5.2 Techniki zmniejszania ilości odpadów organicznych z EO i EG

7.4.5.2.1 Optymalizacja reakcji hydrolizy

Opis

Na względną ilość ciężkich glikoli tworzących się w jednostce glikolowej można wpłynąć do pewnego stopnia poprzez zmianę stosunku wody do EO w zasilaniu reaktora glikolowego.

Opis techniczny

Wyższy stosunek wody do EO powoduje mniejszą koprodukcję cięższych glikoli, ale z drugiej strony wymaga więcej energii do odwadniania glikolu. Egzekwowanie reakcji hydrolizy może nie zawsze być pożądane ze względu na fakt, że ograniczy ono również powstawanie produktów ubocznych DEG i TEG, które są zwykle sprzedawane.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszona ilość ciężkich glikoli, prawdopodobnie wymagających przetwarzania.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dane dotyczące ilości pozostałości wytworzonej na tonę tlenu etylenu znajdują się w sekcjach 7.3.6.2 i 7.3.6.4.

Efekty między ośrodkami

Zwiększone zużycie energii do odwadniania glikolu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Wyższy stosunek wody do EO powoduje mniejszą koprodukcję cięższych glikoli, ale z drugiej strony wymaga więcej energii do odwadniania glikolu.

Siły napędowe do wdrożenia

Korzyści ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

W kwestionariuszach prawie wszyscy operatorzy potwierdzili stosowanie kontroli/optymalizacji stosunku hydrolizy jako techniki zapobiegania powstawaniu odpadów.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

7.4.5.2.2 Izolacja i sprzedaż produktów ubocznych z jednostek EO**Opis**

Stężona frakcja organiczna otrzymana po odwodnieniu ciekłych ścieków z odzysku EO jest destylowana w celu uzyskania cennych glikoli krótkołańcuchowych i cięższych pozostałości (zawierających ciężkie glikole i sole organiczne) przeznaczonych do sprzedaży lub usunięcia (spalenia).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dane dotyczące ilości wytwarzanych pozostałości na tonę tlenu etylenu znajdują się w sekcji 7.3.6.2.

Tylko jeden operator zgłosił ilości odpadów do usunięcia (spalenia), które mieściły się w zakresie zaledwie kilku g/t EO, co również w przypadku tego miejsca wskazuje, że większość pozostałości jest wprowadzana do obrotu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

W zależności od projektu, wdrożenie techniki w istniejącym zakładzie produkującym EO może wiązać się z poważną renowacją i inwestycją, przy potencjalnie niższej wydajności energetycznej i jakości produktu.

Jeśli chodzi o redukcję odpadów, nie ma potrzeby izolowania produktów ubocznych, jeśli frakcja organiczna może być sprzedawana jako całość.

Przykładowe zakłady

Zgodnie z kwestionariuszami w większości zakładów sprzedawane są pozostałości po oczyszczaniu EO. Niektóre podmioty gospodarcze odpowiedziały, że spalą pozostałości z jednostki EO i/lub EG, jeśli nie będą mogły zostać sprzedane.

7.4.5.2.3 Izolacja produktów ubocznych z jednostek EG przeznaczonych do sprzedaży

Opis

W przypadku agregatów EG ciężka frakcja glikoli może być sprzedawana jako taka lub dalej frakcjonowana w celu uzyskania czystych, wartościowych glikoli.

Opis techniczny

Dolny strumień ostatniej kolumny destylacyjnej urządzenia do frakcjonowania glikolu zawiera wyższe wrzące glikole etylenowe (ciężkie glikole). Skład tego strumienia zależy od stopnia oddzielenia niżej wrzących produktów glikolowych. Typowe związki to glikol trietylenowy, glikol tetraetylenowy i wyższe glikole etylenowe.

Strumień może być sprzedawany jako taki lub frakcjonowany w celu uzyskania czystego glikolu handlowego. Jeżeli strumień nie jest wprowadzany do obrotu jako taki, odzysk glikoli jest zmaksymalizowany, aby zminimalizować odpady, które mają być usunięte.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dane dotyczące ilości wytwarzanych pozostałości na tonę tlenu etylenu znajdują się w sekcji 7.3.6.4.

Tylko jeden operator zgłosił ilości odpadów do usunięcia (spalenia), które mieściły się w zakresie zaledwie kilku g/t EO, co również w przypadku tego miejsca wskazuje, że większość pozostałości jest wprowadzana do obrotu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Jeśli chodzi o redukcję odpadów, nie ma potrzeby izolowania produktów ubocznych, jeśli frakcja organiczna może być sprzedawana jako całość.

Przykładowe zakłady

Zgodnie z kwestionariuszami, w większości zakładów (tj. we wszystkich zakładach, które dostarczyły informacji), ciężkie pozostałości glikolu z jednostki EG są wprowadzane do obrotu. Niektóre podmioty gospodarcze odpowiedziały, że spalą pozostałości z jednostki EO i/lub EG, jeśli nie będą mogły zostać sprzedane.

7.5 Nowo powstające techniki

7.5.1 Koprodukcja węgla difenyłu (DPC) i glikolu etylenowego.

Opis

Dwutlenek węgla, fenol i tlenek etylenu reagują ze sobą tworząc DPC i glikol etylenowy.

Głównym produktem jest DPC (głównie do produkcji poliwęglanu), a korzyści dla środowiska związane są z produkcją DPC drogą wolną od fosgenów. W kontekście procesu TE/EG, koprodukcja gazów cieplarnianych może zastąpić część gazów cieplarnianych produkowanych bezpośrednio z EO.

Alternatywnie, proces może być prowadzony z użyciem tlenku propylenu zamiast tlenku etylenu, który nie byłby wtedy związany z produkcją EG.

Opracowanie komercyjne

Przez Shell.

Poziom ochrony środowiska

Korzyści dla środowiska naturalnego są:

- zastępowanie fosgenu (unikanie emisji i kwestii bezpieczeństwa związanych z produkcją i obsługą fosgenu);
- zużycie/transformacja dwutlenku węgla.

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Za kilka lat; zakład pilotażowy w eksploatacji.

Bibliografia

[105, Shell 2011].

7.5.2 Produkcja MEG za pomocą szczawianu dimetylu

Opis

Glikol monoetylenowy (MEG) jest produkowany poprzez redukcję szczawianu dimetylu (DMO) za pomocą wodoru. DMO jest otrzymywany w bardziej złożonym procesie z tlenku węgla (gazu syntezowego), który pozwala na produkcję w oparciu o węgiel (alternatywnie gaz ziemny lub ewentualnie biomasę) jako źródło węgla, a nie etylen.

Proces ten pociąga za sobą następujące etapy:

- 1) Synteza/regeneracja azotynu metylu z metanolu i tlenku azotu:



Reakcja gazowo-cieczowa. Niewielkie straty NO mogą wystąpić w wyniku utleniania.

- 2) Synteza DMO przez karbonylowanie azotynu metylu:



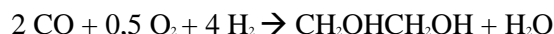
Katalizowana reakcja fazy gazowej (np. przy użyciu Pd), kondensacja DMO (np. poprzez skrubowanie z metanolem).

- 3) Produkcja MEG:



Katalizowany proces w fazie gazowej, np. z zastosowaniem katalizatora na bazie Cu-Cr-BA- lub Cu-Cr-Zn, a następnie wieloetapowa destylacja w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych (np. glikolan metylu, węglan dimetylu, mrówczan metylu, 1,2-butanodiol).

Metanol i NO są poddawane recyklingowi w ramach procesu. Wynikiem tego jest całkowity bilans:



Poziom ochrony środowiska

Nie podano informacji. Kompleksowa ocena procesu środowiskowego musiałaby uwzględniać wszystkie etapy procesu, począwszy od procesów innych niż LVOC.

Proces LVOC jest bardziej złożony i obejmuje inne potencjalne zanieczyszczenia. W związku z tym nie wskazuje jednoznacznie na to, że emisje będą niższe w porównaniu z produkcją glikolu z tlenku etylenu.

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Wkrótce, w związku z zainteresowaniem procesem opartym na węglu w Chinach. Uruchomiono instalację pilotażową. W 2011 roku grupa Henan Coal Chemical i Tomgliao Jinmei Chemical Industry ogłosiły plany produkcji 1,8 mln ton w Chinach, zaczynając od czterech instalacji o wydajności 200 kt/r każda w 2011 roku.

Bibliografia

[104, Naqvi 2013], [104, Naqvi 2013], [103, Nexant Inc 2011].

8 FENOL

8.1 Informacje Ogólne

Fenol (C₆H₅-OH) jest ważnym półproduktem chemicznym dla produktów farmaceutycznych i wielu produktów przemysłowych, w tym żywic fenolowych, aniliny, kaprolaktamu i bisfenolu A do produkcji żywic epoksydowych i poliwęglanów. Wszystkie te produkty mają duże znaczenie ekonomiczne, ponieważ są wykorzystywane do produkcji szerokiej gamy dóbr konsumpcyjnych i materiałów technologicznych, np. klejów, laminatów, żywic impregnujących, surowców do lakierów, emulgatorów i detergentów, plastyfikatorów, herbicydów, środków owadobójczych i chemikaliów gumowych.

Poczynając od kumenu (izopropylobenzen, 1-metyloetylobenzen), fenol jest wytwarzany głównie w procesie dwuetapowym. Wiąże się to z utlenianiem kumenu do wodorotlenku kumenu, który jest następnie rozszczepiany w celu wytworzenia fenolu. Na zysk ekonomiczny z tego procesu duży wpływ ma cena produktu ubocznego - acetonu, która jest bardzo zróżnicowana.

W 2014 r. moce produkcyjne fenolu w Europie Zachodniej wynosiły około 2,6 mln ton, co stanowiło 21 % światowych mocy produkcyjnych. Europejska produkcja fenolu w 2011 r. została podsumowana w tabeli 8.1 poniżej.

Tabela 8.1: Europejscy producenci fenolu

Kraj	Miejscowość	Operator	Proces	Możliwości (kt/rok)
Finlandia	Porvoo	Borealis (SF)	Utl. kumenu	185
Hiszpania	Huelva	CEPSA Quimica	Utl. kumenu	600
Niemcy	Leuna	DOMO Caproleuna	Utl. kumenu	195
Belgia	Antwerpia	INEOS Phenol	Utl. kumenu	680
Niemcy	Gladbeck	INEOS Phenol	Utl. kumenu	650
Francja	Roussillon	NOVAPEX S.A.S.	Utl. kumenu	186
Włochy	Mantova	Versalis	Utl. kumenu	310
Niemcy	Castrop-Rauxel	Rütgerswerke	Smoła	10

Szacuje się, że w 2012 r. światowa produkcja fenoli będzie rosła o około 10 % rocznie, głównie w Azji [120, Meehan i wsp. 2012].

Kluczowe kwestie środowiskowe

Kluczowe kwestie środowiskowe w odniesieniu do produkcji fenolu są następujące:

Główna emisja do powietrza pochodzi z powietrza zużytego za utleniaczami kumenu. Kumen i inne VOC są obecne w tym strumieniu. Istnieje wiele źródeł emisji do wody. Strumienie wodne są zazwyczaj oczyszczane w celu rozłożenia nadtlenków, odzyskania fenolu, kumenu i acetonu oraz zmniejszenia ładunku organicznego (TOC) wysyłanego do końcowego oczyszczania ścieków.

Największą pozostałością z sekcji reakcji jest strumień smoły (frakcja pozostałości lub acetofenonu), który jest oddzielany w sekcji frakcjonowania. Selektywność reakcji jest kluczowym parametrem w celu zminimalizowania smoły u źródła. Należy również zająć się solami (np. siarczanem sodu) powstającymi w procesie neutralizacji i innymi sekcjami. Istotne mogą być również emisje ulotne i pochodzące ze składowania.

8.2 Stosowane procesy i techniki

8.2.1 Opcje procesu

Główne możliwości produkcji fenolu są następujące:

- utlenianie kumenu;
- bezpośrednio utlenianie benzenu za pomocą O_2 lub H_2O_2 ;
- pośrednio utlenianie benzenu za pomocą N_2O ;
- produkcja fenolu ze smoły węglowej;
- utlenianie toluenu przez kwas benzoowy;
- benzenosulfonowanie;
- hydroliza chlorobenzenu.

[5, Weber i wsp. 2010], [6, Liptáková i wsp. 2003], [7, Lemke i wsp. 2002].

Spośród nich proces, który jest najczęściej stosowany na świecie i który dominuje w Europie, to utlenianie kumenu i jest to jedyny proces opisany szczegółowo w kolejnych częściach niniejszego rozdziału. Polega on na utlenianiu kumenu do wodorotlenku kumenu (CHP), który następnie jest rozszczepiany w celu wytworzenia fenolu. Aceton jest produktem ubocznym reakcji rozszczepienia, a α -metylostyren (AMS) i/lub acetofenon mogą być również izolowane jako pożądany produkt uboczny w tym procesie [5, Weber i wsp. 2010], [8, Weber i wsp. 2005], [10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

Z biznesowego punktu widzenia, pożądane są drogi procesowe, które pozwalają na uniknięcie generowania współproduktu acetonowego, aby uniknąć pierścieniowej wrażliwości cen acetonu. Istnieje szereg takich procesów, w tym

- utlenianie toluenu w dwóch etapach przez kwas benzoowy do benzoenu fenylu z następującą po nim hydrolizą, która stanowi mniej niż 5 % produkcji w Europie i nie jest już drogą handlową;
- bezpośrednio utlenianie benzenu do fenolu, który nie został jeszcze wykorzystany komercyjnie;
- procesy wcześniej wykorzystywane do produkcji fenolu za pomocą benzenosulfonianu sodu lub hydrolizy chlorobenzenu, które nie są już stosowane w Europie;
- odzyskiwanie fenolu ze smoły węglowej.

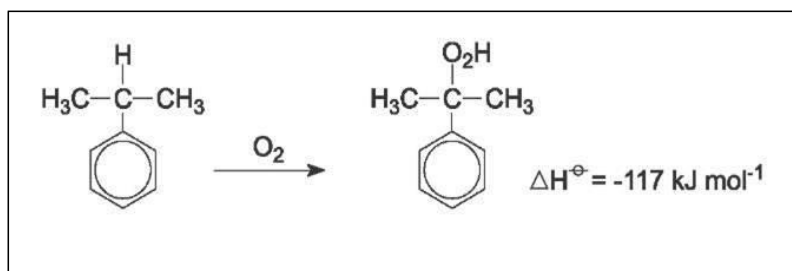
Shell opracował proces, w ramach którego współprodukuje zarówno aceton jak i keton metyloetylowy [298, Liu 2013].

8.2.2 Proces utleniania kumenu

[5, Weber i wsp. 2010], [123, Weber i wsp. 2014].

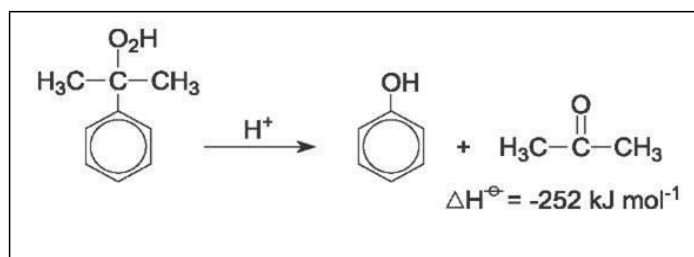
Kumen jest wytwarzany w procesie alkilacji benzenu z propylenem, przy użyciu katalizatora na bazie kwasu lub zeolitu (zob. opis miniatur kumenu).

Kumen jest utleniany do wodorotlenku kumenu (CHP) w reakcji egzotermicznej trwającej kilka godzin:



Rycina 8.1: Utlenianie kumenu do wodoronadtlenku kumenu

Następnie CHP ulega katalitycznemu rozszczepieniu na fenol i aceton, ponownie w reakcji egzotermicznej, ale bardzo szybkiej:



Rycina 8.2: Odszczepienie wodoronadtlenku kumenu do fenolu i acetonu

Zakłady produkcji fenolu wykorzystujące szlak kumulacji kumenu na ogół obejmują następujące główne elementy procesu.

8.2.2.1 Sekcja utleniania

Do utleniania kumenu w fazie ciekłej za pomocą powietrza do nadtlenku kumenu (CHP) można wykorzystać aż dwa do sześciu lub więcej reaktorów (zazwyczaj reaktory z kolumną pęcherzykową) w układach wielokrotnych reakcji, w zależności od wydajności jednostki, lokalizacji, celów przetwarzania oraz zdolności do rozłożenia inwestycji w czasie w miarę wzrostu wydajności. Recyklowane strumienie kumenu z innych części zakładu łączy się ze świeżym wsadem kumenowym. Dopalacze kumenowe pracują szeregowo w odniesieniu do przepływu cieczy, ale równolegle w odniesieniu do przepływu powietrza. Zapotrzebowanie na tlen do utleniaczy jest dostarczane z powietrza atmosferycznego. Powietrze jest najpierw filtrowane, a następnie sprężane przed wejściem do utleniaczy przez sparger.

Autokatalizowana reakcja kompleksowa przeprowadzana jest w temperaturze 80-120°C i pod ciśnieniem wahającym się od ciśnienia atmosferycznego do około 700 kPa, przy czasie przebywania od 4 do 20 godzin. Temperatura jest kontrolowana przez wewnętrzne lub zewnętrzne wymienniki ciepła.

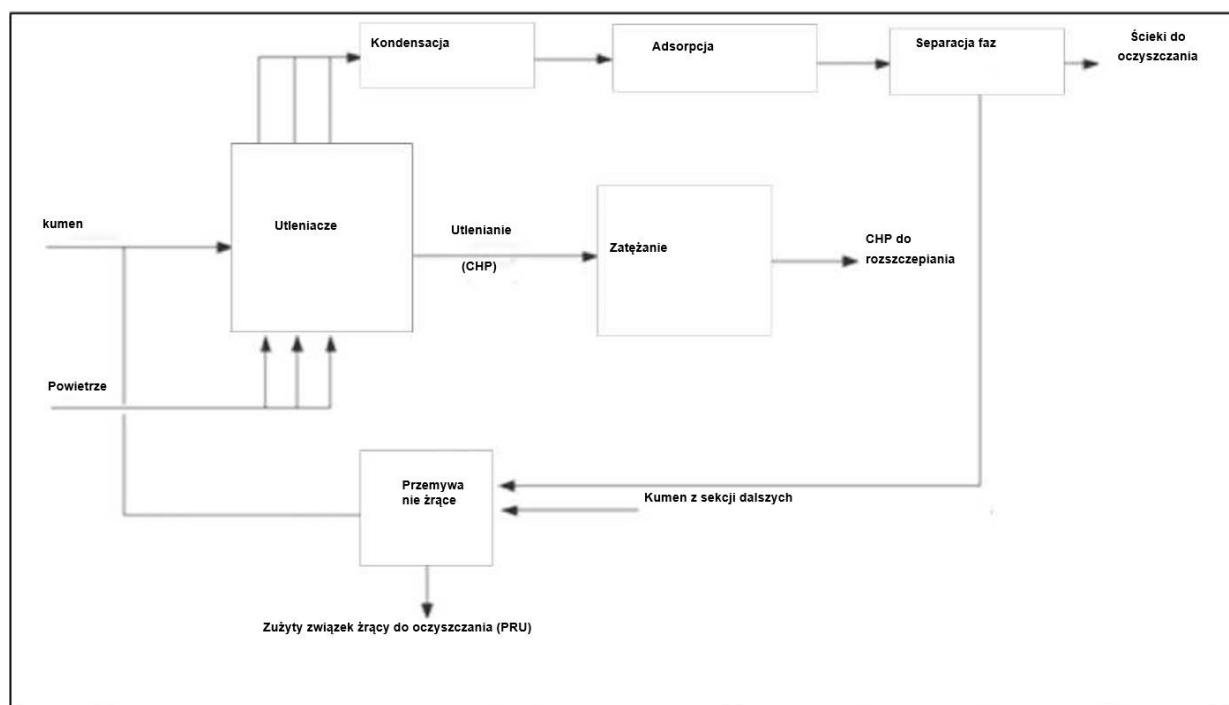
Głównymi produktami ubocznymi są alkohol dimetylobenzylowy (DMBA) i acetofenon (ACP), oprócz tworzenia się metanolu i kwasów organicznych.

Etap utleniania był przeprowadzany jako reakcja trójfazowa („utlenianie na mokro”), polegająca na dodaniu wodnego węgla sodu w celu kontroli zawartości kwasów organicznych poprzez ekstrakcję i neutralizację. Obecnie oksydacja jest bardziej efektywna jako „suche oksydowanie”, bez dodawania jakichkolwiek substancji żrących.

Kumen jest stosowany nie tylko jako wsad, ale także do różnych celów użytkowych w całym zakładzie. Na przykład, kumen jest wysyłany ze zbiornika dziennego do sekcji odzyskiwania fenolu na zasadzie partii jako rozpuszczalnik układowy. Może być również stosowany do płukania uszczelek pomp w różnych częściach instalacji.

Proces oczyszczania gazów z utleniacza jest monitorowany w celu zapewnienia, ze względów bezpieczeństwa, niskiego stężenia tlenu. Jest on kierowany do systemu odzyskiwania i redukcji emisji składających się z kombinacji następujących elementów:

- dwustopniowa kondensacja (woda chłodząca, woda lodowa lub czynnik chłodniczy);
- adsorpcja na węglu aktywnym;
- oczyszczanie końcowe, np. za pomocą utleniaczy termicznych.



Rycina 8.3: Proces utleniania kumenu

8.2.2.2 Sekcja zażęzania

Ta sekcja zwiększa stężenie w kogeneracji z 17-30 % na wylocie z utleniania do 65-85 % na wlocie rozszczepiającym. Projekty koncepcyjne dążą do niskiego zatrzymania. Można to osiągnąć za pomocą parowników cienkowarstwowych lub kolumn flash. Utleniacz z ostatniego utleniacza przepływa do sekcji koncentracji, aby odzyskać nieprzereagowany kumen. W przypadku dużych jednostek fenolowych, ekonomicznym rozwiązaniem jest zastosowanie dwukolumnowego systemu stężeń, w którym ciepło reakcji ostatniego utleniacza i para o bardzo niskim ciśnieniu są wykorzystywane do odparowania kumenu w pierwszej (wstępny płomień) kolumnie, co zmniejsza rozmiar głównej kolumny płomieniowej. Bęben z płomieniem wstępnym i kolumna flash pracują w próżni, aby zminimalizować temperaturę potrzebną do skoncentrowania elektrociepłowni. Próżnia jest zazwyczaj generowana przez system wyrzutników. Pod próżnią w bębnie wstępnego odparowania, kumen odparowuje w górnym parowniku. Dodatkowy kumen odparowuje w dolnym parowniku z ciepłem dostarczanym przez parę o bardzo niskim ciśnieniu. Końcowe stężenie w kogeneracji uzyskuje się w parowniku i kolumnie flash, które pracują w głębszej próżni niż bęben płomienia wstępnego. Wstępny strumień z dna bębna przepływa przez parownik w kolumnie flash, gdzie dodatkowy kumen odparowuje wykorzystując ciepło pary niskociśnieniowej [10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

8.2.2.3 Sekcja rozszczepiania i neutralizacji

Rozkład stężonego wodorotlenku kumenu (CHP) w celu otrzymania fenolu i acetonu jest katalizowany przez kwas (zwykle kwas siarkowy) i zazwyczaj przeprowadzany w reakcji dwuetapowej. Stosuje się układy dwufazowe niejednorodne (o stosunku około 1:4 CHP do rozcieńczonego kwasu siarkowego (stężenie około 40 % wag.) i recykling fazy wodnej) oraz układy jednorodne z niewielkimi ilościami dodanego kwasu.

Oprócz głównej reakcji, DMBA odwadnia się do α -metylostyrenu (AMS).

Kwas dodany w sekcji rozszczepiania musi zostać zneutralizowany, aby zapobiec utracie wydajności w wyniku reakcji ubocznych oraz aby chronić przed korozją w sekcji frakcjonowania. Najczęściej stosuje się techniki neutralizacji za pomocą fenolu sodowego (do fenolu i siarczanu sodu) lub żywic jonowymiennych (np. żywic sulfonowych z wymianą żrących) (które wymagają cykli regeneracyjnych).

8.2.2.4 Sekcja frakcjonowania/oczyszczania; uwodornienie AMS

Operacje destylacji przeprowadza się w celu wyodrębnienia różnych produktów reakcji: fenolu, acetonu, nieprzereagowanego kumenu i innych produktów ubocznych. Techniki takie jak filtracja i żywice jonowymiennych lub dalsze reakcje są wymagane w niektórych projektach w celu dostarczenia produktów o wysokiej czystości. Wytworzony AMS będzie wymagał albo oczyszczenia (destylacji), albo uwodornienia w celu odzyskania kumenu.

Uwodornianie odbywa się w reaktorach stacjonarnych pod ciśnieniem z nadmiarem wodoru, z recyklingiem nadmiaru wodoru.

8.2.3 Inne niż normalne warunki eksploatacji

8.2.3.1 Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji

Poniższe operacje odbiegają od stabilnych i normalnych procedur operacyjnych.

Niektóre częstotliwości zgłaszane w ramach zbierania danych z przeglądu BREF za pośrednictwem kwestionariuszy są uwzględnione poniżej (w dniach w roku).

Operacje o potencjalnie wyższej emisji VOC do powietrza:

- usterka lub awaria zużytego dopalacza powietrza po skondensowaniu (0 do 15 dni/rok);
- zakończenie pracy i awaria pochłaniaczy węgla drzewnego (od 0 do 40 dni/rok);

Operacje z potencjalnie większą emisją do wody:

- awaria dekantera węgla drzewnego;
- awaria dekantera neutralizującego;
- wadliwe działanie procesu odzyskiwania fenolu;
- wyższe emisje do wody z frakcjonowania przy zmianach równowagi azeotropowej (złożony azeotrop z wodą, fenolem, 2MBF, itp.)

8.2.3.2 Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji

Następujące operacje mogą powstać i odbiegać od standardowych procedur operacyjnych w zakładach produkujących fenole:

- Rutynowy rozruch;
- Wyłączenie w celu przygotowania konserwacji: płukanie urządzeń, większe obciążenie WWT, potencjalna emisja do kolektora wody powierzchniowej (wody deszczowej).
- Niska wydajność zakładu spowodowana siłą wyższą w zużyciu produktu końcowego lub w dostawie surowców.

- Straty ograniczające większe niż normalnie w układach pracujących w próżni (stężenie w kogeneracji, frakcjonowanie lub destylacja AMS). Spowoduje to zwiększenie zużycia wody i pary przez wyrzutnik oraz emisji netto do wody lub powietrza.
- Zakład jest beczynny z powodu utraty szczelności.
- Awaria serwisowa lub użytkowa: wadliwe działanie wody chłodzącej i/lub chłodzącej; zasilanie, system DCS, powietrze przyrządu.

Zgłaszana częstotliwość wszystkich tych zdarzeń: od 15 do 35 dni w roku (nie biorąc pod uwagę zdarzeń o niższej wartości zakładu). W przypadku przestojów występują wartości odstające/wyjatkowe wynoszące 57 i 167 dni w roku.

8.2.4 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska

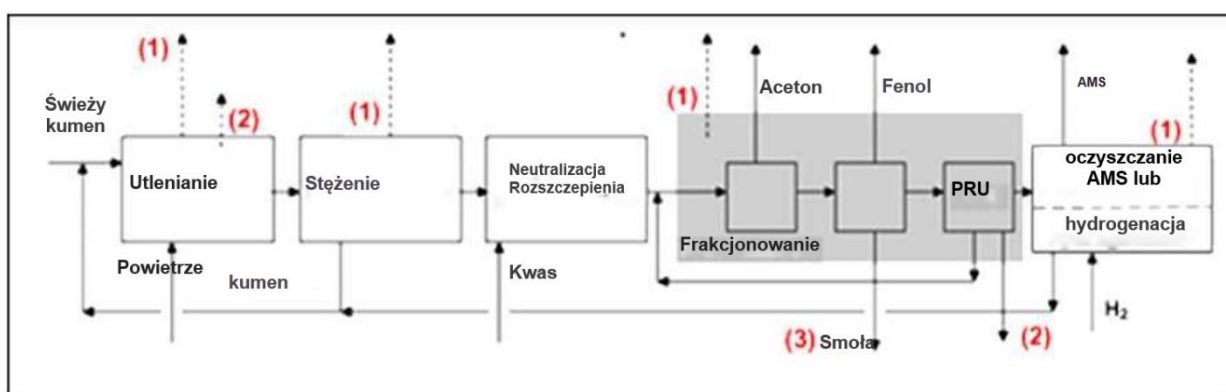
Poniższe aktywa wykonują ważne operacje dla ochrony środowiska i powinny mieć możliwie wysoki poziom niezawodności i dostępności:

- powietrze: okresowe pobieranie próbek z wylotu adsorbera węglowego; woda lodowa TIC (skraplacze utleniające); program regeneracji adsorberów węgla drzewnego.
- woda: przyrządy do pomiaru poziomu fazowego fenolu (PRU); okresowe pobieranie próbek PRU ze strumienia wodnego;
- produkty uboczne: Monitorowanie stężenia O₂ na wylocie z utleniacza; pętla sterowania rozszczepieniem TIC.

8.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Główna emisja do powietrza z procesu pochodzi z powietrza zużytego za utleniaczami kumenu. Kumen i inne VOC są obecne w tym strumieniu. Istnieje wiele źródeł emisji do wody. Emisje wodne są zazwyczaj traktowane zbiorczo w celu odzyskania fenolu, kumenu i acetonu. Największym produktem ubocznym jest strumień smoły, które są oddzielone w sekcji frakcjonowania, ale są generowane w sekcjach reakcji górnych. Selektywność reakcji jest kluczowym parametrem minimalizującym produkcję smoły u źródła. Należy również zająć się solami (np. siarczanem sodu) powstającymi w sekcji neutralizacji i innych sekcjach. Istotne są również emisje ulotne i pochodzące z magazynowania.

Na Rycinie 8.4. przedstawiono główne strumienie emisji z procesu wytwarzania fenolu. Schemat odpowiada jednej z opcji projektowych dla procesu utleniania kumenu.



Rycina 8.4: Proces produkcji fenolu: (1) gaz odlotowy do oczyszczenia (2) ścieki do oczyszczenia, (3) Smoła

8.3.1 Emisje do powietrza

8.3.1.1 Emisje VOC i benzenu z powietrza zużytego przez utleniacz

Strumień zużytego powietrza z reaktorów utleniających składa się z ciepłego, mokrego powietrza o zubożonym poziomie tlenu i zawierającego szereg VOC. Separatory wlotowe lub separatory do oddzielania gazu od cieczy, skraplacze i post-kondensatory wody chłodzącej są stosowane do redukcji obciążenia i odzyskiwania materiału. Praca przy niższych poziomach O_2 w zużytym powietrzu spowoduje zmniejszenie objętościowego przepływu powietrza, a więc i poziomu porywania.

Ładunek organiczny składa się głównie z kumenu, natomiast inne obecne zanieczyszczenia to wodorotlenek kumenu, benzen, wodorotlenek metylu, metanol i aceton.

Benzen: szacunkowo, przy zawartości benzenu 0,001 % wag. we wsadzie kumenu (maksymalna zawartość zgodnie ze specyfikacjami standardowymi), około 14 g wytworzonego benzenu/t fenolu lub 13 mg/Nm³ może być obecne w odpowietrniku utleniacza przed przetwarzaniem. Oczekuje się, że benzen zostanie usunięty bardzo skutecznie poprzez adsorpcję (gdzie następnie opuściłby proces poprzez lekko wrzące frakcje w sekcji destylacji) i/lub utleniacze termiczne. Dla każdej z tych technik można oczekiwać, że osiągnięte stężenie benzenu będzie stale < 1 mg/Nm³.

Metan: metan jest również obecny w zakresie od 100 mg/Nm³ do 400 mg/Nm³ po utlenieniu i przed oczyszczeniem (dane z pięciu zakładów).

Poziom VOC po utlenieniu będzie zależał od ciśnienia stosowanego podczas reakcji, przy wyższych stężeniach w przypadku reakcji niskociśnieniowych.

Format monitorowania: wzór emisji na wylocie adsorbera to zazwyczaj ma wygląd „zębów piły”. Połączony odpowietrznik z kilku adsorberów będzie wykazywał mniejszy rozrzut. Niektóre zakłady posiadają stały monitoring Całkowite LZO lub NMVOC.

Dane poniżej adsorberów, które są stosowane jako obróbka na końcu procesu bez dalszej redukcji VOC poniżej:

- szybkość przepływu: $\sim 1\ 000-1\ 500\ \text{Nm}^3/\text{t}$ fenolu (stechiometryczne natężenie przepływu dla zużytego powietrza wynosiłoby około $1\ 100\ \text{Nm}^3/\text{t}$ fenolu dla pełnej reakcji tlenu i użycia powietrza bez dodatkowego tlenu);
- całkowite związki organiczne: $35\ \text{mg C}/\text{Nm}^3$ (NMVOC) maksymalna średnia miesięczna;
- metanol: $< 100\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ maksymalnie;
- benzen: $3\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ maksymalnie.

Dalsza redukcja jest często osiągnięta za pomocą utleniaczy termicznych lub katalitycznych jako obróbka na końcu procesu (patrz Sekcja 8.3.1.5). Wówczas optymalizacja działania układu redukcji emisji może prowadzić do wyższych stężeń w wylocie adsorberów.

8.3.1.2 Emisje lotnych związków organicznych z kogeneracji CHP

Strumienie przepływu gazu z układu próżniowego w stopniu stężenia w kogeneracji są niewielkie w porównaniu do strumieni gazu pochodzących z utleniaczy. Strumienie te mogą być łączone z odpowietrznikiem utleniacza przed adsorberem lub utleniaczem termicznym lub kierowane do innych wspólnych urządzeń w celu spalania VOC.

W celu zmniejszenia obciążenia organicznego, skraplacze są stosowane w górnych częściach urządzeń do destylacji procesowej i zagęszczania. Zanieczyszczenia to głównie kumen i inne, takie jak aceton.

8.3.1.3 Emisje VOC z frakcjonowania

Procesy frakcjonowania obejmują wielokrotne destylacje, z których część prowadzona jest w próżni, w celu zmniejszenia degradacji produktu i zmniejszenia jego barwy.

Aby zmniejszyć obciążenie organiczne, w kolumnach destylacyjnych i systemach próżniowych stosuje się skraplacze.

Natężenie przepływu mieści się w zakresie $10-15\ \text{Nm}^3/\text{t}$ fenolu (jeden zakład, łącznie z odpowietrznikami z magazynu).

Zanieczyszczenia to metanol, aceton, kumen i fenol.

W celu ograniczenia emisji VOC, gaz odlotowy jest kierowany do utleniacza termicznego lub jednostki spalania.

Inne niż normalne warunki pracy: wycieki podciśnienia mogą prowadzić do większego obciążenia pracą skraplacza (przepływ materiałów nieskrapających się plus wlot powietrza), a tym samym obniżyć wydajność skraplania, w wyniku czego większe obciążenie zostanie przesłane do końcowego urządzenia redukującego.

8.3.1.4 Emisje VOC z uwodornienia AMS

Większość instalacji wyposażona jest w urządzenie do uwodorniania, umożliwiające przekształcenie produktu ubocznego α -metylostyrenu (AMS) w kumen. W dolnej części reaktora uwodorniania będzie znajdował się separator flash lub bęben flash do oddzielania produktu (kumen, AMS itp.) od strumienia gazu. Nadmiar wodoru jest poddawany recyklingowi, ale w wyniku obniżenia ciśnienia w produkcji powstaje niewielki otwór wentylacyjny (dane z dwóch zakładów): $0,8\ \text{Nm}^3/\text{t}$, $1,2\ \text{Nm}^3/\text{t}$ i $< 10\ \text{Nm}^3/\text{t}$ fenolu).

Zanieczyszczenia to kumen i AMS.

Stężenie Całkowite LZO przed redukcją zostało zgłoszone jako około 2 000 mg/Nm³ (odpowiadające specyficznemu obciążeniu Całkowite LZO 2,4 g/t fenolu) (jeden zakład).

W celu zmniejszenia emisji VOC preferowaną opcją jest kierowanie gazu odlotowego do dedykowanego adsorbera z węglem aktywnym, aby osiągnąć stężenie Całkowite LZO <50 mg C/Nm³.

Inne niż normalne warunki eksploatacji: zgodnie z informacjami uzyskanymi od CEFIC, systemy redukcji emisji stosowane w zakładach w UE obejmują również strumień wodoru pochodzący z uwodornienia podczas rozruchu, przy czym wartości emisji nie są wyższe niż podczas normalnej eksploatacji.

8.3.1.5 Emisje po ograniczeniu emisji na końcu procesu

Zazwyczaj regeneracyjne utleniacze termiczne (RTO) są stosowane jako ostateczne zmniejszenie ilości gazów odlotowych z utleniaczy. Mogłyby one być wykorzystywane do wspólnego przetwarzania różnych strumieni gazów odlotowych. Jednak w większości przypadków RTO przetwarza głównie lub tylko gazy odlotowe z zakładu produkującego fenol, np. z utleniacza i jednostki zatażającej. Informacje na temat emisji zanieczyszczeń organicznych znajdują się w Sekcji 8.3.1.1. Przepływy wynoszą zazwyczaj około 1 200 Nm³/t fenolu. Dane z dwóch zakładów z dodatkiem powietrza dla RTO: 1 320 Nm³/t i 1 180 Nm³/t fenolu w tym 260 Nm³/t oraz 275 Nm³ powietrza/t fenolu w celu przeprowadzenia utleniania termicznego.

- VOC: 3- ~ 35 mg C/Nm³ średnio dla utleniaczy termicznych, ~ 110 mg/Nm³ dla jednego utleniacza katalitycznego;
- benzen: < 0,007 (trzy zakłady) – 0,4 mg/Nm³ (jeden zakład) średnio (lub typowe stężenie);
- metan: < 1–5 mg/Nm³ dla utleniaczy termicznych, 50-60 mg/Nm³ dla jednego utleniacza katalitycznego

Dalsze szczegóły - patrz Tabela 8.6 w Sekcji 8.4.1.

Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych zgłosiła emisję 2 g benzenu na tonę fenolu za skraplaczami i 0,058 g na tonę za utleniaczem termicznym. [12, US EPA 1998].

Odnosząc się do specyficznego przepływu około 1 200 Nm³/t produktu, odpowiadałoby to szacunkowym średnim stężeniom benzenu wynoszącym 1,7 mg/Nm³ i 0,05 mg/Nm³.

Alternatywnie do połączonego przetwarzania wraz z gazami odpadowymi z jednostki utleniającej, odpowietrzniki z systemów próżniowych (stężenie, frakcjonowanie) są spalane oddzielnie i są zgłaszane w celu osiągnięcia podobnych stężeń VOC (Całkowite LZO < 50 mg/Nm³). Podaje się, że natężenie przepływu wynosi około 100 Nm³/t fenolu, z czego większość (75 Nm³/t fenolu) pochodzi z dodanego powietrza, które jest potrzebne do utleniania gazów odlotowych.

Nie zebrano żadnych danych dotyczących emisji CO i NO_x z utleniaczy termicznych w zakładach produkujących fenol. Oczekuje się, że stężenie NO_x będzie niskie, ponieważ RTO mogą być eksploatowane przy niskiej emisji NO_x, a temperatury powyżej 1 000°C nie będą wymagane.

8.3.1.6 Emisja lotnych związków organicznych pochodzących z emisji niezorganizowanych

Wiele aktywów działa pod presją, która zwiększa potencjał emisji lotnych.

Zanieczyszczenia to kumen, aceton, fenol, itp.

Inne niż normalne warunki eksploatacji: prace konserwacyjne prowadzą do otwarcia urządzeń i wyższych wartości emisji.

Informacje z gromadzenia danych:

- Metody monitorowania: LDAR, obwąchiwanie; SF₆ lub UNE EN 15446.
- Częstotliwość: w zależności od miejsca i/lub wymagań pozwolenia, np. raz do roku, pełne badanie zakładu co pięć lat, do 3 600 próbek rocznie. Inne jednostki wykonują okresowe pomiary emisji w otoczeniu; detektory gazu w określonych miejscach o największym ryzyku (np. dla acetonu).
- Ucieczka emisji lotnych związków organicznych: 0,02-0,06 kg/t wyprodukowanego fenolu, 0,5-200 t/r.

8.3.1.7 Emisja VOC z magazynowania

Zbiorniki, kule i inne środki trwałe wykorzystywane są do przechowywania surowców, zużywających się produktów końcowych i półproduktów. Mogą być one zbyt odległe geograficznie od siebie w układzie zakładu, aby móc dzielić techniki redukcji emisji z głównymi strumieniami procesów. Zobacz: EFS BREF.

Zanieczyszczenia to kumen (potencjalnie z pewną ilością benzenu), aceton i fenol.

8.3.1.8 Emisje do powietrza z procesów spalania

Kotły parowe lub paleniska na gorący olej, które zasilają media grzewcze, mogą być dedykowane do instalacji fenolowej lub współdzielone z pobliskimi instalacjami. Emisje te będą również obejmować spalanie niekonwencjonalnych (niehandlowych) paliw, takich jak strumień smoły powstający w części dotyczącej frakcjonowania.

Zanieczyszczenia to VOC, NO_x, CO i pył.

8.3.2 Emisje do wody

Główny ładunek organiczny pochodzący z produkcji fenolu można sklasyfikować jako:

- ścieki procesowe z sekcji utleniania (reakcja i zatężenie) zawierające wodoronadtlenki organiczne (a następnie poddanie wstępnej obróbce w celu redukcji wodoronadtlenków organicznych); i
- woda technologiczna z frakcjonowania zawierająca fenol i inne związki organiczne, takie jak aceton (po czym następuje obróbka wstępna w celu usunięcia/odzyskiwania fenolu i innych związków organicznych).

8.3.2.1 Ścieki z sekcji utleniania

Ścieki mogą składać się z następujących źródeł.

Źródło	Opis
Źrący wodny stosowany w sekcji utleniania	W przypadku korzystania z drogi utleniania „mokrego”, na początku procesu zostanie wprowadzona woda w postaci roztworu żrącego i będzie musiała zostać usunięta w późniejszym czasie.
Scrubbing na mokro wsadu do utleniania	Niskociśnieniowa droga utleniania generuje strumień wodny z płukania wsadu utleniającego (powietrze i kumen). Strumień ten zawiera kumen, sole organiczne i kwasy organiczne. Kontrola analityczna (wydajności zmywania) powinna ograniczyć ten przepływ.
Kondensatory	Kondensacja gazów odlotowych z utleniania prowadzi do fazy wodnej, po oddzieleniu faz.
Regeneracja adsorberów	Desorpcja parą wodną lotnych związków organicznych z adsorberów z węgla aktywnego spowoduje powstanie strumienia wodnego z dekantera.

Typowe zanieczyszczenia to organiczne wodorotlenki (CHP, MHP), metanol i kwasy organiczne.

W większości miejsc ścieki z sekcji utleniania są wstępnie oczyszczane w celu rozkładu nadtlenu organicznych. Przemysł przeprowadził zbieranie danych na temat stężenia nadtlenu z (pięć zakładów) lub bez (dwa zakłady) oczyszczania wstępnego. Obserwacje podsumowano w Tabeli 8.2 poniżej.

Całkowite stężenia nadtlenu (suma CHP i MHP) wyrażone są w mg CHP/l.

Tabela 8.2: Stężenie nadtlenu organicznego w ściekach z utleniania kumenu

Zakład	Ścieki z (1)	Oczyszczanie wstępne (2)	Nadtlenki organiczne jako CHP (mg/l)	Metoda	Granica wykrywalności (mg/l)	Częstotliwość
1	A	TT	< 100	Jodometryczne miareczkowanie	50	Raz dziennie
2	A, B	TT	< 50	Spektro-fotometryczna	50	Nieregularnie
3	A, B	Brak	8 370	Miareczkowanie jodometryczne	50	Raz dziennie
4	A, B	TT	< 100	CHP: ekstrakcja (chloroform) i chromatografia gazowa MHP: miareczkowanie	50	NI
5	A, B	Brak	3 500–8 200	Miareczkowanie jodometryczne	100	Regularnie
6	A	TT	< 100	Miareczkowanie jodometryczne	50	Raz dziennie
7	A	CT	< 100	HPLC:	50	Dwa razy dziennie

(1) A: Tylko sekcja utleniania i koncentracji (źródła emisji nadtlenu organicznego).
B: Inne jednostki procesu fenolowego (gdzie strumienie odpadowych wód odpadowych nie zawierają nadtlenu organicznego).
(2) Hydroliza: TT: Obróbka termiczna; CT: Obróbka katalityczna.
Uwaga: NI: Brak informacji.

Wszyscy operatorzy stosowali wewnętrzne metody analizy, bez odwoływania się do metod standardowych. Większość operatorów stosowała miareczkowanie jodometryczne do określenia całkowitej zawartości nadtlenu, chociaż inne metody, takie jak wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), mogą być stosowane do określenia zawartości różnych związków nadtlenu, przy niższych wartościach granicznych wykrywania.

8.3.2.2 Ścieki z sekcji frakcjonowania

Ścieki mogą składać się z następujących źródeł/strumieni.

Źródło	Opis
Sekcja rozszczepiania	Woda lub para wodna mogą być wprowadzone w drugim etapie rozszczepiania w celu poprawy selektywności w kierunku fenolu, acetonu i AMS. Część wody powstaje w wyniku odwodnienia DMBA. Strumień ten zostanie wycofany w procesie frakcjonowania.
Neutralizacja	Opcja fenianu sodu: Woda zostanie wprowadzona do procesu w postaci roztworu żrącego, który jest używany do neutralizacji katalizatora kwasowego i/lub usunięcia fenolu z odzyskanego kumenu. Faza wodna z dekantera neutralizacyjnego będzie zawierać sole (siarczan sodu z neutralizacji kwasu siarkowego) i fenol z neutralizacji fenianu sodu. Opcja wymiany jonowej: regeneracja żywicy jonowymiennej użytej do neutralizacji spowoduje powstanie nieciąglych ścieków.
Kolumna surowego acetonu	Woda jest wstrzykiwana do surowej kolumny acetonowej w celu zwiększenia lotności acetonu i utrzymania temperatury dna. Napowietrzna część kolumny (aceton, woda i kumen) przepływa do gotowej kolumny acetonowej.
Acetonowa kolumna końcowa	Strumień wodny powstaje z końcowej, czystej kolumny destylacyjnej z acetonem w wyniku żrącego płukania w celu usunięcia aldehydów.
Oczyszczanie fenolu	Strumień wodny (strumienie wodne) może zawierać zanieczyszczenia takie jak 2-metylobenzofuran.
Systemy próżniowe	Użycie wyrzutników pary będzie powodowało więcej ścieków i emisji do wody niż użycie pomp cieczerwych lub pracujących na sucho.
Jednostka odzysku fenolu (PRU) (patrz punkt 8.4.2.3)	Dolny strumień kolumny ekstrakcyjnej PRU będzie zawierać rozpuszczalnik (kumen), fenol, acetofenon, aceton i sole (siarczan sodu).

Większość tych strumieni ścieków zawiera odpowiednie stężenia fenolu (np. 1-2 % w ściekach z neutralizacji [8, Weber i wsp. 2005]) i innych związków organicznych. Fenol jest zazwyczaj usuwany przez ekstrakcję kumem lub innymi odpowiednimi rozpuszczalnikami w warunkach kwaśnych ($\text{pH} < 7$), a następnie przez usunięcie rozpuszczalnika i innych lekkich kotłów, np. przez usunięcie (alternatywna adsorpcja).

Całkowita ilość ścieków z procesu technologicznego przesyłanych do końcowego oczyszczania ścieków może zawierać poniższe zanieczyszczenia i ilości na wlocie do jednostki WWT.

Tabela 8.3: Zbiorowy skład odpadów przed końcowym oczyszczaniem ścieków

Parametr	Jedn	Średnia (1)	Min.–maks.	Metoda
Fenol	(mg/l)	135	18–425	ASTM-D1783; DIN38409-16
Aceton	(mg/l)	314	15–1 000	NI
kumen	(mg/l)	20	0,6–50	NI
SO_4^{2-}	(mg/l)	14 676	34–29 319	NI
COD	(mg/l)	5 550	2 000–15 000	DIN 38409-41

(1) Średnia wartość uzyskana ze wszystkich zestawów danych surowych otrzymanych przez EIPPCB.
Uwaga: NI: Brak informacji.
Źródło: Zbieranie danych

- Fenol: Fenol jest częściowo rozpuszczalny w wodzie i może być obecny jako samodzielna faza organiczna. Fenol w wysokich stężeniach w ściekach może mieć szkodliwe skutki dla wszystkich biologicznych oczyszczalni ścieków znajdujących się na dole, a nawet może powodować wystarczający szok toksyczny, aby uczynić oczyszczalnię nieskuteczną przez wiele dni. Fenol w niskich stężeniach może stać się substratem dla bakterii.
- Fenolany: Fenolany są wysoce rozpuszczalne w wodzie i tworzą wolny fenol przy obniżaniu pH ścieków (pKs ~ 10).
- Kumen: Kumen jest prawie nierozpuszczalny w wodzie. Jest toksyczny dla organizmów wodnych i może powodować długotrwałe niekorzystne skutki w środowisku wodnym. Kumen łatwo ulega biodegradacji [5, Weber i wsp. 2010].
- Aceton: Aceton jest mieszalny z wodą.
- Siarczan sodu: Neutralizacja kwasu siarkowego za pomocą wodorotlenku/fenolanu sodu spowoduje powstanie siarczanu sodu.
- W zależności od oczyszczania wstępnego, poziom ChZT może być wysoki na wyjściu z zakładu produkującego fenol.

8.3.3 Zużycie surowców

a) Zużycie kumenu

Zużycie kumenu jest zależne od ilości wytwarzanych odpadów i/lub produktów ubocznych i jest kluczowym parametrem wpływającym na rentowność. Niektórzy producenci uwodorniają AMS w celu odzyskania kumenu, a inni odzyskują i oczyszczają AMS. Zużycie kumenu jest wyrażone na całkowitą produkcję acetonu, fenolu i AMS. Zużycie kumenu znajduje się zazwyczaj w przedziale 1,31-1,38 tony na tonę fenolu [10, Zakoshansky 2009], [9, Schmidt 2005], [11, Zakoshansky 2007], [13, Eni-polimeri 2009], [14, IPP 2009].

Tabela 8.4 pokazuje, jak niektóre parametry wpływają na zużycie materiału wsadowego.

Tabela 8.4: Parametry wpływające na wykorzystanie surowca

Aspekty	Wpływ zużycie materiału	Zastosowanie	Efekty między ośrodkami
Jakość surowca	Niewielka redukcja	W pełni stosowalny	Brak
Utlenianie o dużej objętości reakcji	Średnia redukcja	Nowe zakłady	Brak
Utlenianie o małej objętości reakcji	Średni wzrost	Nowe zakłady	Brak
Kontrola utleniania przy niskiej temperaturze i niskiej CHP %	Średnia redukcja	W pełni stosowalny	Niższa konwersja Wyższe zużycie energii
Dwustopniowy układ rozszczepiający	Duża redukcja	Nowe zakłady	Brak
Kalorymetry w kontroli rozszczepiania	Średnia redukcja	W pełni stosowalny	Brak
Odzyskanie PRU redukcji	Niewielka redukcja	Nowe zakłady	Brak
Skuteczność odzyskiwania frakcji	Niewielka redukcja	Nowe zakłady	Brak

b) Zużycie kwasu siarkowego

Do reakcji rozszczepiania stosowany jest katalizator kwasowy, zwykle kwas siarkowy. Nowe techniki wykorzystują teraz drugi modyfikator. Wymagane stężenie kwasu w mieszaninie technologicznej jest bardzo niskie. Kwas jest również stosowany do oddzielania u źródła wszelkich fenoli przeniesionych do głównego wodnego strumienia emisji.

c) Zużycie substancji żrących

Substancje żrące można stosować w różnych punktach procesu, w tym poniżej:

- Utlenianie: Substancje żrące są stosowane w każdej alternatywnej koncepcji procesu do usuwania fenolu z zawróconego strumienia kumenu i ewentualnie neutralizacji kwasów w tym strumieniu.
- Substancja żrąca jest również stosowana do neutralizacji produktu rozszczepiającego, gdy nie stosuje się żywic wymiennych.
- Frakcjonowanie: W niektórych konstrukcjach substancja żrąca jest wstrzykiwana do kolumny oczyszczającej aceton (FAC) w celu katalizowania kondensacji śladowych aldehydów. Cięższe produkty kondensacji są mniej lotne i wychodzą z dna kolumny. Aceton o wysokiej czystości przepływa grawitacyjnie z bocznego cięcia kolumny oczyszczania acetonu, w pobliżu górnej części kolumny, do zbiornika dziennego produktu acetonowego.
- Strumień AMS jest odzyskiwany z sekcji frakcjonowania z pewną zawartością kumenu. Scrubbing żrący stosuje się w celu uniknięcia zawartości fenolu.
- Oczyszczanie ścieków u źródła: Zastosowanie w jednostce odzysku fenolu (PRU).

d) Zużycie wodoru

Jeśli AMS zostanie uwodorniony do kumenu, w procesie tym będzie zużywać wodór. Wodór, który może zostać zużyty, może zostać zrekompensowany zmniejszonym zużyciem kumenu, ponieważ nie uwodornienie AMS wymagałoby wyższego składu kumenu, przy czym wszystkie inne rzeczy byłyby takie same. Jednak AMS może być cennym produktem.

Uwodornianie odbywa się pod ciśnieniem, a nadmiar wodoru jest poddawany recyklingowi do reaktora uwodorniania. Tylko niewielkie straty wodoru powstają w wyniku obniżania ciśnienia w fazie kumenu.

e) Zużycie katalizatora uwodornienia

W przypadku gdy proces obejmuje uwodornienie AMS, konieczne będzie okresowe uzupełnianie katalizatora (zwykle na bazie palladu). Uważa się jednak, że będzie to rzadka operacja.

f) Zużycie amoniaku

Amoniak będzie używany tylko wtedy, gdy będzie podawany do reaktorów utleniających w celu ograniczenia powstawania produktów ubocznych.

g) Zużyte żywice jonowymienne

Zastosowanie złoża ochronnych z żywicy jest opcją projektową zarówno dla etapu neutralizacji jak i oczyszczania fenolu: Zużyta żywica to zazwyczaj ~ 80 kg/t fenolu. (Źródło: Zbieranie danych).

8.3.4 Zużycie energii

Dostępność i poufność danych ograniczają analizę zużycia energii w porównaniu z technikami. Dane z literatury są następujące.

Tabela 8.5: Zużycie energii w instalacjach fenolowych

Para (t/t)	Elektryczna (kWh/t)
1,9 (18 bar) 0,4–0,9 (5 bar)	190
6,32	326
<i>Źródło: [13, Eni-polimeri 2009] [14, IPP 2009]</i>	

a) Zateżanie i frakcjonowanie

Zateżanie CHP oraz oddzielenie i oczyszczenie różnych produktów ubocznych (i ewentualnych produktów ubocznych) odbywa się na drodze destylacji. Liczba kolumn oraz charakter wymaganych podziałów oznacza, że energia zużywana w procesach frakcjonowania prawdopodobnie będzie miała istotny wpływ na zużycie energii. Energia frakcjonowania zostanie zmniejszona poprzez zastosowanie tych technik, które zmniejszają wytwarzanie produktów ubocznych.

b) Sprężarki powietrza za reaktora utleniającego

Reaktory utleniające są zasilane sprężonym powietrzem z otoczenia. Energia zużywana przez sprężarki będzie więc znacząca.

c) Systemy próżniowe

Aby zapobiec rozkładowi kogeneracji (która jest głównym czynnikiem wpływającym na bezpieczeństwo) i zmniejszyć powstawanie produktów ubocznych (a tym samym ewentualnie zmniejszyć zużycie kumenu, energii frakcjonowania itp.), temperatura stopnia koncentracji w kogeneracji jest obniżana poprzez pracę w próżni. Zużycie energii będzie zależało od pożądanego stopnia podciśnienia.

8.3.5 Zużycie wody

Całkowite zużycie wody wynosi zazwyczaj 1-4 tony wody na tonę fenolu łącznie z wodą chłodzącą. Woda jest wprowadzana do procesu jako część niektórych surowców (np. roztwór wodorotlenku sodu, kwas siarkowy). Patrz Sekcja 8.3.2.

Woda technologiczna może być również dodawana do urządzeń frakcjonujących i oczyszczających w celu zmiany składu i profilu temperaturowego kolumny. Woda może być również potrzebna do płukania strumieni procesowych (np. w celu usunięcia soli) i regeneracji kolumn jonowymiennych (używanych do neutralizacji po reakcji rozszczepienia). Woda używana w pracy pomp próżniowych może być ponownie wykorzystana jako woda technologiczna.

8.3.6 Produkty uboczne i wytwarzanie odpadów

a) Smoła

Etap izolacji surowego fenolu prowadzi do powstania wysokowrzęcej pozostałości po destylacji, w tym produktów degradacji (zwanej również smołą). Smoła może być używana w piecu do odzyskiwania ciepła. Używana smoła może być również krakowana w celu odzyskania surowca. Smoła wygenerowana: 20-200 kg na tonę fenolu. [10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

Dane z kwestionariuszy mieszczą się w wyżej wymienionym zakresie.

b) Metanol i MHP

W reakcji utleniania powstaje metanol i nadtlenek metylohydrołu (MHP).

c) Acetofenon

Acetofenon (ACP) jest odzyskiwany jako produkt handlowy lub stosowany jako paliwo w piecach lub kotłach parowych.

d) Zużyty katalizator z reaktora uwodornienia

Jeśli AMS zostanie uwodorniony z powrotem do kumenu, będzie to wymagało użycia katalizatora, który będzie musiał być co jakiś czas wymieniany.

f) Zużyty węgiel aktywny

Adsorbent używany do odzyskiwania VOC z gazów odlotowych po utlenieniu będzie musiał być okresowo wymieniany ze względu na utratę wydajności. Żywotność użytego węgla zależy w dużej mierze od ilości węgla użytego w adsorberach i ilości oczyszczonego przez niego gazu oraz od ustawienia procesu (tzn. w zależności od tego, czy adsorpcja jest techniką końca procesu, czy też następuje po niej utlenianie termiczne). Podana ilość wytworzonego węgla drzewnego wynosi 0,1 kg na tonę fenolu.

g) Żywice jonowymienne

Złóża żywicy jonowymiennej są stosowane zarówno w urządzeniu do neutralizacji, jak i w etapach oczyszczania fenolu. Wygenerowana ilość wynosi około 0,5 kg/t.

8.4 Techniki do rozważenia przy ustalaniu BAT

W niniejszej sekcji opisano techniki (lub ich kombinacje) oraz związany z nimi monitoring, uznane za mogące potencjalnie osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w działalności objętej zakresem niniejszego rozdziału. Opisane techniki będą obejmowały zarówno stosowane technologie, jak i sposób projektowania, budowy, konserwacji, eksploatacji i likwidacji instalacji.

Obejmuje on techniki zintegrowane z procesem i środki stosowane na końcu procesu. Rozważa się również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie nimi, w tym minimalizację odpadów i procedury recyklingu, jak również techniki ograniczające zużycie surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisane techniki obejmują również środki stosowane w celu zapobiegania wypadkom i incydentom lub ograniczania ich skutków dla środowiska, jak również środki zaradcze na miejscu zdarzenia. Obejmują one również środki podejmowane w celu zapobiegania emisjom lub ograniczania ich w innych niż normalne warunki eksploatacji (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji). W stosownych przypadkach stosuje się odsyłacze do innych rozdziałów, aby uniknąć powtórzeń.

W załączniku III do dyrektywy wymieniono szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje zawarte w niniejszym rozdziale będą dotyczyć tych kwestii. W miarę możliwości standardowa struktura w tabeli 2.6 jest wykorzystywana do przedstawienia w zarysie informacji dotyczących każdej techniki, aby umożliwić porównanie technik i ocenę w odniesieniu do definicji BAT w dyrektywie.

Niniejszy rozdział nie musi zawierać wyczerpującej listy technik, które mogłyby być stosowane. Mogą istnieć lub mogą zostać opracowane inne techniki, które można uwzględnić przy ustalaniu BAT dla danej instalacji.

8.4.1 Techniki redukcji emisji do powietrza

8.4.1.1 Techniki zmniejszania obciążenia VOC wysyłanego z sekcji utleniania do oczyszczania końcowego

Poniższa tabela jest wyciągiem z informacji zebranych w ramach gromadzenia danych z przeglądu BREF za pomocą kwestionariuszy dotyczących strategii przetwarzania i końcowych emisji.

Tabela 8.6: Emisje z sekcji utleniania w instalacji fenolowej po obróbce

Zakład	Wartości emisji				Monitorowanie		Stosowane techniki		
	Całkowite LZO (mg C/Nm ³)		Benzen (mg C/Nm ³)		Częstotliwość	Okres uśredniania	Kondensatory	Adsorber	Utleniacz termiczny
	Średnia	Maks.	Średnia	Maks.					
1	34,6 (¹)(²)	112 (¹)(²)	ND	ND	Ciągle	1 miesiąc (maks.)	ND	Tak	Nie (3)
2	6	ND	ND	ND	Poszczególne próbki	3 lata	ND	Nie	Tak
3	ND	57 (⁴) (⁵)	ND	3	Ciągle (⁶)	ND	Tak	Tak	Nie
4 (7)	24,2. (¹)	33,6 (¹)	1,7	3,8	4 próbki/rok	8 godzin	ND	Tak	Tak
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Tak (⁸)	Tak	Nie
6	15,8 (1)	ND	ND	ND	Ciągle	1 rok	ND	Tak	Tak
7	~ 110 (⁹)	< 120	< LO D	< LO D	Ciągle	1 rok	Tak (⁸)	Nie	Utl. kat.

(¹) NMVOC.
(²) Średnia i maksymalna z pomiarów powyżej 1 roku; maksymalnie półgodzinne średnie.
(³) RTO zainstalowany po zebraniu danych.
(⁴) Głównie metanol (maksymalne stężenie 100 mg/Nm³).
(⁵) Obliczone NMVOC jako C z sumy poszczególnych związków organicznych zgłoszonych w kwestionariuszu; liczba pomiarów nie jest dostępna.
(⁶) Dla benzenu.
(⁷) Z kwestionariusza (dane za lata 2010-2012); później przedstawiono w formie wykresudane z kwartalnych pomiarów okresowych (średnie powyżej 8 godzin) za lata 2010-2015, przy czym stężenia NMVOC mieściły się w przedziale 18-72 mg/Nm³; według prowadzącego instalację stężenie zależy głównie od wieku ceramiki w jednostce RTO, wieku węglaktywnego w jednostce adsorpcyjnej oraz aktywności zakładu.
(⁸) Połączenie skraplaczy z wodą chłodzącą i wodą lodową.
(⁹) Stężenie metanu 50-60 mg/Nm³ odpowiadająca 38-45 mg C. Uwaga: ND = Brak dostępnych danych. LOD = Granica wykrywalności.
Źródło: Gromadzenie danych i informacje uzupełniające z branży.

8.4.1.1.1 Ograniczenie porywania cieczy

Opis

Ograniczenie porywania płynów

Opis techniczny

Wiąże się to z zastosowaniem technik ograniczających przenoszenie kropeł w strumieniach gazowych (np. z procesów chemicznych, kondensatorów, kolumn destylacyjnych) przez urządzenia mechaniczne, takie jak komory osadowe, filtry przeciwmgielne, cyklony i separatory cieczy i gazu.

Jest on stosowany na przykład w sekcji utleniania dla gazów odlotowych opuszczających urządzenie kondensacyjne (patrz Sekcja 8.4.1.1.2 poniżej).

8.4.1.1.2 Kondensacja

Opis

Kondensacja jest wykorzystywana do odzyskiwania materiału organicznego z gazów odlotowych z reaktora utleniającego oraz do zmniejszenia nakładu pracy przy dalszym oczyszczaniu.

Opis techniczny

Dwustopniowa kondensacja wykorzystuje wodę chłodzącą do kondensacji wstępnej, a wodę chłodzącą lub inne czynniki chłodnicze do kondensacji wtórnej. Głównymi składnikami są kumen i metanol, oprócz pewnej ilości wody. Kumen jest zawracany do procesu, a faza wodna jest odprowadzana jako ścieki.

Aby poprawić wydajność kondensacji, można osiągnąć temperaturę $< 0^{\circ}\text{C}$, gdy w reaktorze znajdują się substancje, które obniżają temperaturę zamarzania lub są dodawane do gazów odlotowych [121, Weber 2003].

Aby uniknąć wzrostu emisji spowodowanego innymi niż normalne warunki eksploatacji, można zastosować następujące techniki:

- redundantne pompy wody chłodzącej;
- zadania skraplaczy są zaprojektowane z dodatkowym współczynnikiem bezpieczeństwa;
- wysoki poziom kontroli procesu i alarmów w instalacjach chłodniczych (CW i woda lodowa), np. z blokadą procesu, aby uniknąć operacji utleniania w przypadku mniejszej wydajności skraplania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Odzysk surowców organicznych (kumen).
- Redukcja emisji VOC do powietrza.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Temperatura w skraplaczach może być obniżona do $< 0^{\circ}\text{C}$, zwykle do -2°C .

Wzrost najniższej temperatury z -2°C do $+2^{\circ}\text{C}$ zwiększyłby obciążenie kumem o około +40 %.

Efekty między ośrodkami

Do chłodzenia potrzebna jest energia.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Oczekuje się, że kondensacja będzie bardziej ekonomiczna w odzyskiwaniu niż stosowanie wyłącznie adsorpcji.

Siły napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne: Lepsza wydajność dzięki odzyskowi surowców.

Przykładowe zakłady

Chociaż tylko dwóch operatorów zgłosiło stosowanie kondensacji (zarówno w przypadku wody chłodzącej, jak i schłodzonej), to kondensacja dwustopniowa jest częściej stosowana i stanowi standardową cechę procesu produkcyjnego [8, Weber i wsp. 2005].

Literatura źródłowa

[10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

8.4.1.1.3 Adsorpcja regeneracyjna**Opis**

Zastosowanie adsorpcji w celu odzyskania substancji organicznych i zmniejszenia ładunku VOC wysyłanego do ostatecznej redukcji.

Opis techniczny

W produkcji fenolu adsorpcja (opisana w dokumencie BREF CWW) może być stosowana do strumienia zużytego powietrza z jednostki utleniania kumenu, zwykle po zmniejszeniu obciążenia pracą przez kondensację, w celu zmniejszenia zawartości organicznej tego strumienia gazowego i odzyskania kumenu do ponownego wykorzystania.

Wydajność usuwania VOC i wydajność odzysku kumenu ze zużytego strumienia powietrza będzie zależała od tego, czy będzie on usuwany:

- wielkość komór na przepływ objętościowy i obciążenie VOC;
- rodzaj wybranego materiału;
- sekwencja regeneracji;
- bez względu na to, czy chłodzenie jest przeprowadzane przed ponownym ustawieniem regenerowanej komory, czy też nie.

W zakładach europejskich węgiel aktywny jest wykorzystywany do adsorpcji. Zdolność adsorpcji i wydajność usuwania można znacznie poprawić poprzez połączenie różnych rodzajów węgla aktywnego zoptymalizowanych pod kątem usuwania zarówno kumenu, jak i metanolu [121, Weber 2003].

Jeśli utlenianie kumenu odbywa się pod ciśnieniem, adsorpcja również będzie miała miejsce.

Efektywność adsorpcji spada wraz z wyższymi temperaturami, co zazwyczaj można skompensować zwiększoną częstotliwością regeneracji. Regeneracja odbywa się zazwyczaj za pomocą pary. To podnosi temperaturę złoża. Dlatego też złoże musi zostać schłodzone po regeneracji i przed wyrównaniem, aby uniknąć złych wyników / szczytowych emisji w początkowej fazie adsorpcji.

Ciągły monitoring VOC może być wykorzystywany do optymalizacji wydajności jednostki adsorpcyjnej, tzn. czasu i częstotliwości regeneracji.

Działanie jednostki adsorpcyjnej może różnić się w pewnym stopniu w zależności od tego, czy jest ona stosowana jako końcowy stopień redukcji emisji, czy też zainstalowany jest dodatkowy stopień redukcji (zazwyczaj utleniacz), chociaż emisje z (regeneracyjnych) utleniaczy termicznych również zależą od poziomu i wahań wejścia Całkowite LZO.

Jednostka adsorpcyjna może być również stosowana do redukcji emisji z innych części procesu fenolowego, np. ze stężenia.

Jeżeli adsorpcja przeprowadzana jest pod ciśnieniem, oczyszczony gaz ziemny może być stosowany jako azot techniczny, np. do płukania lub odpowietrzania urządzeń technologicznych [123, Weber i wsp. 2014].

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Odzyskiwanie niektórych surowców organicznych (kumen).
- Zmniejszona emisja VOC (w tym zanieczyszczeń takich jak benzen).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Efektywność usuwania, patrz Tabela 8.6, a w szczególności Zakłady 1 i 3 dla adsorberów, które dokonują ostatecznej redukcji; poziomy stężenia mogą być wyższe, jeśli gaz odlotowy jest kierowany do utleniacza termicznego w celu ostatecznej redukcji.

Optymalna prędkość przepływu wynosi 0,1-0,2 m/s [121, Weber 2003].

Efekty między ośrodkami

- Zużycie energii (para) do regeneracji (około 5 kg pary/kg adsorbowanych VOC).
- Ścieki z regeneracji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zasadniczo ma zastosowanie do poszczególnych strumieni gazów odlotowych w zakładzie produkującym fenol lub w ramach wspólnej obróbki (ta ostatnia bez gazu odlotowego z uwodornienia ze względów bezpieczeństwa).

Technika ta jest uważana za powszechnie stosowaną i możliwe jest jej doposażenie. Zaowocuje to bardziej efektywnym wykorzystaniem surowców i mniejszą emisją VOC.

Aspekty ekonomiczne

Korzyści z odzysku edukacji są zmniejszone o koszty pracy i pary.

Siły napędowe do wdrożenia

- Ekonomia, w zakresie optymalnego ożywienia gospodarczego.
- Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska, dotyczące minimalizacji emisji do powietrza.

Przykładowe zakłady

Większość zakładów fenolowych w Europie stosuje adsorpcję gazów odlotowych z reaktora utleniającego (zob Tabela 8.6).

Literatura źródłowa

[121, Weber 2003], [10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

8.4.1.2 Techniki ostatecznego ograniczania emisji VOC

Zgodnie z zebranymi danymi, każdy zakład produkujący fenol posiada specjalną obróbkę dla głównego strumienia gazów odlotowych, gazów odlotowych z reaktora utleniającego, które mogą być również wykorzystywane do produkcji gazów odlotowych z innych jednostek, ale które zazwyczaj nie są współdzielone z innymi procesami produkcyjnymi. Mniejsze strumienie z innych jednostek (stężenie, frakcjonowanie, uwodornienie) są oczyszczane w zakładzie lub kierowane do systemów wspólnych.

Z zebranych danych wynika, że jeden z zakładów stosuje utleniacz katalityczny jako końcowy etap redukcji emisji. Ze względu na wysokie poziomy emisji zgłaszane w odniesieniu do VOC technika ta nie została uznana za kandydata do otrzymania BAT.

Regeneracyjny utleniacz termiczny (RTO)

Zob. opis i opis techniczny w dokumencie BREF CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji VOC do powietrza.
- W porównaniu z innymi utleniaczami termicznymi, zmniejszenie zużycia związanego ze spalaniem (paliwo pomocnicze) oraz emisji (NOX) do powietrza.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Patrz dane dotyczące emisji VOC i benzenu w Tabeli 8.6.

Uzyskane stężenie zależy od stężenia wejściowego (które samo w sobie zależy od wydajności oczyszczania wstępnego) i może zależeć od wieku złoża ceramicznego.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Przykładowe zakłady

RTO są stosowane w większości zakładów fenolowych w UE, np. Ineos Phenol, Gladbeck (DE); Ineos Phenol, Antwerp (BE); Novapex S.A.S., Roussillon (FR); Borealis (SF), Porvoo (FI) (patrz Tabela 8.6).

Współdzielony utleniacz termiczny

Patrz opis i opis techniczny utleniaczy termicznych w dokumencie BREF CWW.

Wspólne utleniacze termiczne są wykorzystywane do redukcji VOC pochodzących ze strumieni innych niż gazy odlotowe z reaktora utleniającego.

W przypadku gazów odlotowych z uwodornienia zastosowanie może zależeć od względów bezpieczeństwa.

Spalanie

Technika ta polega na przesyłaniu strumienia gazów odlotowych do jednostki spalania (kotła lub pieca). Opis procesów spalania znajduje się w dokumencie BREF LCP.

Spalanie jest wykorzystywane do redukcji VOC ze strumieni o wartości opałowej, innych niż gazy odlotowe z reaktora utleniającego, łącząc w sobie redukcję VOC i odzysk energii.

W przypadku gazów odlotowych z uwodornienia zastosowanie może zależeć od względów bezpieczeństwa i oceny korzyści w porównaniu z potrzebą rekompresji.

Adsorpcja

Opis i opis techniczny adsorpcji znajduje się w sekcji 8.4.1.1.1 oraz w sekcji 8.4.1.1.2 CWW BREF. Adsorpcja jest stosowana w trzech miejscach jako specjalna obróbka gazów odlotowych z uwodornienia, z dekarbonizacji po reakcji. Ze względu na znacznie mniejsze obciążenie w porównaniu z gazami odlotowymi z sekcji utleniania, jednostka adsorbera może mieć znacznie mniejszą pojemność lub częstotliwość desorpcji. Z tego samego powodu i ze względu na zmniejszony potencjał odzysku materiału organicznego, można stosować adsorpcję nieregeneracyjną.

8.4.2 Techniki ograniczania emisji do wody

8.4.2.1 Techniki u źródła: Zoptymalizowana separacja faz

W produkcji fenolu, kilka strumieni ścieków powstaje w wyniku rozdzielenia fazowego strumieni wodnych i organicznych. Aby uniknąć porywania się nierozpuszczonego materiału organicznego, konieczne jest odpowiednie zaprojektowanie i działanie. W przypadku wielu ścieków z procesu fenolowego, w celu zmniejszenia rozpuszczalności materiału organicznego (np. fenol, kwasy organiczne), oddzielenie faz musi być przeprowadzone przy optymalnym pH. Do konwersji fenolanu do fenolu potrzebne są kwaśne warunki ($\text{pH} < 7$). Wydajność odzysku można zwiększyć poprzez schłodzenie ścieków, ponieważ spowoduje to zmniejszenie rozpuszczalności np. fenolu w fazie wodnej.

8.4.2.2 Wstępne oczyszczanie ścieków z sekcji utleniania

8.4.2.2.1 Hydroliza w celu rozkładu nadtlenków organicznych

Opis

W celu zmniejszenia emisji nadtlenków organicznych do wody z jednostki utleniającej oraz, w razie potrzeby, w celu ochrony biologicznej oczyszczalni ścieków, ścieki (głównie ze skraplaczy i regeneracji adsorbera, po rozdzieleniu faz) są oczyszczane termicznie (w temperaturze powyżej 100 °C i wysokim pH) lub przy użyciu stałego katalizatora do rozkładu nadtlenków organicznych na związki nieekotoksyczne i łatwiej ulegające biodegradacji (takie jak metanol i kwas mrówkowy).

Reakcja rozkładu może prowadzić do powstania gazu (wodoru).

Opis techniczny

Nie podano informacji.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zapobieganie zwiększonej emisji do wody spowodowanej nieprawidłowym działaniem biologicznego oczyszczania, które może być spowodowane wysokimi poziomami nadtlenków organicznych.
- Redukcja emisji nadtlenków do wody (choć efekt może być niski, w zależności od skuteczności usuwania w oczyszczaniu biologicznym).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

W celu uzyskania informacji na temat efektów działalności środowiskowej, patrz Tabela 8.2 w Sekcji 8.3.2.1.

Nie przedstawiono danych dotyczących stężenia nadtlenków na wyjściu z końcowego przetwarzania, ale oczekuje się, że znacznie przekroczy ono limity wykrywalności podane w tabeli 8.2 (50-100 mg CHP/l).

Efekty między ośrodkami

- Zużycie energii (ciepło).
- Potencjalnie mały strumień gazów odlotowych (głównie wodoru).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Nie podano informacji.

Aspekty ekonomiczne

Szacuje się, że koszty operacyjne są niskie (głównie dostawy ciepła i, w razie potrzeby, zrańce).

Siły napędowe do wdrożenia

Ochrona środowiska.

Przykładowe zakłady

Spośród siedmiu zakładów w UE, cztery stosują obróbkę termiczną (Borealis (SF), Porvoo (FI); Ineos Phenol, Gladbeck (DE); Ineos Phenol, Antwerpia (BE); Novapex S.A.S., Roussillon (FR)) oraz jedną obróbkę katalityczną (DOMO Caproleuna, Leuna (DE)) (patrz tabela 8.2 w sekcji 8.3.2.1).

Literatura źródłowa

[5, Weber i wsp. 2010]. Mechanizm reakcji na rozkład MHP jest omówiony w [122, Rieche 1930]

8.4.2.2 Usuwanie metanolu

Metanol, który jest obecny w ściekach z kondensacji gazów odlotowych i regeneracji adsorberów, a dodatkowo powstaje w wyniku rozkładu MHP (patrz wyżej), może być usunięty przez odrywanie lub destylację. Ponieważ metanol jest łatwo ulegający biodegradacji, potrzeba jego zastosowania będzie zależała od oceny w ramach gospodarki ściekowej danego miejsca.

Przed zastosowaniem destylacji MHP musi zostać całkowicie rozłożony w kontrolowanych warunkach. W przeciwnym razie w kolumnie destylacyjnej mogą pojawić się wybuchy spowodowane spontanicznym rozkładem MHP w wyniku lokalnej akumulacji MHP.

8.4.2.3 Techniki odzyskiwania/usuwania fenolu i innych substancji organicznych

W celu zmniejszenia ładunku organicznego odprowadzanego z jednostki rozszczepiającej i jednostki destylacyjnej do dalszego oczyszczania ścieków, fenol i inne związki organiczne (np. aceton) są odzyskiwane za pomocą ekstrakcji, a następnie usuwane.

8.4.2.3.1 Ekstrakcja

Rozpuszczalniki (takie jak kumen lub MIBK) mogą być stosowane do ekstrakcji fenolu ze ścieków wodnych. Rozpuszczalnik i fenol są następnie oddzielane, np. na drodze destylacji, a rozpuszczalnik poddawany jest recyklingowi. Ścieki są usuwane w celu usunięcia pozostałego rozpuszczalnika.

Pozwala to na odzyskanie fenolu, ale wymaga energii zarówno do oddzielenia fenolu od rozpuszczalnika, jak i do usunięcia pozostałości rozpuszczalnika ze ścieków przed ich odprowadzeniem. Zobacz: CWW BREF.

8.4.2.3.2 Odpędzanie

Odpędzanie (stripping) jest stosowane do usuwania nadających się do przedmuchu związków organicznych (np. acetonu i kumenu) ze strumieni wodnych (strumieni technologicznych lub ścieków), np. ze ścieków z PRU. Zobacz: CWW BREF.

8.4.2.3.3 Jednostka odzysku fenolu (PRU)

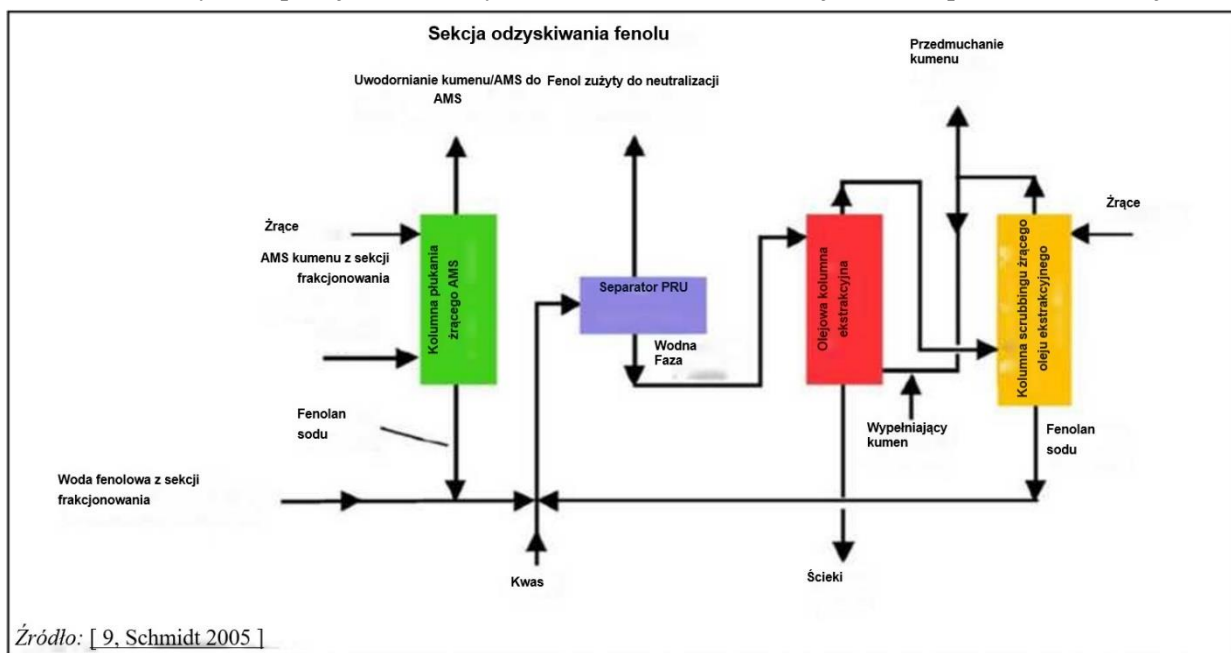
Opis

Do odzyskiwania fenolu ze strumieni wodnych stosuje się kombinację technik ogólnych (rozdzielanie faz, różne etapy ekstrakcji).

Opis techniczny

Na różnych etapach procesu fenolowego fenol jest oddzielany od faz organicznych (np. mieszanina kumenu i AMS przed uwodornieniem AMS lub oczyszczeniem AMS) jako fenat sodu przez płukanie żrące. Jeżeli nie są one wykorzystywane do neutralizacji wyniku reakcji rozszczepienia, te żrące strumienie są łączone z innymi strumieniami wodnymi zawierającymi fenol i zakwaszane kwasem siarkowym („sprężynującym”) w celu przekształcenia rozpuszczonego fenolu w fenol, który tworzy fazę organiczną i jest odzyskiwany przez oddzielenie faz (dekantację).

Faza wodna jest następnie oczyszczana przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem (zwykle kumem) w celu usunięcia i odzyskania pozostałego fenolu przed odprowadzeniem do dalszego oczyszczania ścieków. Rozpuszczalnik jest regenerowany, np. poprzez usunięcie fenolu jako fenatu z żrącym kwasem, który następnie jest zwracany do wsadu PRU lub do sekcji rozszczepiania/neutralizacji.



Rycina 8.5: Przykład konfiguracji odzyskiwania fenolu

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszenie ładunku fenolu w ściekach.
- Odzyskanie produktów końcowych.
- Redukcja i odzyskiwanie soli ze strumienia wodnego generowanego w sekcji neutralizacji.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Pięć z siedmiu zakładów podało średnie stężenie fenolu < 100 mg/l (18-85 mg/l) dla całkowitych ścieków z procesu po oczyszczeniu wstępnym.

Efekty między ośrodkami

- Wymaga stosowania kumenu jako rozpuszczalnika, a także zużycia substancji żrących i kwaśnych.
- Emisja siarczanu sodu do wody.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ma pełne zastosowanie do wszystkich rodzajów zakładów fenolowych.

Technika ta wymaga niewielkiej inwestycji.

Aspekty ekonomiczne

Oczekuje się, że ta obróbka (u źródła) zostanie zwrócona w ciągu kilku lat z uwagi na odzysk surowców i towarów końcowych.

Siły napędowe do wdrożenia

Głównie ekonomia: korzyści z odzysku surowców (kumenu i fenolu).

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[8. Weber i wsp. 2005], [9. Schmidt 2005].

8.4.3 Techniki zmniejszania zużycia surowców

Zob. techniki odzysku surowców i produktów w sekcjach 8.4.1, 8.4.2 i 8.4.5.

8.4.4 Techniki zmniejszania zużycia energii

Główne zużycie energii w postaci ciepła jest połączone z systemami destylacji (koncentracja i frakcjonowanie). Dlatego też zużycie energii zależy w dużym stopniu od optymalizacji systemów destylacji pod względem zużycia energii i odzysku ciepła. Jednym z czynników, które należy uwzględnić, jest zmniejszenie zużycia ciepła poprzez zastosowanie destylacji próżniowej (co z kolei zwiększy zużycie energii elektrycznej).

Zarówno utlenianie kumenu, jak i rozszczepianie się wodorotlenku kumenu są wysoce egzotermiczne. Dlatego też odzysk ciepła z tych reakcji ma kluczowe znaczenie dla optymalizacji bilansu energetycznego.

Poprawa wydajności sprężarek i pomp będzie głównym czynnikiem wpływającym na zmniejszenie zużycia energii elektrycznej.

Tabela 8.7 podsumowuje ocenę technik redukcji zużycia energii w zakładach produkujących fenol.

Tabela 8.7: Techniki zmniejszania zużycia energii w instalacjach fenolowych

Technika	Wpływ	Zastosowanie	Efekty między ośrodkami
Ciepło reakcji z ostatniego utleniacza może być wykorzystane do oddzielenia kumeny w stężeniu	Średnia redukcja	Modernizacja	Brak
Wykorzystanie ciepła ze skraplaczy frakcjonujących do rekuperatorów frakcjonujących	Wysoka redukcja	Modernizacja	Brak
Wykorzystanie wysoce wydajnych tacek do pakowania zamiast klasycznego układu	Niewielka redukcja	Nowa jednostka frakcjonowania	Brak
Stosować wysokie podciśnienie zamiast średniego lub niskiego podciśnienia	Niska redukcja	Nowy system próżniowy	Wyższa energia dla podciśnienia
Zastąpić surową azeotropową kolumnę fenolową technologią wymiany jonowej	Średnia redukcja	Nowa jednostka frakcjonowania	Zużyta żywica jako odpad
Zmniejszyć nadmiar powietrza (lub zawartość O ₂ w użytym powietrzu oksydacyjnym)	Niewielka redukcja	W pełni stosowalny	Kwestie selektywności

Literatura źródłowa

[9, Schmidt 2005].

8.4.5 Techniki mające na celu zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów**8.4.5.1 Techniki ograniczania tworzenia się smoły****Dwustopniowy proces rozszczepiania**

Istnieje wiele artykułów na temat tego, w jaki sposób instalacje wprowadziły ulepszenia do swoich systemów reakcji, prowadzące do wyższej wydajności fenolu, acetonu i AMS.

Literatura źródłowa

[8, Weber i wsp. 2005], [9, Schmidt 2005], [10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

8.4.5.2 Techniki dotyczące ponownego użycia smoły**8.4.5.2.1 Krakowanie i destylacja smoły****Opis**

Odzyskiwanie cennych produktów (kumenu, AMS i fenolu) ze smoły poprzez krakowanie z parą wodną i destylację.

Opis techniczny

Smoła jest podawana do środkowej części reaktora kolumnowego o działaniu ciągłym (tj. termokrakera), ogrzewana i poddawana działaniu pary. Po ogrzaniu smoła jest ogrzewana do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, a para, która nie skrapla się w reaktorze, jest wprowadzana do etapu rozdziału faz w celu kondensacji i odzyskania związków organicznych lub ponownego wykorzystania. Pozostałości smoły usuwane są z dna reaktora.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejsza się ilość odpadów smołowych, które należy zutylizować i poprawia się wykorzystanie surowców.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii (para wodna).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Nie podano informacji.

Aspekty ekonomiczne

Zwiększona wydajność surowca kumenu.

Siły napędowe do wdrożenia

Zwiększona wydajność surowca kumenu.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

8.4.5.2.2 Stosowanie smoły jako paliwa**Opis**

Kierowanie strumienia smoły do pieca w celu odzyskania ciepła (zwykle do wytwarzania pary).

Opis techniczny

Dolny wycinek z kolumny do oczyszczania fenolu jest wysyłany do odpowiedniej jednostki spalania. Smoła fenolowa jest mieszaniną złożoną, która zawiera fenol, acetofenon, alkohol dimetylobenzyłowy, dimery α -metylostyrenowe, p-kumylofenol i niewielkie ilości soli (głównie Na_2SO_4).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszenie ilości odpadów.
- Odzyskiwanie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

- Emisje do powietrza ze spalania.
- Potencjalna emisja pyłu z powodu zawartości soli.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Nie podano informacji.

Aspekty ekonomiczne

Korzyści z oszczędności paliwa.

Siły napędowe do wdrożenia

Niższe koszty operacyjne dzięki oszczędności paliwa.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[8, Weber i wsp. 2005], [9, Schmidt 2005].

8.5 Nowo powstające techniki

8.5.1 Bezpośrednie katalizowane utlenianie benzenu

Opis

Bezpośrednie katalizowane utlenianie benzenu do fenolu odbywa się za pomocą podtlenku azotu, tlenu lub powietrza jako utleniacza.

W procesie AlphOx, opracowanym przez Solutia i Boreskowski Instytut Katalizy w Moskwie, jako utleniacz stosowany jest podtlenek azotu (N_2O) z innych procesów (np. produkcji kwasu adypinowego), który reaguje z benzenem w fazie parowej, dając fenol i azot. W procesie wykorzystuje się katalizatory zeolitowe zmodyfikowane metalami, takie jak $V_2O_5 / MoO_5 / ZSM-5$ i $Fe_2O_3 / MoO_3 / ZSM-5$, które przenoszą tlen atomowy z rozkładu N_2O na swojej powierzchni do benzenu. Aktywnym katalizatorem wydaje się być związek metalu zajmujący pory w strukturze zeolitu.

Inną alternatywą mogłoby być wykorzystanie technologii mikroreaktorów. Jeden potencjalny mikroreaktor do produkcji fenolu polega na użyciu małej średnicy (2 mm), porowatej rurki z tlenku glinu pokrytej warstwą palladu metalicznego. Przez rurkę podawana jest mieszanina benzenu i tlenu. Rura jest podgrzewana do temperatury 150-250°C. Gaz wodorowy jest przepuszczany przez rurkę aluminiową, przenika przez nią i jest przekształcany przez katalizator palladowy w wodór atomowy. Atomy wodoru reagują z gazem tlenowym, uwalniając atomy tlenu, które z kolei reagują z benzenem, tworząc epoksyd benzenu. Izomeryzuje to do fenolu. Temperatury wrzenia fenolu (182°C) i benzenu (80°C) oznaczają, że fenol łatwo oddziela się od nieprzereagowanego benzenu, a końcowy płynny fenol ma bardzo czystą postać. Reaktor można łatwo skalować, dodając więcej rurek, skutecznie stosując podejście modułowe. Jeden mikroreaktor mógłby produkować do 100 000 ton rocznie. Technologia ta może być również stosowana do produkcji innych materiałów.

Rozwój komercyjny

Uważa się, że techniki te są nadal dalekie od opłacalności ekonomicznej.

Proces AlphOx jest prowadzony w zakładzie pilotażowym od 1996 roku.

Poziom ochrony środowiska

Brak informacji umożliwiających ocenę oddziaływania na środowisko w porównaniu z trasą utleniania kumenu.

Oszczędność kosztów w porównaniu z istniejącymi BAT

Bezpośrednie utlenianie benzenu można osiągnąć przy użyciu kilku różnych środków utleniających, ale żaden z nich nie okazał się jeszcze ekonomicznie opłacalny na dużą skalę. W wyniku utleniania bezpośredniego nie powstają produkty uboczne, co może stanowić najważniejszą korzyść ekonomiczną w porównaniu z procesem kumenu, w zależności od rynku acetonu.

Szansa na uzyskanie statusu BAT w przyszłości

Trwają poważne badania nad znalezieniem katalizatorów, które mogłyby umożliwić bezpośrednie utlenianie benzenu do fenolu.

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Technika ta może stać się dostępna na rynku w okresie do 20 lat lub więcej.

Bibliografia

Informacje na temat procesu AlphOx i stosowania mikroreaktorów zaczerpnięte z [125, Greener Industry 2015].

9 ETANOLOAMINY

9.1 Informacje Ogólne

Etanoloaminy (EA) to termin zbiorowy odnoszący się do monoetanoloaminy (MEA; 2-aminoetanol), dietanoloaminy (DEA; 2,2'-iminodietanol) i trietanoloaminy (TEA; 2,2',2'-nitrylotrietanol). W pewnych okolicznościach jako produkt uboczny można również wytwarzać polietanoloaminy (PEA), brązowawoczną, lepłą ciecz zawierającą wysokowrzące alkanoloaminy i inne związki.

Etanoloaminy mają szeroki zakres potencjalnych zastosowań:

- MEA jest stosowana głównie w produkcji amin etylenu, ale może być również stosowana do produkcji środków do konserwacji drewna, detergentów i płynów do obróbki metali. Jest on również stosowany jako środek do oczyszczania gazów.
- DEA jest stosowana głównie w zastosowaniach powierzchniowo czynnych, do produkcji rozjaśniaczy optycznych i agrochemikaliów oraz do słodzenia gazowego.
- Produkcja środków zmiękczających do tkanin jest najważniejszym zastosowaniem TEA, choć jest ona również stosowana w zastosowaniach kosmetycznych, jako środek smarny i dodatek do cementu.
- PEA są produkowane w małych ilościach i mogą być stosowane na przykład w przemyśle cementowym jako środek wspomagający rozdrabnianie cementu lub jako środek chemiczny do asfaltu [20, Frauenkron i wsp. 2012], [21, CEFIC 2011], [24, Fässler i wsp. 2008].

MEA, DEA i TEA są wytwarzane w wyniku ciągłej reakcji tlenu etylenu z amoniakiem. Istnieją dwa szlaki technologiczne: szlak wodny i szlak bezwodny.

W 2011 r. moce produkcyjne etanoloamin w Europie wynosiły 415 000 ton. Podsumowanie europejskiej produkcji etanoloamin znajduje się w Tabeli 9.1 poniżej.

Tabela 9.1: Europejscy producenci etanoloamin

Kraj	Miejscowość	Operator	Proces	Możliwości (kt/rok)
Belgia	Antwerpia	BASF	Wodny	230
Niemcy	Ludwigshafen	BASF	Wodny	
Francja	Lavera	INEOS	Wodny	53
Niemcy	Marl	Sasol	Wodny	27
Szwecja	Stenungsund	AkzoNobel	Bezwodny	10 ⁵
Źródło: [21, CEFIC 2011]				

Jak wynika z powyższej tabeli, w 2011 roku istniały cztery zakłady produkujące etanoloaminy metodą wodną i tylko jeden zakład metodą bezwodną.

Producentów etanoloamin w Unii Europejskiej (UE) wymieniono w Tabeli 9.1. Oprócz tych przedsiębiorstw, DOW (320 kt/r), Huntsman (198 kt/r) i INEOS (164 kt/r), których zakłady produkcyjne znajdują się w USA, są innymi dużymi producentami etanoloamin. Na Bliskim Wschodzie i w Azji działają również niektórzy producenci etanoloaminy (o większym znaczeniu regionalnym), na przykład Arak Petrochemicals (Iran), Optimal (Malezja), Nippon Shokubai (Japonia), OUCC (Tajwan), Jiangsu Yinyan Chemical (Chiny) i Fushun Beifang Chemical (Chiny). Wszystkie te firmy mają mniejsze możliwości projektowe niż liderzy rynku tacy jak DOW i BASF; jednak rynek etanoloamin rośnie głównie w Azji [21, CEFIC 2011].

Nie przedstawiono żadnych danych dotyczących produkcji globalnej. Według przedstawicieli przemysłu, nowe zakłady poza UE (w tym te należące do przedsiębiorstw UE) powodują spadek rentowności produkcji w UE.

Kluczowe kwestie środowiskowe

Kluczowymi zagadnieniami środowiskowymi w odniesieniu do produkcji etanoloamin są:

- emisje amoniaku do powietrza;
- emisje do powietrza i wody substancji organicznych, takich jak tlenki etylenu, etanoloaminy i glikol etylenowy;
- rozproszone i ulotne emisje lotnych związków organicznych.

Emisje są zwykle niskie (tzn. w porównaniu z większością innych procesów ilustracyjnych) ze względu na wysoki stopień odzysku i minimalny stopień wentylacji.

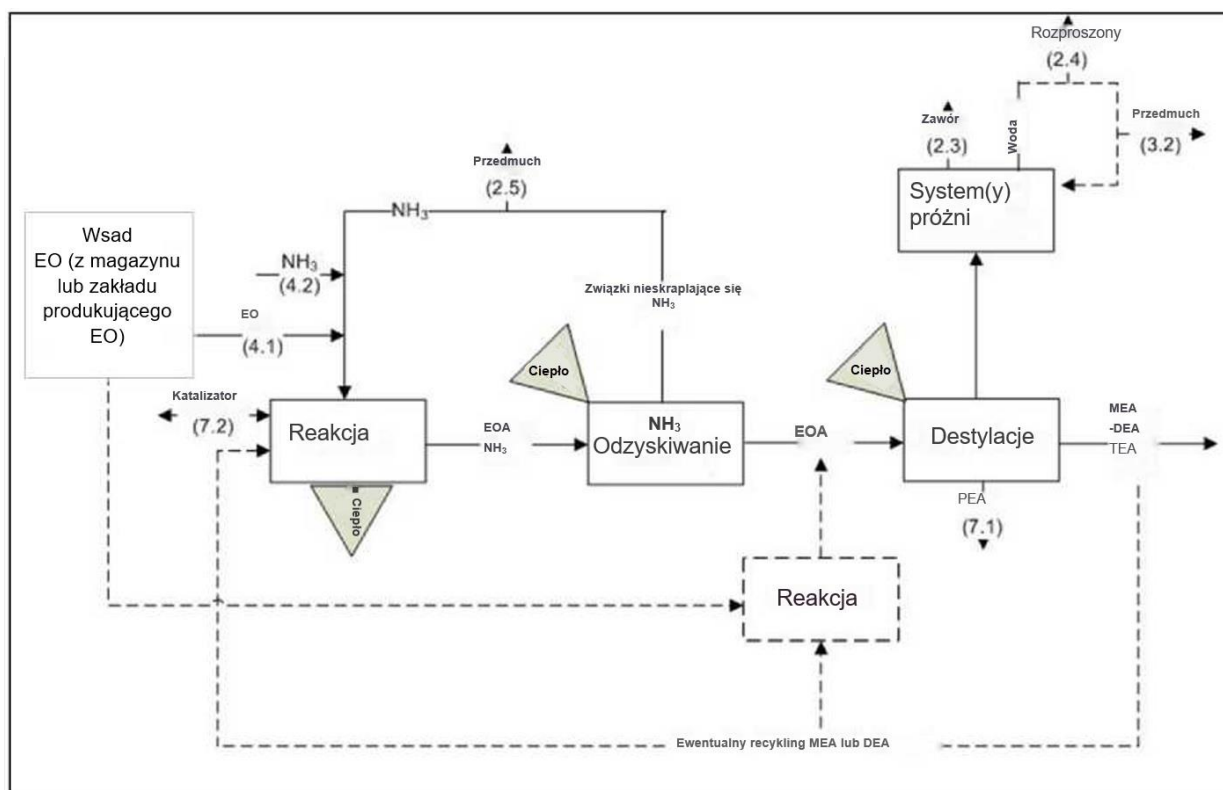
Droga wodna obejmuje następującą sekwencję etapów procesu:

- Reakcja tlenku etylenu z nadmiarem amoniaku w temperaturze do 150 °C i ciśnieniu zwykle powyżej 20 barów. Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji można zastosować wiele reaktorów w szeregu z chłodzeniem pośrednim i wieloma dodatkami tlenku etylenu.
- Usuwanie nieprzereagowanego amoniaku z mieszaniny reakcyjnej za pomocą pary wodnej. Odebrany amoniak jest odzyskiwany w procesie mokrego scrubbingu i poddawany recyklingowi.
- Usunięcie wody i pozostałości amoniaku z mieszaniny reakcyjnej poprzez odparowanie. Zarówno woda jak i amoniak są poddawane procesowi recyklingu.
- Frakcjonowanie poszczególnych etanoloamin poprzez destylację w próżni, albo w sekwencji oddzielnych kolumn, albo w pojedynczej kolumnie zawierającej wiele strumieni produktu, co daje w rezultacie oddzielne frakcje MEA, DEA i TEA.
- Opcjonalnie, recykling MEA i/lub DEA na wcześniejszym etapie reakcji lub kierowanie MEA i/lub TEA do oddzielnego reaktora po dodaniu tlenku etylenu.

[20, Frauenkron i wsp. 2012], [22, Zahedi i wsp. 2009], [87, Maxwell 2004].

9.2.3 Proces bezwodny

Główne etapy procesu w przypadku trasy bezwodnej podsumowano na Rycinie 9.2 poniżej. Numeracja strumieni jest używana do tworzenia odniesień w Sekcji 9.3.



Rycina 9.2: Schemat blokowy pokazujący etapy procesu produkcji etanoloamin bezwodną drogą

Droga bezwodna obejmuje następującą sekwencję etapów procesu:

- Reakcja tlenku etylenu z nadmiarem bezwodnego amoniaku w temperaturze do 150 °C i pod ciśnieniem do 160 barów w obecności katalizatora. Wysoka temperatura jest zaprojektowana tak, aby zapewnić pełną reakcję tlenku etylenu, a wysokie ciśnienie jest wymagane w celu utrzymania amoniaku w stanie ciekłym podczas reakcji.

- Odbieranie nieprzereagowanego amoniaku z mieszaniny reakcyjnej, początkowo pod ciśnieniem, z bezpośrednim recyklingiem odzyskanego amoniaku, a następnie w próżni, a następnie rekompresja i recykling odzyskanego amoniaku.
- Frakcjonowanie poszczególnych etanoloamin poprzez destylację w próżni, albo w sekwencji oddzielnych kolumn, albo w pojedynczej kolumnie zawierającej wiele strumieni produktu. MEA i DEA są zazwyczaj otrzymywane jako zasadniczo czyste produkty, podczas gdy TEA jest zazwyczaj otrzymywana jako mieszanina DEA/TEA ze względu na wyzwania związane z oddzieleniem, które wiązałyby się z próbą jej oddzielenia.
- Opcjonalnie, recykling MEA i/lub DEA na wcześniejszym etapie reakcji lub kierowanie MEA i/lub TEA do oddzielnego reaktora po dodaniu tlenu etylenu. [20, Frauenkron i wsp. 2012], [23, Tsuneki 2010].

9.2.4 Inne niż normalne warunki eksploatacji

9.2.4.1 Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji

Zarówno w przypadku procesów wodnych, jak i bezwodnych, rozruch i wyłączenie wymagają stopniowego wprowadzania surowców z recyrkulacją do odpowiednich warunków. Surowce i produkty reakcji nie są uwalniane podczas operacji.

Poniższe operacje odbiegają od stabilnych i normalnych procedur operacyjnych:

Reaktory

- Reakcja: Problem z reakcją (np. niska temperatura lub poziom wody) może doprowadzić do powstania nieprzereagowanego tlenu etylenu, który opuściłby reaktor z gazami technologicznymi. Ze względu na potencjalne kwestie bezpieczeństwa, które mogą pojawić się w związku z recyrkulacją tlenu etylenu, przewiduje się, że zarówno w projekcie zakładu, jak i w jego strategii kontroli zostanie uwzględniony wysoki poziom monitorowania i środków interwencyjnych, zwłaszcza biorąc pod uwagę prawdopodobne dodatkowe regulacje w ramach dyrektywy Seveso. Potrzebny jest również system kontroli, aby uniknąć cofania się tlenu etylenu do strumienia amoniaku.
- Usuwanie ciepła: Reakcja jest egzotermiczna i to ciepło jest zwykle usuwane przez odparowanie wody w celu wytworzenia pary (lub przez ogrzewanie oleju). Jeżeli dopływ wody (lub oleju) zostanie przerwany lub zmniejszony do problematycznego poziomu, może to doprowadzić do przegrzania reaktora, co z kolei może spowodować ucieczkę rozkładu tlenu etylenu, a tym samym konieczność działania systemu nadmiarowego ciśnienia. Z doniesień wynika, że zakłady stosują system kontroli, który wykrywałby taki wzrost temperatury i podejmował odpowiednie działania w celu doprowadzenia zakładu do bezpiecznego stanu, w szczególności biorąc pod uwagę wymogi, które mogą być konieczne na mocy dyrektywy Seveso.
- Awaria w scrubbingu amoniaku: Częściowa lub całkowita awaria systemów scrubbingu amoniaku może spowodować znaczne zwiększenie emisji amoniaku do powietrza. Techniki, które można zastosować, aby zapobiec/naśladować problem w tym zakresie, obejmowałyby system kontroli, który monitorowałby kluczowe parametry i zawierał odpowiednie odpowiedzi w celu zamknięcia procesu. W ciągu ostatnich pięciu lat zgłoszono trzy takie incydenty.
- Szybkość działania: Wydajność absorbera jest w dużym stopniu uzależniona od natężenia przepływu, więc znaczna zmiana wydajności instalacji może mieć negatywny wpływ na wydajność płuczki. Podstawowym sposobem uniknięcia takiego zdarzenia byłoby zastosowanie przez operatora zakładu solidnej procedury zarządzania zmianami.
- Niekontrolowana reakcja: Zdarzenie polimeryzacji z udziałem tlenu etylenu podczas reakcji, ze względu na jego nagromadzenie się w wyniku niekompletnej reakcji, może doprowadzić do nadmiernego wzrostu ciśnienia w instalacji, a w konsekwencji do emisji amoniaku (który zwykle występuje w nadmiarze) przez awaryjne systemy nadmiarowe ciśnieniowe.

Przewiduje się, że zakład obejmowałby odpowiednie środki wykrywania i interwencji w celu rozwiązania tego problemu w ramach dyrektywy Seveso.

- Awaria działania katalizatora w procesie bezwodnym: Problem z katalizatorem może spowodować, że nieprzereagowany tlenek etylenu przejdzie do sekcji odzyskiwania amoniaku, co oznaczałoby, że tlenek etylenu będzie obecny w recyklowanym amoniaku, a tym samym w strumieniu przedmuchu - więcej szczegółów poniżej.

Frakcjonowanie

- Brak odpowiedniego odzysku amoniaku: Jeżeli odzysk amoniaku w obu procesach, w szczególności w procesie bezwodnym, nie zostanie przeprowadzony prawidłowo, część amoniaku może przedostać się do kolumny (kolumn) frakcjonowania, a ten zostanie odprowadzony do powietrza przez odpowietrznik systemu próżniowego. Prawdopodobnie spowodowałoby to jednak trudności w osiągnięciu pożądanego podciśnienia w kolumnach frakcjonujących, w związku z czym należałoby się spodziewać, że system kontroli zakładu będzie to wykrywał i interweniował w celu zamknięcia procesu.

Warunki z potencjalnie wysoką emisją do wody

- Warunki reakcji: Jeżeli wystąpi problem z reakcją (tj. temperatura, poziom wody), w gazach procesowych może występować pewna ilość (więcej) tlenu etylenu, co może prowadzić do powstania (większej ilości) glikoli etylenowych, które zostaną poddane recyklingowi w celu rozcieńczenia, zamiast zwiększyć przedmuch wody.

Warunki mające potencjalnie większy wpływ na zużycie materiału

- Nadmierne ciśnienie: Taki incydent doprowadzi do utraty tlenu etylenu.
- Warunki reakcji: Brak wody lub nieaktywnego katalizatora mógłby zakłócić reakcję, wpływając tym samym niekorzystnie na wskaźnik zużycia specyficznego dla tlenu etylenu. Jednak ze względów bezpieczeństwa oczekuje się, że w takich okolicznościach zakład zostanie automatycznie zamknięty.
- Temperatura reakcji: Zbyt wysoka temperatura mogłaby spowodować powstanie glikoli etylenowych, co zwiększyłoby specyficzne zużycie tlenu etylenu i mogłoby spowodować konieczność podjęcia dodatkowych wysiłków w zakresie separacji. Zaawansowane systemy sterowania we wszystkich zakładach zapobiegają temu zjawisku.
- Wyciek: Reakcje są przeprowadzane pod ciśnieniem. W przypadku wycieku mogą wystąpić straty tlenu etylenu z etapu reakcji, a zatem środki przyjęte w celu zminimalizowania emisji lotnych również przyczynią się do zmniejszenia zużycia tlenu etylenu.
- Nieprawidłowe działanie lub awaria procesu odzyskiwania amoniaku spowodowałaby zmniejszenie ilości amoniaku poddawanego recyklingowi (i może spowodować wzrost emisji amoniaku lub NO_x do powietrza). Zaawansowane systemy sterowania we wszystkich zakładach zapobiegają powstawaniu takich i związanych z tym strat materiałowych.

9.2.4.2 Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji

- Rozruch: Uruchamianie odbywa się poprzez stopniowe wprowadzanie odczynników, które są poddawane recyklingowi aż do uzyskania pożądanego warunków reakcji. W związku z tym w normalnych warunkach nie powinno być żadnych emisji do powietrza podczas rozruchu.
- Wyłączenie: Po zamknięciu zakładu trzeba będzie usunąć jego inwentarz i zastosować proces oczyszczania w celu wyeliminowania substancji niebezpiecznych, szczególnie w przypadku przewidywanych działań konserwacyjnych. Przy normalnych scenariuszach wyłączenia z ruchu głównym potencjalnym problemem byłaby emisja amoniaku.
- Utrata szczelności i nadmierne wycieki w systemie.

9.2.5 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska

Poniższe aktywa wykonują ważne operacje dla ochrony środowiska i powinny mieć możliwie wysoki poziom niezawodności i dostępności:

- reaktory;
- komponenty systemu chłodzenia;
- system bezpieczeństwa dotyczący reakcji na ucieczkę, itp;
- skrubery amoniaku;
- detektory węglowodorów;
- przedmuchy, otwory wentylacyjne;
- kontrola procesu online.

Ze względu na jego niebezpieczne właściwości (palność, granice wybuchowości, toksyczność) szczególne znaczenie ma bezpieczny transport, przechowywanie i postępowanie z tlenkiem etylenu.

9.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

9.3.1 Emisje do powietrza

W niniejszym rozdziale rozważane są kolejno różne potencjalne emisje do powietrza z procesów w normalnych warunkach eksploatacji w celu przedstawienia oceny ich możliwego znaczenia oraz technik, które mogą być stosowane w celu uniknięcia lub, jeżeli nie jest to możliwe, ograniczenia ich.

9.3.1.1 Odpowietrznik dla gazów obojętnych z procesu wodnego

Substancje obojętne wprowadzone do procesu wraz z amoniakiem i surowcami tlenku etylenu (np. azotem) stają się związane z nadmiarem amoniaku, który jest odparowywany z mieszaniny reakcyjnej. Ponieważ te substancje obojętne nie są wychwytywane w żadnym materialnym stopniu w wodzie używanej na kolejnych etapach absorpcji amoniaku, są one uwalniane do powietrza. Pochodzenie w procesie tego strumienia wentylacyjnego jest pokazane jako odpowietrznik 2.2 na Rycinie 9.1.

Zgodnie ze zgromadzonymi danymi, zgłoszone specyficzne emisje amoniaku mieszczą się w zakresie 0,01- 0,03 kg/t EA. Przedstawiciele branży stwierdzili, że górna wartość musi zostać skorygowana do 0,13 kg/t (zob. komentarz CEFIC 1317 na temat projektu 1 niniejszego dokumentu BREF [182, TWG 2014]).

Wentylator jest uwalniany do atmosfery lub kierowany do wspólnego systemu redukcji VOC (utleniacz termiczny).

9.3.1.2 Frakcjonowanie etanoloamin

Zarówno w procesach bezwodnych, jak i wodnych, oddzielenie poszczególnych współproduktów zawierających etanoloaminę uzyskuje się na drodze wielokrotnej destylacji prowadzonej szeregowo w próżni lub ewentualnie w pojedynczej kolumnie destylacji próżniowej z wieloma strumieniami bocznymi. W związku z tym gazy odprowadzane z układu(-ów) próżniowego(-ych) są źródłem skierowanych emisji do powietrza, co na Rycinach 9.1 i 9.2 przedstawiono jako odpowietrznik 2.3 zarówno dla procesu wodnego, jak i bezwodnego.

Substancje obecne w gazach odprowadzanych podczas oddzielania etanoloamin mogą obejmować MEA, DEA i TEA, ponieważ są one odparowywane podczas destylacji. Mają one jednak niskie (i stopniowo obniżane) ciśnienie pary. W związku z tym, chociaż zastosowanie próżni oznacza, że mogą być one ewentualnie wciągane do systemu próżniowego w ilościach materiału, to w normalnych warunkach pracy powinny być szybko kondensowane, a zatem nie powinny stanowić problemu emisji materiału.

W procesie wodnym fakt, że woda jest usuwana po odzyskaniu większości amoniaku, powinien oznaczać, że ilość amoniaku przechodząca do kolumny (kolumn) frakcjonowania powinna być niska, a zatem obecność amoniaku w odsysanych gazach z kolumny (kolumn) związanych z procesem wodnym powinna być nieznaczna w normalnych warunkach pracy. Prawdopodobnie istnieje większe prawdopodobieństwo, że amoniak przedostanie się do kolumny (kolumn) frakcjonowania w procesie bezwodnym, ale etap odzyskiwania włączony do tego procesu będzie prawdopodobnie przeprowadzony w dwóch etapach, w tym końcowej destylacji próżniowej. Dlatego też wiarygodne jest założenie, że wsad zawierający amoniak w procesie bezwodnym jest również prawdopodobnie niski w normalnych warunkach eksploatacji. W każdym przypadku, nadmierny poślizg amoniaku po etapie odzyskiwania może spowodować trudności w ustaleniu pożądanych poziomów próżni w kolumnie(-ach) frakcjonowania.

Ponieważ zakłada się, że na tym etapie w normalnych warunkach pracy nie powinno być tlenku etylenu, w doprowadzanych gazach powinno być go niewiele lub nie powinno go być.

9.3.1.2.1 Bezpośrednia emisja VOC z frakcjonowania etanoloamin

Bezpośrednie emisje do powietrza w normalnych warunkach eksploatacyjnych pochodzące z frakcjonowania etanoloamin będą ograniczone do gazów niekondensujących, które są uwalniane z układu(-ów) próżniowego(-ych).

Podaje się, że emisje VOC wynoszą w przybliżeniu 0,003-0,005 kg/t wyprodukowanych AE (obliczone, wyrażone jako TOC). Istnieje tylko kilka danych, ponieważ strumienie te są łączone z innymi i wysyłane do wspólnych jednostek redukcji emisji (w większości przypadków, utleniaczy termicznych).

9.3.1.2.2 Pośrednia (rozproszona) emisja VOC z frakcjonowania etanoloamin

Źródło i charakter emisji w normalnych warunkach eksploatacji: Wszelka woda używana w systemach próżniowych pochłania lotne związki organiczne, które mogą być obecne w ewakuowanych gazach. Obróbka tej wody mogłaby spowodować emisję rozproszoną do powietrza, gdyby woda ta miała być chłodzona w otwartym, bezpośrednim systemie kontaktowym. Emisje z procesów wodnych i bezwodnych pokazano jako odpowietrznik 2.4 na Rycinach 9.1 i 9.2, zarówno dla procesu wodnego, jak i bezwodnego.

Zgodnie ze zgromadzonymi danymi zgłaszane poziomy emisji VOC to wartości obliczone w przedziale od 0,003 kg/t do 0,005 kg/t wyprodukowanych GA (z komentarzem ze strony przemysłu, że z ich danych wynika, iż zakres VOC wynosiłby 0,0017-0,05 kg/t wyprodukowanych GA) (zob. komentarz CEFIC 1320 do projektu 1 niniejszego dokumentu BREF [182, TWG 2014]).

9.3.1.3 Odpowietrznik substancji obojętnych procesu bezwodnego

Aby ograniczyć gromadzenie się związków obojętnych wprowadzonych wraz z tlenkiem etylenu i surowcami amoniakalnymi (np. azotem) w recykulowanym amoniaku, konieczny jest przedmuch części recykulowanego gazu amoniakalnego, co zazwyczaj odbywa się w sposób pokazany na Rycinie 9.2.

Ze względu na to, że stopień wentylacji jest zazwyczaj określany na podstawie ilości substancji obojętnych wprowadzanych do procesu, należy oczekiwać, że będzie on stosunkowo niski, przy ograniczonym obciążeniu. Jednakże, w przeciwieństwie do procesu wodnego, stężenie amoniaku w przedmuchu z procesu bezwodnego jest bardzo wysokie.

Strumień gazu upustowego jest kierowany do wspólnego utleniacza termicznego.

9.3.2 Emisje do wody**9.3.2.1 Emisje do wody z pętli recyklingu wody w procesie wodnym**

Woda używana w reakcji jest odzyskiwana na drodze destylacji i zwracana do wsadu procesowego. Jednakże część wody jest przedmuchiwana z procesu w celu kontroli gromadzenia się zanieczyszczeń i produktów ubocznych. Przedmuch ten pokazano jako odpowietrznik 3.1 na Rycinie 9.1.

Ten strumień przedmuchu zawiera pewne pozostałości amoniaku i niskie poziomy etanoloamin, a być może także jeszcze mniejsze ilości glikoli etylenowych. Ponieważ strumień jest przedmuchiwanym, jego objętość powinna być stosunkowo niska.

Zebrane dane wskazują na specyficzną dla TOC emisję w zakresie od 0,3 kg/t do 0,7 kg/t EA (jeden obiekt, średnie roczne próbki chwytań tygodniowych) mierzona przed połączeniem z innymi strumieniami przesyłanymi do dolnej części CWWTP. Dane wskazują również na jednostkowe emisje azotu całkowitego (TNb) (według metody standardowej EN 12260) w wysokości 0,1-0,41 kg/t EA (średnie roczne dzienne wartości średnie dzienne próbki kompozytowe) mierzone po połączeniu ze ściekami z innego procesu produkcyjnego, przed dalszym przetwarzaniem.

W uwagach do projektu 1 niniejszego dokumentu BREF przedstawiciele przemysłu stwierdzili, że dostępne są jedynie ograniczone dane i żaden zakład nie pobiera w sposób ciągły próbek. Na podstawie wyrywkowych lub złożonych próbek i obliczeń, informacje zagregowane są przedstawione:

- NH_3 zazwyczaj do 76 kg/t EAO jako średnia roczna;
- TOC wynosiłby 0,3-3,8 kg/t EA;
- ChZT do 5,80 kg/t EA.

Ponadto, niektóre zakłady mierzą azot całkowity (TN). Poziomy 8,6 mg/l dla NH_3 i 430 mg/l dla TNb byłoby realistyczne.

9.3.2.2 Emisje do wody z systemów podciśnieniowych

Oddzielenie poszczególnych etanoloamin uzyskuje się poprzez wielokrotne destylacje, które przeprowadza się w próżni, a odzysk amoniaku w procesie bezwodnym może obejmować element przetwarzania w warunkach próżni. Układy stosowane do wytwarzania próżni obejmują, oprócz pomp wyporowych, wyrzutniki pary i/lub pompy z pierścieniem cieczowym, w których to przypadkach może dojść do pojawienia się ścieków wodnych o ładunku organicznym w wyniku kondensatu pary lub przedmuchu obiegu wody uszczelniającej.

9.3.3 Zużycie surowców

Amoniak jest stosowany w znacznym nadmiarze w stosunku do tlenu etylenu (ze względów bezpieczeństwa i zarządzania profilem produktu ubocznego). W związku z tym konsumpcja będzie głównie zależała od stopy odzysku. Jednakże zarówno procesy wodne, jak i bezwodne powinny charakteryzować się zasadniczo pełnym recyklingiem amoniaku w normalnych warunkach eksploatacji.

9.3.4 Zużycie energii

W przypadku produkcji etanoloamin, na zużycie energii netto będą miały wpływ konfiguracja procesu, zakres wymiany ciepła oraz każda energia, która może być odzyskana ze spalania pozostałości po procesie.

Dla porównania, całkowite zużycie energii w procesach będzie w dużej mierze zależało od energii wymaganej dla wielu kluczowych energochłonnych operacji oraz technik, które mogą być stosowane w celu zmniejszenia całkowitego zużycia energii związanego z tymi operacjami. Całkowite zużycie energii będzie również zmienne, w zależności od takich czynników, jak profil współproduktu.

Do produkcji etanoloamin używana jest głównie energia jak:

- ciepło/para, np. do destylacji (jednostki frakcjonowania) oraz, w przypadku procesu wodnego, parowania i usuwania nadmiaru pary wodnej; oraz
- energia elektryczna dla pomp i kompresorów.

Zapotrzebowanie na ciepło netto jest redukowane przez ciepło dostarczane w wyniku reakcji egzotermicznej. Będzie to zależało od wdrożenia takich technik, jak:

- kontrola poziomu amoniaku i wody;

- projekt kolumny destylacyjnej;
- odzyskiwanie ciepła egzotermicznego poprzez wytwarzanie pary niskociśnieniowej;
- integracja cieplna;
- zastosowanie technologii szczypiec.

W przypadku procesu bezwodnego zużycie energii elektrycznej będzie zależało między *innymi* od stosowanej nadwyżki amoniaku, który musi zostać sprężony i poddany recyklingowi.

9.3.5 Zużycie wody

Woda jest używana głównie:

- jako akcelerator w procesie wodnym w celu promowania reakcji pomiędzy tlenkiem etylenu a amoniakiem;
- do systemów próżniowych, jako ciecz uszczelniająca do pomp cieczowych lub para do wyrzutników; oraz
- do wytwarzania pary.

W każdym przypadku woda jest poddawana recyklingowi lub ponownie używana, zazwyczaj przy małym przedmuchu, a zużycie wody netto zależy od wielkości przedmuchu.

9.3.6 Wytwarzanie odpadów

9.3.6.1 Polietyloamina - produkt uboczny (proces wodny)

Jedynymi istotnymi produktami ubocznymi są polietyloaminy (PEA), które powstają w procesie wodnym.

PEA są bardziej wrzące niż TEA i powstają jako produkt dolny z końcowej kolumny stosowanej do izolacji TEA. Są one zatem otrzymywane jako mieszanka z TEA.

PEA lub mieszanki PEA/TEA mogą być wprowadzane do obrotu jako produkt.

Jeżeli nie chce się uzyskać PEA jako produktu, proces ten przeprowadza się w taki sposób, aby zminimalizować powstawanie PEA, które w przeciwnym razie musiałyby być usuwane jako odpady.

9.3.6.2 Katalizator (proces bezwodny)

Katalizator z procesu bezwodnego będzie musiał być okresowo wymieniany. Zużyty katalizator będzie stanowił odpad do przetwarzania lub odzysku.

9.4 Techniki do rozważenia przy ustalaniu BAT

W niniejszej sekcji opisano techniki (lub ich kombinacje) oraz związane z nimi monitoring, uznane za mogące potencjalnie osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w działalności objętej zakresem niniejszego rozdziału. Opisane techniki będą obejmowały zarówno stosowane technologie, jak i sposób projektowania, budowy, konserwacji, eksploatacji i likwidacji instalacji.

Obejmuje on techniki zintegrowane z procesem i środki stosowane na końcu procesu. Rozważa się również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie nimi, w tym minimalizację odpadów i procedury recyklingu, jak również techniki ograniczające zużycie surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisane techniki obejmują również środki stosowane w celu zapobiegania wypadkom i incydentom lub ograniczania ich skutków dla środowiska, jak również środki zaradcze na miejscu zdarzenia. Obejmują one również środki podejmowane w celu zapobiegania emisjom lub ograniczania ich w innych niż normalne warunki eksploatacji (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji). W stosownych przypadkach stosuje się odsyłacze do innych rozdziałów, aby uniknąć powtórzeń.

W załączniku III do dyrektywy wymieniono szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje zawarte w niniejszym rozdziale będą dotyczyły tych kwestii. W miarę możliwości standardowa struktura w tabeli 2.6 jest wykorzystywana do przedstawienia w zarysie informacji dotyczących każdej techniki, aby umożliwić porównanie technik i ocenę w odniesieniu do definicji BAT w dyrektywie.

Niniejszy rozdział nie musi zawierać wyczerpującej listy technik, które mogłyby być stosowane. Mogą istnieć lub mogą zostać opracowane inne techniki, które można uwzględnić przy ustalaniu BAT dla danej instalacji.

9.4.1 Techniki redukcji emisji do powietrza

9.4.1.1 Ograniczenie emisji związanych z magazynowaniem tlenu etylenu

Tlenek etylenu jest skrajnie łatwopalny, a jego mieszaniny z powietrzem są wybuchowe. Po podgrzaniu może się szybko rozszerzać, powodując pożar i wybuch. Jest to substancja niebezpieczna wymieniona w dyrektywie Seveso (2012/18/UE) z dolnym progiem poziomu wynoszącym 5 ton i górnym progiem poziomu wynoszącym 50 ton. Tlenek etylenu może się palić w atmosferze obojętnej i w roztworach wodnych z powodu obecności związanego tlenu.

W większości przypadków tlenek etylenu jest dostarczany rurociągiem do zakładu produkującego etanoloaminy i przechowywany na wspólnym polu zbiornikowym. Powszechną praktyką jest umieszczanie zakładu produkującego etanoloaminy w pobliżu zakładu produkującego tlenek etylenu i bezpośrednie rurociągi z tlenkiem etylenu do reaktorów [25, Ruehl i wsp. 2010]. Techniki, które ogólnie uznaje się za mogące zapewnić wysoki poziom ochrony środowiska w zakresie składowania, przekazywania i przetwarzania skroplonych gazów, cieczy i ciał stałych, są opisane w dokumencie BREF EFS.

9.4.1.2 Ograniczenie emisji amoniaku do powietrza w procesie wodnym

W procesie wodnym wykorzystuje się nadmiar amoniaku, który jest odzyskiwany z mieszanek produktów i poddawany recyklingowi aż do etapu reakcji. Proces odzyskiwania amoniaku jest przedstawiony na Rycinie 9.1. Proces ten polega na zastosowaniu dwustopniowego, przeciwprądowego, mokrego płukania gazowego. Zastosowanie mokrych płuczek gazowych opisano w pkt 2.4.3 i w dokumencie BREF dotyczącym CWW.

Płyn do skrubców jest poddawany recyklingowi. W zależności od zawartości VOC, po płukaniu następują urządzenia do redukcji emisji VOC na końcach procesu, takie jak utleniacze termiczne lub katalityczne, w większości współdzielone z innymi strumieniami gazów odlotowych obecnych w zakładach (patrz sekcja 9.4.1.4.2).

9.4.1.2.1 Scrubbing na mokro w celu odzyskania amoniaku

W procesie produkcji etanoloaminy wykorzystuje się duże ilości amoniaku; dlatego też nieprzereagowany amoniak (głównie z urządzenia do usuwania amoniaku, ale również z urządzenia do odparowywania wody) jest odzyskiwany przez system płuczący i wprowadzany z powrotem do procesu. Zapewniając wyższą wydajność procesu, zmniejsza to również ilość wysyłaną do oczyszczania. Ze względu na wysoką reaktywność amoniaku w roztworze wodnym stosowane są do tego celu płuczki mokre. Oczyszczanie z mokrego gazu jest techniką ogólną stosowaną w sektorze chemicznym i opisano ją bardziej szczegółowo w pkt 2.4.3 i w powiązanej sekcji dokumentu BREF CWW.

Aby zmaksymalizować odzysk i zmniejszyć stężenie amoniaku w wylocie, główna kolumna absorpcyjna („absorpcja NH₃” na Rycinie 9.1), która jest używana do odzyskiwania amoniaku luzem, jest uzupełniona o oddzielne etapy płukania wodą z przeciwwprądem („płukanie NH₃” na Rycinie 9.1) w celu odzyskania amoniaku z innych strumieni gazowych, głównie z parownika. Powstały w ten sposób płyn z płuczki jest podawany do głównego etapu wchłaniania.

9.4.1.2.2 Techniki ograniczania emisji amoniaku na końcach procesów

Jako ogólną technikę (która zgodnie z informacjami z CEFIC nie jest stosowana w zakładach produkujących etanoloaminy w Europie) można stosować oczyszczanie przy użyciu rozcieńczonych kwasów (np. kwasu siarkowego), gdy istnieje potrzeba dalszej redukcji emisji amoniaku.

Jako powszechną technikę redukcji VOC, gazy odlotowe mogą być kierowane do wspólnego utleniacza termicznego. Spowoduje to również zmniejszenie stężenia amoniaku, ale ze względu na wpływ na powstające emisje NO_x, technika ta nie jest uważana za odpowiednią, dedykowaną metodę redukcji amoniaku.

9.4.1.3 Ograniczenie emisji amoniaku do powietrza w procesie wodnym

Następujące techniki zostały określone jako warianty dalszego ograniczenia emisji amoniaku ze strumienia małego przedmuch z bezwodnego procesu, który jest wysyłany do redukcji VOC. Nie ma jednak danych pozwalających na ilościowe określenie korzyści dla środowiska, które mogą być niewielkie, a scrubbing na mokro nie jest stosowane w normalnych warunkach eksploatacji.

9.4.1.3.1 Utrzymanie niskiej zawartości składników obojętnych w materiale wsadowym**Opis**

Utrzymanie niskiej zawartości składników obojętnych w materiale wsadowym.

Opis techniczny

Technika ta obejmuje kontrolę jakości surowca w celu utrzymania zawartości składników niekondensujących na jak najniższym poziomie oraz stosowanie specyfikacji surowca o ograniczonej zawartości składników obojętnych.

Jednak w przypadku, gdy realnie istnieje jedynie ograniczony wybór surowców, może to być raczej czynnik kontekstowy niż technika, ponieważ możliwości zmiany mogą być ograniczone.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Ograniczenie emisji pyłów.
- Zmniejszenie, w niewielkim stopniu, zużycia amoniaku.

Przykładowe zakłady

Jeden z zakładów zgłosił wdrożenie tej techniki.

9.4.1.3.2 Minimalizacja wskaźnika usuwania substancji obojętnych

Opis

Ograniczenie do minimum wskaźnika usuwania elementów obojętnych poprzez kontrolę ciśnienia.

Opis techniczny

Szybkość oczyszczania jest optymalizowana poprzez zastosowanie układu regulacji ciśnienia, który utrzymuje ciśnienie w systemie odzyskiwania amoniaku na wcześniej określonym poziomie. Istnieją dwa zawory regulacyjne, do dodawania azotu lub do odmulania, w zależności od ciśnienia w układzie, oraz do zapewnienia bardzo małego odmulania w normalnych warunkach pracy.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji pyłów.

Przykładowe zakłady

Jeden z zakładów zgłosił wdrożenie tej techniki.

9.4.1.3.3 Scrubbing na mokro jako ostateczna redukcja emisji amoniaku

- Można zastosować kolumnę płuczącą z rozcieńczonym kwasem siarkowym jako roztworem płuczającym i o wydajności usuwania ponad 98 %. Zobacz: CWW BREF.
- Zgłoszono, że płuczki mokre są używane jako ruchome systemy rezerwowe podczas czynności konserwacyjnych.

9.4.1.4 Ograniczenie emisji VOC

9.4.1.4.1 Zintegrowane techniki dla systemów destylacyjnych

Integralność systemów podciśnieniowych

Ponieważ oddzielanie etanoloaminy odbywa się w próżni, ograniczenie wycieków (które w tym kontekście nie są postrzegane jako inne niż normalne warunki eksploatacji) spowoduje zmniejszenie ilości gazów niekondensujących, które dostają się do zakładu destylacji, a tym samym zmniejszenie ilości gazu obsługiwanego przez powiązane systemy próżniowe, a w konsekwencji prawdopodobnych emisji z nich. Jednakże znaczna ilość wnikającego powietrza może mieć wpływ na osiągnięty poziom podciśnienia, co może mieć wpływ na charakter par technologicznych i może spowodować wyłączenie instalacji.

Kondensacja związków organicznych (amin) przed systemami próżniowymi

Skraplacze są umieszczane na przewodach próżniowych w celu ograniczenia porywania etanoloaminy do systemu próżniowego.

Zastosowanie odpowiednio zaprojektowanych skraplaczy z odpowiednimi mediami chłodzącymi w odpowiednich miejscach przed i wewnątrz systemów próżniowych zmniejsza ilość lotnych związków organicznych w gazach odlotowych i ciekłych ściekach z systemu próżniowego oraz umożliwia odzyskiwanie materiału do recyklingu do procesu. Gromadzenie danych potwierdziło zastosowanie skraplaczy chłodzonych wodą.

Zob. również pkt 2.4.3.5.2 i dokument BREF CWW.

9.4.1.4.2 Utleniacze termiczne

Strumienie gazów odlotowych, które zawierają VOC, są kierowane do wspólnego utleniacza termicznego w celu ostatecznej redukcji. W odniesieniu do ograniczania emisji VOC za pomocą utleniaczy termicznych zob. pkt 2.4.3.5.6 i dokument referencyjny CWW BREF. Niektóre zakłady produkujące etanoloaminy zgłosiły stosowanie tej techniki.

9.4.2 Techniki ograniczania emisji do wody

9.4.2.1 Redukcja emisji z systemów próżniowych

W celu ograniczenia emisji zanieczyszczeń do wody z systemów podciśnieniowych priorytetowo traktuje się systemy bezwodne, następnie systemy podciśnieniowe, w których powstają tylko niewielkie ilości ścieków, a następnie systemy podciśnieniowe, w których ścieki są ponownie wykorzystywane w procesie. Poniższe trzy techniki zostały wymienione w kolejności malejącego priorytetu.

9.4.2.1.1 Bezwodne wytwarzanie próżni

Technika ta polega na zastosowaniu pomp pracujących na sucho, np. pomp wyporowych. Zastosowanie do istniejących instalacji może być ograniczone ze względu na ograniczenia projektowe i/lub eksploatacyjne. Zobacz: CWW BREF.

Zgodnie z uwagami do projektu 1 niniejszego dokumentu BREF oprócz pomp pierścieniowych wodnych i wyrzutników do wytwarzania próżni stosuje się również suche pompy wyporowe (zob. uwaga CEFIC 1325 w [182, TWG 2014]).

9.4.2.1.2 Zastosowanie pomp pierścieniowych z recyrkulacją wody pierścieniowej

Woda używana jako ciecz uszczelniająca w pompie jest recyrkulowana do korpusu pompy w zamkniętej pętli z jedynie niewielkimi odmuleniami, dzięki czemu wytwarzanie ścieków jest zminimalizowane.

Zgodnie ze zgromadzonymi danymi i uwagami do projektu 1 niniejszego dokumentu BREF, szeroko stosowane są pompy pierścieniowe z recyrkulacją wody z uszczelnieniem.

9.4.2.1.3 Ponowne wykorzystanie strumieni wodnych z systemów próżniowych w procesie

Strumienie wodne z pomp pierścieniowych lub wyrzutników pary są zawracane do procesu w celu odzyskania materiału organicznego i ponownego wykorzystania wody.

Ze względów technicznych i ekonomicznych często stosuje się wyrzutniki pary, jeśli konieczne jest osiągnięcie wyższego poziomu próżni. Z kondensacji zużytej pary wodnej wyrzutniki pary zwykle wytwarzają znacznie wyższy odpływ niż wyżej wymienione systemy pomp próżniowych (który byłby jeszcze wyższy, gdyby do kondensacji pary nadal stosowano bezpośrednie chłodzenie, zamiast pośredniego chłodzenia). Jednakże wytwarzanie ścieków można ograniczyć poprzez najpierw zmniejszenie zawartości substancji organicznych poprzez kondensację lotnych związków organicznych przed wprowadzeniem ich do systemu próżniowego (patrz sekcja 9.4.1.4.1) i w konsekwencji ponowne wykorzystanie strumienia wody w innych częściach procesu. Zakres, w jakim woda może być ponownie wykorzystana w procesie, może być ograniczony przez zapotrzebowanie na wodę w procesie.

W przypadku pomp z pierścieniem wodnym, jeśli woda z uszczelnienia może być ponownie użyta w innych częściach procesu, może to być również opcja pozwalająca na zmniejszenie zużycia wody.

Zgodnie z zebranymi danymi, wyrzutniki pary są szeroko stosowane (i mogą być trudne do zastąpienia) do destylacji TEA.

9.4.3 Techniki zmniejszania zużycia surowców

Następujące techniki są stosowane w celu zmniejszenia zużycia surowców, głównie tlenu etylenu.

9.4.3.1 Stosowanie nadmiaru amoniaku

Opis

Wysoki poziom amoniaku w mieszaninie reakcyjnej jest utrzymywany w celu zapewnienia, że cały tlenek etylenu zostanie przetworzony na produkty.

Opis techniczny

Amoniak jest podawany do reakcji w dużym nadmiarze (jest to wielokrotność stosunku stechiometrycznego). Stosunek amoniaku do tlenu etylenu zależy od pożądanego spektrum produktów etanoloaminowych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszenie ilości odpadów.
- Minimalizacja zużycia tlenu etylenu.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

W zależności od pożądanego spektrum produktów stosuje się stosunek molowy amoniaku do tlenu etylenu w zakresie od 2:1 do 16:1.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii do recyklingu nadmiaru amoniaku.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Efektywność ekonomiczna i środowiskowa.

Przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady produkujące etanoloaminy.

Literatura źródłowa

[22, Zahedi i wsp. 2009], [21, CEFIC 2011].

9.4.3.2 Optymalizacja zawartości wody w reakcji

Opis

Woda jest używana do przyspieszenia głównych reakcji bez zmiany dystrybucji produktu i bez znaczących reakcji ubocznych z tlenkiem etylenu do glikoli.

Opis techniczny

W procesie wodnym woda jest używana jako jednorodny katalizator do reakcji pomiędzy amoniakiem a tlenkiem etylenu. Wyjątkowo niska reaktywność dodanej wody z tlenkiem etylenu, w porównaniu z reaktywnością amoniaku i wynikających z niego etanoloamin, pozwala na produkcję etanoloamin o bardzo wysokiej czystości bez konieczności usuwania produktów ubocznych. Woda pozostanie w mieszaninie etanoloaminowej, która powstała w wyniku reakcji i wynikającego z niej usuwania amoniaku. Można go łatwo usunąć przez destylację, ponownie wykorzystać jako absorbent do amoniaku i ponownie wprowadzić do reakcji.

Optymalizacja polega na zrównoważeniu zalet wysokiej zawartości wody z efektem między ośrodkami (np. w zakresie zużycia energii) oddzielenia od produktu i recyrkulacji.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zwiększona wydajność procesu.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii na odzyskiwanie wody i recykulację.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Korzyści ekonomiczne wynikające ze zwiększenia przepustowości reaktora.

Przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady produkujące etanoloaminy.

Literatura źródłowa

[22, Zahedi i wsp. 2009], [21, CEFIC 2011].

9.4.3.3 Optymalizacja warunków pracy procesu

Opis

Optymalne warunki pracy (np. temperatura, ciśnienie, czas przebywania) są określane i utrzymywane w celu uzyskania pożądanej mieszanki mono-, di- i trietanolamin.

Opis techniczny

Reakcje są przeprowadzane pod ciśnieniem, aby zapewnić, że amoniak pozostanie w stanie ciekłym. Stosowany jest system kontroli ciśnienia. Ciśnienie w reaktorze jest utrzymywane powyżej ciśnienia pary mieszaniny. Wbudowane jest zabezpieczenie przed zadziałaniem niskiego ciśnienia, a kontrola i monitorowanie ciśnienia odbywa się w sposób ciągły za pomocą rozproszonych systemów sterowania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Większa wydajność reakcji i mniejsza ilość wytwarzanych odpadów lub produktów ubocznych.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

10 DIIZOCYJANIAN TOLUENU I DIIZOCYJANIAN METYLENODIFENYLU

10.1 Informacje Ogólne

Diizocyjanian toluenu (TDI) i diizocyjanian metylenodifenyli (MDI) to produkty o dużej pojemności, które razem stanowią około 90 % całego rynku diizocyjanianów. Dominującym zastosowaniem TDI i MDI jest produkcja poliuretanów. Poliuretany produkowane są w wyniku reakcji diizocyjanianów z polioliami i innymi substancjami chemicznymi.

Poliuretany na bazie TDI stanowią podstawowy materiał do produkcji materaców, mebli i siedzeń samochodowych, powłok, wypełniaczy i klejów, podczas gdy poliuretany na bazie MDI są stosowane w budownictwie, izolacji, urządzeniach itp.

Jednym z trendów w poliuretanach jest stopniowe zastępowanie TDI mniej lotnym MDI lub polimerowym MDI (PMDI) w wielu zastosowaniach.

Termin polimeryczny MDI jest błędną nazwą, ponieważ nie jest to polimer. Jest to ciecz zawierająca mieszaninę monomerycznych izomerów MDI i oligoizocyjanianów. Podobnie oligoizocyjaniany są niekiedy błędnie nazywane oligomerami. W przypadku niektórych zastosowań produktu konieczne jest oczyszczenie mieszaniny poprzez destylację i/lub krystalizację w celu utworzenia czystego MDI, który w temperaturze otoczenia jest ciałem stałym. W 2013 roku stosunek poziomu produkcji polimerycznego MDI do czystego MDI, który jest wytwarzany, wynosił około 4:1. Stosunek ten, a w szczególności względna ilość produkowanych zmodyfikowanych MDI, będzie zależał od dominujących zastosowań, dla których są one sprzedawane. MDI jest stosowany w reakcyjnych systemach wtryskowych, powłokach, klejach i uszczelniaczach, żywicach termoplastycznych, elastomerach i włóknach spandex. PMDI jest stosowany przede wszystkim w produkcji żywic poliuretanowych do produkcji sztywnych pianek poliuretanowych. W 2011 roku całkowita światowa produkcja MDI i PMDI wyniosła ponad 5 mln ton [109, Wikipedia 2016].

Zazwyczaj zakłady TDI lub MDI są ściśle związane z górną instalacją fosgenu. Proces produkcji fosgenu, który jest procesem nieorganicznym o dużej objętości, jest egzotermiczną, gazową reakcją katalityczną pomiędzy chlorem a tlenkiem węgla o wysokiej czystości. W 2013 r. około 75-80 % światowego fosgenu zostało zużyte na izocyjaniany, 18 % na poliwęglany i około 5 % na inne drobne chemikalia

Europejska produkcja TDI i MDI jest podsumowana w tabeli 10.1 poniżej.

Tabela 10.1: Europejscy producenci TDI i MDI (marzec 2014)

Kraj	Miejscowość	Operator	Możliwości (kt/rok)	
			TDI	MDI
Belgia	Antwerpia	BASF	0	560
Francja	Pont de Claix	Vencorex	120	0
Niemcy	Brunsbüttel	Bayer	135 (1)	200
	Dormagen	Bayer	90 (2)	0
	Krefeld	Bayer	0	200
	Ludwigshafen	BASF	0 (2)	0
	Schwarzeheide	BASF	80 (3)	0
	Stade	Dow	0	230
Węgry	Kazincbarcika	Wanhua	250	240
Holandia	Rotterdam	Huntsman	0	400
Portugalia	Estarreja	Dow	0	160
Hiszpania	Tarragona	Bayer	0	160

(1) Planowana rozbudowa do 150 kt.
(2) Nowe/zwiększone zdolności produkcyjne do 300 kt w budowie. (3) Planowane zamknięcie.

W 2013 r. liczba globalnych przedsiębiorstw TDI wynosiła ponad 30, z ponad 40 zestawami linii produkcyjnych TDI. Całkowita zdolność produkcyjna wynosiła 2,1 mln ton rocznie i była zlokalizowana głównie w Azji, Europie i Stanach Zjednoczonych. Ponieważ większość produkcji TDI trafia do sektora meblarskiego i motoryzacyjnego, popyt jest wrażliwy na aktywność gospodarczą. Ze względu na spowolnienie gospodarcze popyt na elastyczne pianki poliuretanowe spadł w 2009 r. w Stanach Zjednoczonych i Europie Zachodniej o 5-20 %. W silniejszych gospodarkach spadek ten był bardziej ograniczony, tj. wynosił mniej niż 5 %. W 2014 r. całkowita wartość ekonomiczna przemysłu poliuretanowego (PU) w Europie wynosiła 207,3 mld EUR i odpowiadała za około 1 mln miejsc pracy zarówno bezpośrednio w jego produkcji, jak i bardziej pośrednio poprzez branże wykorzystujące produkty PU.

W Europie najbardziej konkurencyjne podmioty budują bardziej wydajne i większe zakłady TDI (do 300 kt/r), co prowadzi do zamykania mniejszych zakładów, które stają się mniej rentowne.

Kluczowe kwestie środowiskowe

Kluczowe kwestie środowiskowe dotyczące produkcji TDI i MDI są następujące:

- Potencjalne emisje z zakładów MDI i TDI należą do najbardziej szkodliwych dla zdrowia ludzkiego i środowiska, tj. fosgeny, Cl₂, HCl i innych związków chlorowcowanych oraz PCDD/F ze spalarni gazów odlotowych. Substancje te są głównie związane z wytwarzaniem fosgenów i reakcjami fosgenacji. Zazwyczaj istnieje wspólny system wentylacyjny i urządzenie do oczyszczania na końcach procesu w celu ograniczenia tych emisji. Istnieją również potencjalne emisje do powietrza pochodzące ze składowania oraz emisje ulotne o tym samym charakterze: VOC i związki chlorowcowane.
- Jednym z głównych problemów związanych z bezpieczeństwem i higieną pracy w zakładach fosgenacji jest zapobieganie emisji fosgenów w innych niż normalne warunki eksploatacji.
- Zarówno w przypadku procesów produkcyjnych MDI, jak i TDI, końcowa fosgenacja jest poprzedzona produkcją półproduktów, które generują określone ścieki. Ścieki wodne generowane przez te jednostki technologiczne są zazwyczaj wstępnie oczyszczane u źródła, a następnie zarządzane zbiorczo i wysyłane do wspólnej oczyszczalni ścieków. Ścieki mogą zawierać związki chlorowcowane (pochodzące z fosgenacji, np. rozpuszczalnik), aromatyczne związki azotu pochodzące z nitracji (tylko TDI), aminy pochodzące z uwodornienia (tylko TDI) lub dalszego przetwarzania, azotany pochodzące z nitracji (TDI) oraz duże ilości chlorków pochodzących z fosgenacji (TDI, MDI) i kondensacji (MDI).
- Procesy te generują strumienie płynnych pozostałości organicznych, które normalnie są spalane.

10.2 Stosowane procesy i techniki

10.2.1 Opcje procesu

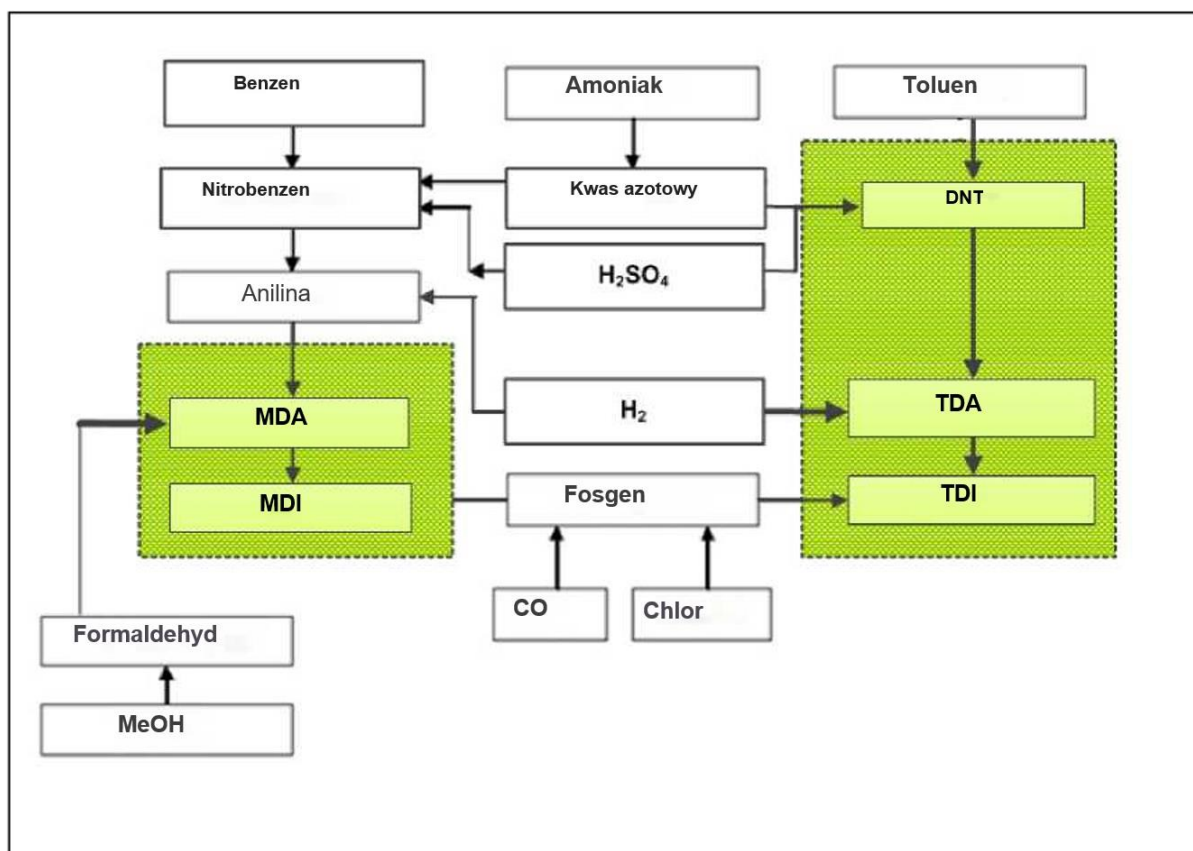
TDI i MDI/PMDI są wytwarzane przez różne procesy, które mają wspólne fosgenowanie mieszaniny pierwszorzędowych izomerów aminowych, TDA lub MDA.

Podstawowe etapy w zakładzie produkcyjnym TDI to nitrowanie toluenu, a następnie uwodornienie w celu wytworzenia toluenodiaminy (TDA). TDA jest następnie poddawany reakcji z fosgenem w celu wytworzenia TDI, z HCl jako produktem ubocznym.

Podstawowe etapy w zakładzie produkującym MDI to reakcja kondensacji aniliny i formaldehydu w celu wytworzenia MDA i oligomerów (PMDA), a następnie etapy neutralizacji, mycia, oczyszczania MDA i fosgenacji. Powstała mieszanina MDI/PMDI jest następnie frakcjonowana.

Etapy procesu produkcji TDI i MDI zostały opisane bardziej szczegółowo w sekcji 10.2.2, w tym alternatywne opcje dla poszczególnych etapów procesu (np. alternatywne drogi fosgenacji do produkcji TDI).

Oba procesy wykorzystują jako wsad inne LVOC. Na Rycinie 10.1, obszary zaciemnione na zielono przedstawiają zakres tego rozdziału.



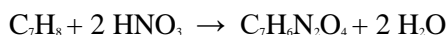
Rycina 10.1: Szlaki MDI i TDI w odniesieniu do innych wielkotonażowych procesów chemicznych

10.2.2 Podstawowe etapy procesu

10.2.2.1 Proces MDI/TDI:

10.2.2.1.1 Azotowanie toluenu do DNT

Azotowanie toluenu jest płynną reakcją fazy organicznej/wodnej przeprowadzaną w warunkach silnego wzburzenia. Na dużą skalę jest to ciągły, dwuetapowy proces. Najpierw toluen jest azotowany w temperaturze 45-70 °C w celu wytworzenia mononitrotoluenu (MNT), który następnie jest azotowany w celu wytworzenia dinitrotoluenu (DNT):

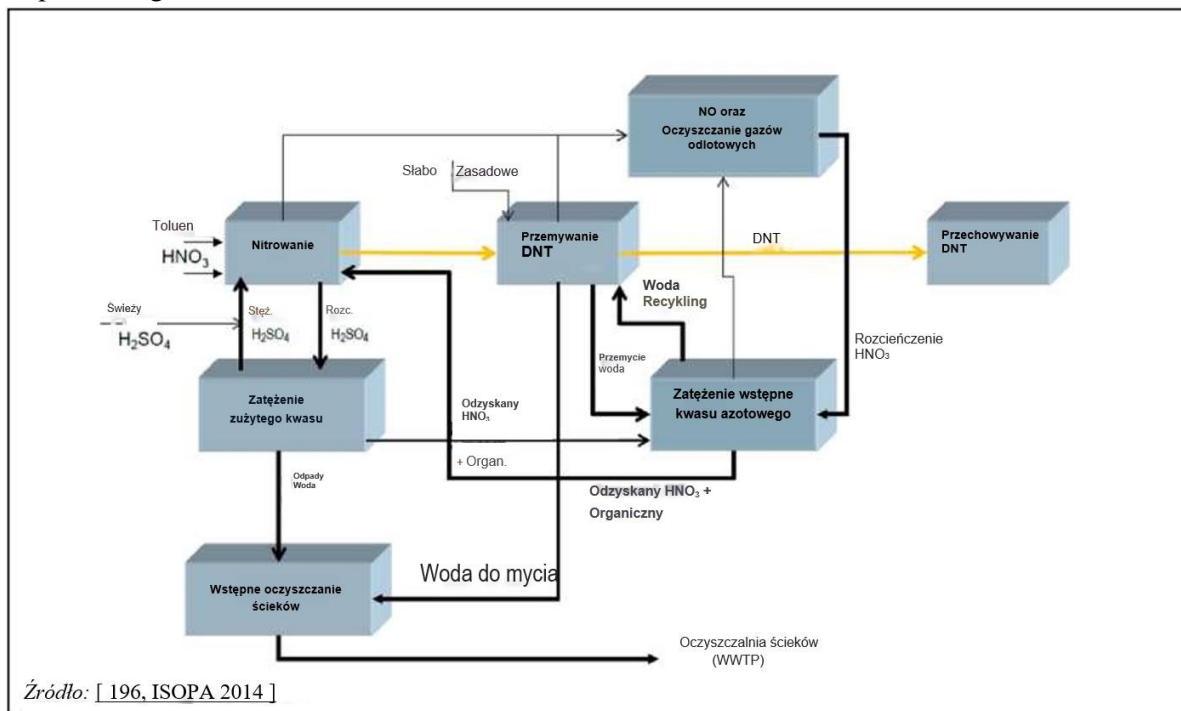


Azotowanie przeprowadza się przy użyciu kwasu azotującego (mieszaniny kwasu siarkowego (zwykle 85-98 % wagowych) i kwasu azotowego (około 65 % wagowych lub 98 % wagowych), który miesza się z trotylem w drugim etapie reakcji, a następnie oddziela i stosuje w postaci lekko rozcieńczonej w pierwszym etapie reakcji do produkcji trotylu.

W wyniku reakcji powstaje mieszanina 2,4-dinitrotoluenu i 2,6-dinitrotoluenu wraz z innymi produktami ubocznymi, takimi jak izomery 2,3 i 3,4. Po każdym etapie nitrowania produkt jest oddzielany od zużytego kwasu w separatorach fazowych, a następnie jest dalej przetwarzany. Zużyty kwas jest kierowany do jednostki odzysku (patrz poniżej).

Oprócz tego, że HNO_3 jest czynnikiem nitrującym, reaguje również jako utleniacz, głównie na pierwszym etapie reakcji, tworząc na przykład fenole i krezole, które następnie są nitrowane podczas drugiego etapu reakcji do innych związków aromatycznych zawierających azot (np. nitrofenoli i nitrokrezoli).

Surowy produkt musi być zatem oczyszczony poprzez sekwencję etapów mycia, na przykład przy użyciu wody, roztworu zasadowego (np. z węglanem) i ponownie wody w celu usunięcia produktów ubocznych i pozostałego kwasu.



Rycina 10.2: Schemat przebiegu procesu DNT

Jeden z typowych układów procesu DNT pokazano na Rycinie 10.2, który również ilustruje zarówno silne powiązanie procesu DNT z odzyskiem zużytego kwasu, jak i główne źródła emisji.

Odzyskiwanie zużytego kwasu

Zużyty kwas siarkowy jest rozcieńczany przez wodę wytwarzaną w reakcjach (około 0,2 t H₂O/t DNT, nie uwzględniając reakcji ubocznych) do stężenia np. 72 % wag. Zawiera substancje organiczne z tego procesu oraz niektóre HNO₂ i nieprzereagowane HNO₃, które można usunąć w pierwszym etapie poprzez ekstrakcję/przereagowanie z wsadem toluenowym.

Zużyty kwas, który może zawierać jeszcze 0,4-1,5 % HNO₂, 0,1-0,5 % nieprzereagowanego HNO₃ i 0,2- 0,45 % MNT, jest następnie kierowany do zintegrowanej wielostopniowej jednostki odzysku/stężenia kwasu.

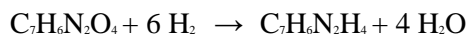
Tam kwas jest najpierw oczyszczany przez destylację lub usuwanie nadmiaru kwasu, a następnie odzyskiwany jest kwas azotowy lub HNO₃ i MNT/DNT.

Następnie oczyszczony kwas jest zagęszczany w wielostopniowym etapie odparowywania w próżni, aby osiągnąć maksymalne stężenie H₂SO₄ wynoszące 96 % wag. i zwracany do wsadu reakcyjnego.

[110, Dugal 2005], [112, Booth 2012], [50, Meissner 2014], [133, patent US 7988942 B2 2011], [134, patent DE 102004005913 A1 2004].

10.2.2.1.2 Uwodornianie DNT do TDA

Uwodornienie jest katalityczną reakcją egzotermiczną (1 100 kJ/mole) gaz/ciecz/faza stała. Dinitrotoluen jest redukowany do toluenodiaminy (TDA) w procesie ciągłego uwodorniania przy użyciu katalizatora metalicznego. Uwodornianie może być jedno- lub wieloetapowe, z udziałem lub bez udziału rozpuszczalników organicznych (np. niższych alkoholi, eterów, estrów lub toluenu) i odbywa się w temperaturach reakcji do 200°C i ciśnieniach do 8 000 kPa:



Jeżeli stosowany jest dwustopniowy proces uwodornienia, to drugi stopień uwodornienia może odbywać się pod niższym ciśnieniem, bez obecności rozpuszczalnika i z wykorzystaniem katalizatorów metalowych (np. nikiel lub pallad). Selektyność jest wysoka (do 98-99 %). Reakcja uboczna może prowadzić do powstania śladowych ilości amoniaku i toluidyny. Izopropanol, gdy jest stosowany w mieszaninie reakcyjnej, reaguje z amoniakiem, tworząc izopropylaminę.

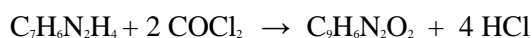
Produkt reakcji jest rozdzielany na strumień produktów bogatych w TDA. Pozostały katalizator jest usuwany przez filtrację. (Jeżeli stosowany jest rozpuszczalnik, jest on odzyskiwany na drodze destylacji) W kolejnych instalacjach destylacyjnych TDA jest odwadniany i rektyfikowany do mieszaniny 2,4-TDA i 2,6-TDA. Związki o niskiej temperaturze wrzenia wytwarzane w wyniku reakcji ubocznych (takich jak izopropylamina) i pozostałości o wyższej temperaturze wrzenia są oddzielane i przekazywane do usunięcia.

[113, Cartolano 2005].

10.2.2.1.3 Fosgenacja TDA do TDI

[31, SIX i wsp. 2012].

Wszystkie procesy fosgenacji obejmują tę samą główną reakcję TDA z nadmiarem fosgenu, przy użyciu obojętnego rozpuszczalnika, jakim jest orto-dichlorobenzen (ODB):



HCl jest generowany jako produkt uboczny w ilościach stechiometrycznych (np. w zakładzie TDI o wydajności 70 kt/rok, można wytworzyć aż 57 kt/rok HCl). Chlorowódor i fosgen są odzyskiwane. Oczyszczony chlorowódor może być wprowadzony do obrotu lub utleniony do chloru, np. poprzez elektrolizę, w celu ponownego wykorzystania na etapie produkcji fosgeny.

TDI jest oczyszczany poprzez destylację frakcyjną. Odzyskany rozpuszczalnik jest poddawany recyklingowi. Gorące płynne pozostałości z destylacji mogą być poddawane obróbce w celu dalszego odzysku TDI, a następnie spalane.

Reakcja fosgenacji jest zazwyczaj przeprowadzana w fazie ciekłej, która może być prowadzona pod normalnym lub wysokim ciśnieniem. Do produkcji TDI, jako nowy proces, jeden operator opracował fosgenację w fazie gazowej, z jednym miejscem produkcji w Chinach i innym w Europie. Poszczególne procesy zostały opisane poniżej:

- Typowy proces **fosgenacji fazy ciekłej** składa się albo z półciągłej kaskady mieszanych pojemników albo z serii wież reakcyjnych działających w sposób ciągły przy normalnym lub lekko podwyższonym ciśnieniu i temperaturze między 20°C a 180°C przy użyciu obojętnego rozpuszczalnika. Zasadniczo do 10-20 % roztworu TDA w obojętnym rozpuszczalniku organicznym (takim jak o- dichlorobenzen (DCB)) dodaje się 25-50 % roztwór fosgeny lub czysty fosgen. W pierwszym etapie reakcji (faza „zimnej” fosgenacji) TDA reaguje w niskich temperaturach z fosgenem. Efektywne mieszanie uzyskuje się dzięki wysokiej turbulencji i ewentualnie recyrkulacji. Powstała zawiesina chlorków karbamoilu i chlorowodorków aminy jest podgrzewana na etapie „gorącej” reakcji z nadmiarem fosgeny do momentu uzyskania klarownego roztworu TDI. Ogólna reakcja przebiega sprawnie, bez potrzeby stosowania żadnego katalizatora, jeżeli w procesie utrzymywany jest duży nadmiar fosgeny (50-300 %), duże rozcieńczenie oraz intensywne i szybkie mieszanie reagentów.
- Produkt uboczny, jakim jest chlorowódor i nadmiar fosgeny, jest usuwany za pomocą azotu w wysokiej temperaturze, aby zapobiec rekombinacji chlorowodoru z TDI. Chlorowódor, fosgen i rozpuszczalnik są odzyskiwane. Oczyszczony chlorowódor może być sprzedawany lub utleniony do chloru w celu ponownego wykorzystania na etapie produkcji fosgeny.
- Odmianą fosgenacji fazy ciekłej jest **wysokotemperaturowy / wysokociśnieniowy proces fosgenacji**. W tym ciągłym procesie, wysoka temperatura (od 100 °C do 300 °C) i wysokie ciśnienie (od 5 bar do 100 bar) bardzo znacząco zwiększają kinetykę fosgenacji w porównaniu z procesem o niższej temperaturze. Związki chlorowodorków aminy nie są produkowane, izomery chlorku toluenu dikarbamoilu (di i mono) są produkowane bezpośrednio w mniej niż 200 milisekund, najlepiej w mniej niż 15 milisekund. Prowadzi to do wysokiej wydajności reakcji, mniejszych rozmiarów urządzeń i braku wież reakcyjnych jak w procesie zimnym.
- Surowce płynne są pompowane pod wysokim ciśnieniem do reaktora z przepływem kołowym przez specjalnie zaprojektowaną dyszę, która zwiększa prędkość reakcji, aby uzyskać dobre mieszanie wewnątrz niego, bez użycia jakiegokolwiek urządzenia obrotowego. Reakcja jest bardzo szybka i skuteczna ze względu na prędkość reaktorów, konstrukcję dyszy i kształt reaktora. W porównaniu z procesem niskociśnieniowym należy dołożyć większych starań, aby zapobiec ulotnej emisji fosgeny.
- W tym procesie wysokie ciśnienie cieczy w reakcji prowadzi do odzyskiwania mieszaniny rozpuszczalnika chlorowanego/TDI i gazowego HCl pod ciśnieniem. Oczyszczanie HCl można więc łatwo przeprowadzić za pomocą kolumny destylacyjnej, ponieważ HCl znajduje się pod ciśnieniem. W ten sposób powstaje gazowy HCl o wysokiej czystości, zawierający mniej niż 1 ppmv rozpuszczalnika organicznego i mniej niż 5 ppmv fosgeny, który może być używany do wielu zastosowań. Chlorowany rozpuszczalnik jest oddzielany od TDI i poddawany recyklingowi w sekcji reakcji. Ponieważ reakcja jest bardzo skuteczna, nie ma potrzeby oczyszczania rozpuszczalnika do ponownego użycia.

- W procesie **fosgenacji w fazie gazowej**, TDA, fosgen i niewielka ilość rozpuszczalnika są podgrzewane do temperatury $> 300^{\circ}\text{C}$. Wsady aminowe i fosgenowe są mieszane w probówce reaktora z dużym nadmiarem fosgenu molowego w celu utrzymania wysokiego tempa reakcji. Rozpuszczalnik, nadmiar fosgenu i HCl są oddzielane jako faza parowa. Po skropleniu, zawiesina TDI jest destylowana w celu usunięcia pozostałego fosgenu i rozpuszczalnika [106, Sonnenschein 2014].
- W porównaniu z procesami w fazie ciekłej, znacznie krótszy czas przebywania TDA i fosgenu w reaktorze znacznie zmniejsza wymaganą inwentaryzację procesu fosgenowego. Kolejne korzyści to znacznie większa przepustowość reaktora na jednostkę czasu (wydajność przestrzenno-czasowa) oraz możliwość zmniejszenia kluczowych elementów instalacji. Bezpieczeństwo procesu jest zwiększone poprzez zmniejszenie zapasów zarówno fosgenu jak i rozpuszczalnika w ramach procesu. Kolejnym zwiększeniem bezpieczeństwa jest możliwość szybkiego uruchamiania i zamykania procesu fazy gazowej. Patrz również sekcja 10.4.3.2.

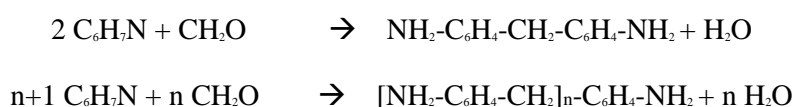
W ostatnich latach niektóre badania dotyczyły wytwarzania głównych aromatycznych diizocyjanianów TDI i MDI/PMDI w **procesach niefosgenowych**, które opisano w Rozdziale 10.5.

10.2.2.2 Proces MDI/MDI:

Pierwszym podstawowym krokiem w zakładzie MDI jest reakcja kondensacyjna pomiędzy aniliną i formaldehydem w celu wytworzenia MDA i oligomerów (PMDA). Następnie następuje faza neutralizacji i fosgenacji. Następnie produkt jest frakcjonowany.

10.2.2.2.1 Kondensacja aniliny do MDA

MDA i oligomery (PMDA) wytwarzane są przez katalizowaną kwasem (zwykle HCl) kondensację aniliny ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) z formaldehydem (CH_2O):



Formaldehyd jest zazwyczaj podawany w postaci roztworu wodnego z pewną zawartością metanolu.

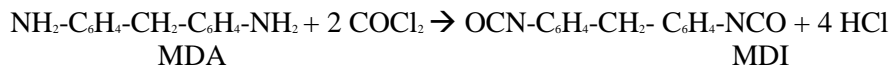
Reakcja aniliny z formaldehydem może być przeprowadzana w jednym reaktorze jako proces wsadowy. Jednak w procesach handlowych stosuje się kaskady reaktorów, które zapewniają większą kontrolę nad dystrybucją izomerów MDA oraz zawartości oligomerów w produkcie końcowym.

Reakcja aniliny z formaldehydem nie prowadzi do powstania pojedynczego produktu, lecz do powstania mieszaniny 4,4'-, 2,4'- i 2,2'-izomerów i oligomerycznego MDA. Ilość powstających izomerów i oligomerów MDA zależy od proporcji użytej aniliny, formaldehydu i kwasu, a także od temperatury i czasu reakcji.

Neutralizacja i oczyszczanie produktów: Soda kaustyczna jest dodawana w celu neutralizacji katalizatora kwasowego, co prowadzi do powstania dwóch faz. Faza organiczna zawierająca PMDA (polimeryczny MDA) przechodzi etapy oczyszczania (płukanie, destylacja/odsysanie i opcjonalnie wstrzyknięcie azotu) w celu usunięcia i odzyskania nieprzereagowanej aniliny i innych związków o niskiej temperaturze wrzenia. Faza wodna, która jest głównie roztworem chlorku sodu (solanka), będzie przebiegać w kilku etapach w celu usunięcia/odzyskiwania aniliny, MDA i metanolu przed odprowadzeniem do oczyszczalni ścieków.

10.2.2.2 Fosgenacja MDA do MDI

Mieszanki MDA/PMDA są poddawane reakcji z fosgenem w celu wytworzenia odpowiednich izocyjanianów i produktu ubocznego HCl:



Proces ten jest analogiczny do fosgenacji TDA w fazie ciekłej (sekcja 10.2.2.1.3).

Reakcja jest przeprowadzana w rozpuszczalniku, np. monochlorobenzenie (MCB). Mieszanka reakcyjna trafia do sekcji przetwarzania, gdzie w wyższej temperaturze i pod niższym ciśnieniem usuwa się fosgen i rozpuszczalnik, aby uniknąć rozkładu termicznego produktu.

Fosgen, rozpuszczalnik i HCl są oddzielone od różnych strumieni procesowych. Fosgen i rozpuszczalnik są zwracane do procesu. HCl jest wytwarzany jako produkt uboczny w ilościach stechiometrycznych (146 kg HCl na 250 kg MDI). Ten HCl może być stosowany w innych procesach, np. w zakładzie EDC, lub do produkcji kwasu solnego, lub do odzyskiwania chloru jako surowca za pomocą elektrolizy lub procesu Deacon.

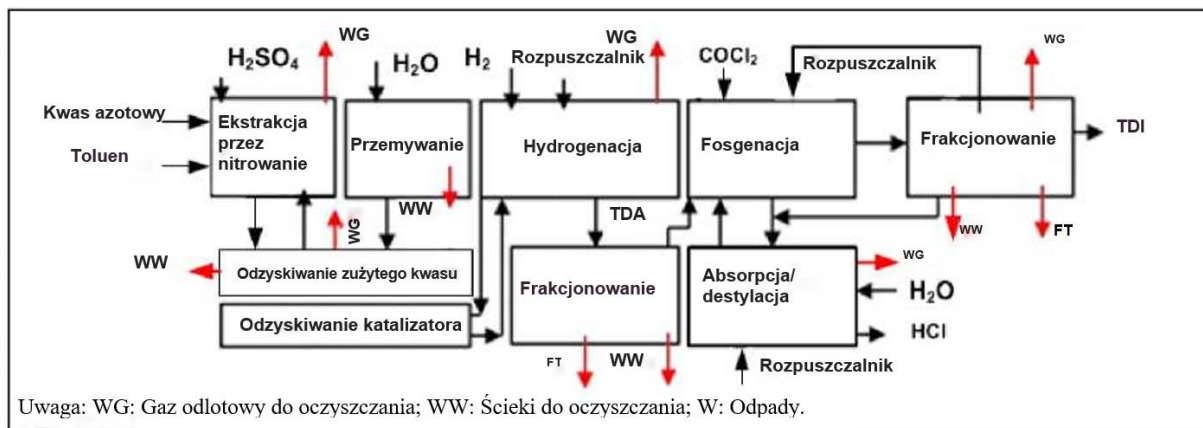
Fracjonowanie: Mieszanki izocyjanianów z reakcji fosgenacji, potocznie nazywane surowymi polimerycznymi MDI (PMDI), mogą być sprzedawane bezpośrednio i mogą mieć różny skład chemiczny.

Alternatywnie, 4,4'-MDI mogą być oddzielone od produktów PMDI poprzez destylację lub krystalizację. Kwota 4,4'-MDI, która jest usuwana, zależy od warunków rynkowych. Fracjonowanie odbywa się pod niskim ciśnieniem. Produkt dolny ma stosunkowo wysoką zawartość wielofunkcyjnych grup izocyjanianów. Jest on przechowywany luzem jako PMDI. Z najlepszego produktu produkowane są 4,4'-MDI („czysty” MDI) oraz płyn macierzysty, mieszanka 4,4'-MDI i 2,4'-MDI. Czysty MDI, roztwór macierzysty i polimeryczny MDI są przechowywane luzem w celu wewnętrznego przetworzenia lub transportu do klientów. W produkcji MDI frakcja oligomeryczna jest opłacalnym produktem handlowym, [31, SIX i wsp. 2012].

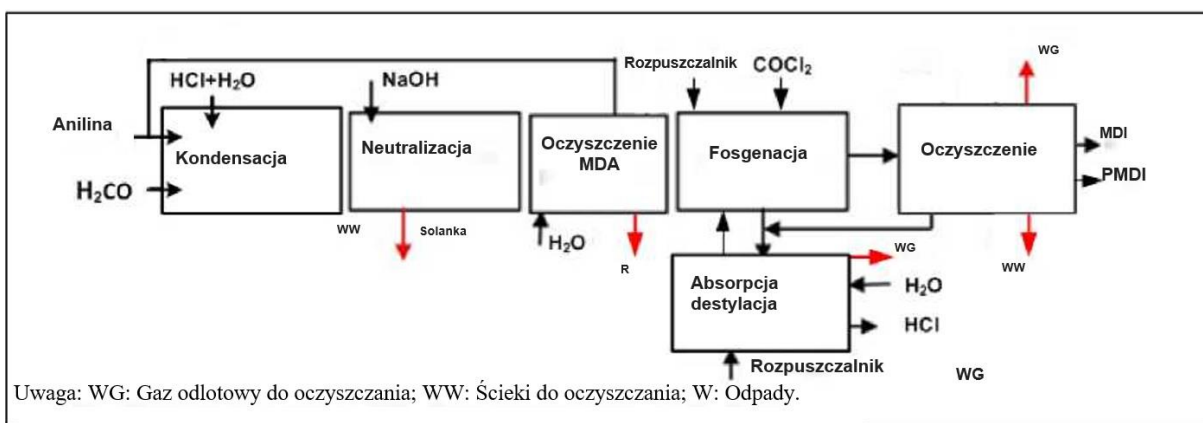
10.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Produkcja TDI i MDI obejmuje kilka etapów procesu, jak opisano w poprzednich sekcjach.

Ryciny 10.3 i 10.4 to blokowe schematy przepływu, które pokazują główne strumienie emisji tych przemysłowych procesów chemicznych.



Rycina 10.3: Schemat blokowy procesu produkcyjnego TDI



Rycina 10.4: Schemat blokowy procesu produkcyjnego MDI

Istnieje kilka podstawowych operacji jednostkowych, które są wspólne dla zakładów TDI i MDI:

- Obie jednostki fosgenacji wytwarzają strumień produktów ubocznych HCl, który może być odzyskany. Jednak najpierw należy je oddzielić od innych składników gazu odlotowego, takich jak nieprzereagowany fosgen i rozpuszczalnik.
- Obydwa urządzenia do fosgenacji są zasilane rozpuszczalnikiem, zwykle monochlorobenzenem (MCB), a zatem zawierają urządzenie do odzyskiwania rozpuszczalnika w celu jego recyklingu.
- Oba zakłady mogą wytwarzać gumy lub oligomery podczas oczyszczania produktów pośrednich lub końcowych.

10.3.1 Emisje do powietrza

10.3.1.1 Instalacje DNT:

Źródłem strumieni gazów odlotowych powstających z jednostki nitrowania są:

- reaktor nitracyjny;
- zbiornik na wodę do mycia;
- płuczka alkaliczna; oraz
- jednostka oczyszczania i stężenia kwasu

Monitorowanie nie jest zazwyczaj stosowane w odniesieniu do każdej indywidualnej emisji, lecz w nagłówku wspólnego otworu wentylacyjnego. W skład tych strumieni wentylacyjnych wchodzi VOC (takie jak toluen i ewentualnie także nitroaromatyki (potencjalne prekursorzy NO_x) jak MNT i DNT), SO₂ i NO_x.

10.3.1.2 Instalacje TDA:

Źródłem strumieni gazów odlotowych powstających z sekcji uwodornienia są:

- reaktor wodorowy;
- oczyszczanie sprężarką z recyklingiem wodoru;
- separator/odzyskiwanie katalizatorów; oraz
- system destylacji/próżniowy TDA.

Monitorowanie nie jest zazwyczaj stosowane w odniesieniu do każdej indywidualnej emisji, lecz w nagłówku wspólnego otworu wentylacyjnego. Przykładowy skład tych strumieni wentylacyjnych po scrubbingu przedstawiono w Tabeli 10.2.

Tabela 10,2: Emisje z uwodornienia do powietrza po skrubingu

Związek	Rozpuszczalnik	TDA	NH ₃	Izopropanol	H ₂	Amoniak	Toluidyny
Emisja (mg/m ³)	12	4	7	ND	ND	ND	ND
Uwaga: ND Brak dostępnych danych. Źródło: 2003 LVOC BREF [190, COM 2003]							

Reakcja uboczna może prowadzić do powstania śladów amoniaku. Izopropanol, gdy jest stosowany w mieszaninie reakcyjnej, reaguje z amoniakiem, tworząc izopropyloaminę.

10.3.1.3 Instalacje TDI/MDI: emisje z sekcji fosgenacji

Proces TDI: Gazy z fosgenacji zawierają fosgen, chlorowódor, opary rozpuszczalników (np. dichlorobenzen) oraz śladowe ilości produktu TDI. Emisje do powietrza powstające w sekcji fosgenacji pochodzą z:

- otwory wentylacyjne reaktora;
- odpowietrznik systemu usuwania/recyklingu fosgenów;
- Strumień HCl;
- Górna frakcja kolumny odzyskiwania fosgenu TDI;
- TDI oczyszczające dolną frakcję;

- strumień oligomerów; oraz
- Odpowietrznik systemu podciśnieniowego TDI.

Emisje gazowe z pierwszego etapu reakcji są kierowane do obróbki.

Gazy odlotowe zawierające fosgen mogą być kierowane do skruberów lub mokrych kolumn z węglem aktywnym w celu zniszczenia fosgeny (np. hydroliza w skruberze z wodą lub NaOH dająca 99,9 % skuteczności usuwania). Odpowietrzniki płuczek mogą być wysyłane do spalania/utleniania termicznego w celu zniszczenia jakichkolwiek śladów rozpuszczalników organicznych, lub wysyłane do adsorberów z węglem aktywnym w celu usunięcia jakichkolwiek śladów VOC (głównie rozpuszczalników).

Emisje rozpuszczalników mogą powstawać z otworów dysz próżniowych przy odzysku rozpuszczalników, oczyszczaniu TDI i oddzielaniu pozostałości.

Po usunięciu rozpuszczalnika i poddaniu go recyklingowi, gazy odpadowe mogą zawierać chlorowódz (który można odzyskać), tetrachlorometan, tlenek węgla i, w zależności od oczyszczania wstępnego, ślady fosgeny.

Proces MDI: Zarówno reakcja, jak i odzysk HCl, fosgeny i rozpuszczalnika są podobne do procesu fosgenacji TDI, wytwarzając podobne zanieczyszczenia w strumieniach gazów odlotowych, które są wysyłane do przetwarzania: rozpuszczalniki (tutaj typowo MCB zamiast o-DCB), CO, HCl, chlor, CCl₄ itp.

Jeśli chodzi o zakłady TDI, główna ostateczna redukcja polega na łącznym oczyszczaniu, w którym spalane są zanieczyszczenia organiczne.

10.3.1.4 Instalacje MDA:

W przeciwieństwie do etapów procesu omówionych powyżej, reakcja kondensacji fazy ciekłej w celu wytworzenia MDA nie dotyczy edukacji gazowej lub produktów. W związku z tym przepływy gazów odlotowych z etapów produkcji MDA (kondensacja, neutralizacja, oczyszczanie produktu) będą stosunkowo niewielkie i będą wynikać głównie z instalacji do destylacji i usuwania odpadów. Gaz odlotowy może zawierać azot, formaldehyd, anilinę, metanol i amoniak.

10.3.1.5 Proces MDI/TDI: Emisje ze wspólnych systemów redukcji emisji na końcach procesu

Powszechnie jest, że zakłady MDI i TDI posiadają wspólne systemy uzdatniania powietrza do obróbki na końcu procesu. Generalnie, strumienie gazów odlotowych ze wszystkich procesów (produkcja półproduktów i produktów końcowych) są przetwarzane w celu usunięcia związków organicznych i kwaśnych. Obróbka zazwyczaj obejmuje obróbkę termiczną (spalanie lub utlenianie), która może być współdzielona z innymi procesami, a zatem końcowe emisje mogą być uzależnione od wsadów z innych procesów.

Istnieje szereg innych odpowietrzników pochodzących z różnych źródeł, w tym zbiorników procesowych, urządzeń załadowniczych, analizatorów procesowych, przyłączy do pobierania próbek, zaworów bezpieczeństwa i odpowietrzników serwisowych. Odpowietrzniki te zwykle zawierają cenne produkty (np. TDI, chlorowódz) rozcieńczone gazami nieskraplającymi się (np. dwutlenek węgla, azot, powietrze).

Jak wyjaśniono w powyższych punktach, gaz odlotowy będzie zawierał wiele różnych zanieczyszczeń. Obejmują one pewną liczbę toksycznych i żrących substancji chemicznych i konieczne są odpowiednie kontrole.

Oczyszczanie współdzielone może również odbierać strumienie wentylacyjne z zakładów fosgenowych, które zawierają fosgen, CO i inne zanieczyszczenia organiczne, takie jak tetrachlorometan (TCM); TCM powstaje w wyniku reakcji ubocznej metanu w produkcji fosgeny, ale prawdopodobnie również z samego fosgeny podczas fosgenacji.

10.3.1.5.1 Dane z państw członkowskich

Jedno państwo członkowskie dostarczyło dane dotyczące emisji z dwóch jednostek MDI, które zostały podsumowane w sekcji 10.4.1.5.

Z innych państw członkowskich dopuszczalne wartości emisji z pozwoleń dają wyobrażenie o głównych zanieczyszczeniach i możliwych do osiągnięcia emisjach, chociaż rzeczywiste emisje mogą być znacznie niższe.

Tabela 10.3: ELV do wspólnego oczyszczania gazów odlotowych (mg/Nm³)

Zanieczyszczenie	Państwo członkowskie			
	DE1	DE2	PT	
Całkowite LZO	50	ND	10	20
NO _x	ND	100*/300**	180	350
HCl	ND	10	8	50
DCB	20	ND	Brak ELV	Brak ELV
CO	ND	ND	30	100
TDI	20	ND	Brak ELV	Brak ELV
Fosgen	ND	1	Brak ELV	Brak ELV
Izocyjaniany wyrażane jako NCO	0,1	ND	Brak ELV	Brak ELV
SO _x	ND	20	40	150
Warunki referencyjne	ND	Warunki referencyjne dla osiągalnych poziomów to 273 K, 101,3 kPa	Dzienna średnia	Średnio 30 min
			Wartości są wyrażone w 11 % O ₂ , 273 K i 101,3 kPa	
Uwagi proces TDI.		Proces TDI * z nitrowania ** ze spalania	Proces MDI Spalarnia pozostałości chloroorganicznych z procesu MDI i innych procesów LVOC	
Uwaga: ND Brak dostępnych danych. Źródło: 2003 LVOC BREF [190, COM 2003]; [38, PT 2012]				

10.3.1.5.2 Dane z przemysłu dotyczące zakładów TDI i MDI

Przemysł (ISOPA) zorganizował zbieranie danych na temat emisji do powietrza z zakładów TDI i MDI w 2015. W zbiorze danych nie dokonano rozróżnienia między zakładami TDI i MDI. Obejmowała ona emisje z obróbki termicznej i z mokrych skrubców.

Definicje użyte w badaniu były następujące:

- Zakłady objęte procesem TDI/MDI są zdefiniowane zgodnie z Ryciną 10.1.
- Normalne warunki pracy (NOC): Skład 18 zgłoszonych strumieni jest typowy dla normalnych warunków eksploatacji i stanowi największe źródło emisji do powietrza w zakładach TDI/MDI. W przypadku OTNOC (innego niż normalne warunki eksploatacji) istnieją zazwyczaj dodatkowe jednostki redukcji emisji z oddzielnymi strumieniami gazów odlotowych, które nie są objęte niniejszym badaniem. Zebrano tylko dane NOC.
- Główne techniki ograniczania emisji: Wspomniana technika jest stosowana głównie w przypadku strumieni gazów odlotowych o tym składzie (i może być stosowana w połączeniu z innymi technikami).

- Połączone strumienie gazów odlotowych: Większość zgłoszonych strumieni stanowią kombinacje gazów odlotowych z różnych części zakładów TDI/MDI i różnych części jednostek produkcyjnych znajdujących się w pobliżu jednostki redukcji emisji.
- Okresy uśredniania związane z BAT-AEL dla emisji do powietrza definiuje się w następujący sposób: W przypadku pomiarów okresowych: średnia z trzech próbek punktowych o długości co najmniej 30 minut każda. Dla średniej miesięcznej pomiarów ciągłych: średnia z okresu jednego miesiąca na podstawie ważnych średnich godzinowych. Dla dziennej średniej z pomiarów ciągłych: średnia z okresu jednego dnia na podstawie ważnych średnich godzinowych.
- Stężenie emisji (mg/Nm³) do powietrza (koniec procesów). Wartości emisji są normalizowane na poziomie 11 % tlenu w gazach odlotowych dla utleniaczy termicznych.

W przypadku prowadzenia monitoringu wymaganego w pozwoleniu, tj. danych dostępnych dla społeczeństwa, zgłaszane są wyniki tego monitoringu (w przeciwieństwie do danych pochodzących z samokontroli, która może być prowadzona częściej dla niektórych parametrów).

Zebrano dane z pięciu przedsiębiorstw posiadających 18 połączonych strumieni gazów odlotowych.

W poniższych tabelach przedstawiono dane dotyczące strumieni służących do termicznego ograniczania emisji (lub obróbki termicznej, gdy jest to główny etap obróbki łączonej, często obejmującej mokrą płuczkę gumową lub układ płuczki gumowej, w którym na pierwszym etapie HCl jest wchłaniany w wodzie, a pozostały HCl jest następnie usuwany za pomocą płukania żrącego).

Tabela 10.4: Badanie gazów odlotowych MDI/TDI: Informacje techniczne

Nr strumienia	Ox 1	Ox 2	Ox 3	Ox 5	Ox 6	Ox 8	Ox 11	Ox 12	Ox 13	Ox 16
Technika										
Utleniacz termiczny	X	X	X	X	X	X	X	X	-	-
Utleniacz regeneracyjny	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X
Z SCR	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-
Z SNCR	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-
Skruber mokry gazu	X	-	X	X	ND	X	X	X	ND	ND
System skrubców wielokrotnych	ND	ND	ND	ND	ND	ND	X	X	ND	ND
Natężenie przepływu (Nm³/h)										
1 000–10 000	X	X	X	X	-	X	-	X	X	X
> 10 000	-	-	-	-	X	-	X	-	-	-
Uwaga: Inne informacje o pochodzeniu/charakterystyce gazów odlotowych: Ox 3: Związki zawierające azot, stosowane jako substytut paliwa ciekłego (NO _x prekursorów). Ox 6: Połączony strumień dwóch jednostek produkcyjnych (w tym stężenie/odzyskiwanie kwasu siarkowego z DNT). Ox 8: Brak substancji chemicznych zawierających azot w surowym gazie. ND Brak dostępnych danych.										

Tabela 10.5: Badanie gazów odlotowych MDI/TDI: Średnia emisja (mg/Nm³, 11 % obj. O₂) z utleniaczy

Parametr	Ox 1	Ox 2	Ox 3	Ox 5	Ox 6	Ox 8	Ox 11	Ox 12	Ox 13	Ox 16
NH ₃ c	4,7	NE	NE	NM	50	NE	NM	NM	NE	NE
NO _x	218	202	464	203	70	23	92	120	4	< 2
CO	1,4	7,0	NE	< 6,6	3	2,8	10	0,2	NM	NM
SO ₂	NM	1,5	NE	NE	20	NE	0	0	NE	NE
TOC	< 1,4	3,4	2,4	< 2,6	35	1	2,1	0,1	NM	NM
HCX (1)	NM	NM	NM	< 1,45	NM	0	NM	NM	< 2	2,6
Cl ₂	NM	NE	NM	< 0,03	NM	0,03	NE	NE	< 0,5	< 0,5
Fosgen	< LOD	NE	NM	< 0,05	NM	NE	NE	NE	NE	NE
HCl	33	NE	6	< 0,11	10	1,2	0,12	0,3	3	1,5
PCDD/F (2)	0,03	NE	NE	NM	NM	0	0,03	NM	0,06	< 0,01
(1) Chlorowane węglowodory. (2) ng iTEQ/Nm ³ . Uwaga: NM: Nie zmierzono; NE: Nie przewiduje się, dlatego nie mierzono; LOD: Granica wykrywalności.										

Z badania wynika, że:

- średnia emisja wielu parametrów, jeśli w ogóle występuje, może zostać zredukowana do niskich poziomów stężenia (CO, SO₂, Całkowite LZO, węglowodory, chlor, fosgen i PCDD/F); oraz
- niektóre parametry wykazują wyższe emisje dla jednego lub kilku strumieni gazów odlotowych (NH₃, NO_x, HCl).

Gdy jako główną technikę redukcji emisji stosowano płuczki mokre, mierzono mniej parametrów.

Tabela 10.6: Badanie gazów odlotowych MDI/TDI: Średnia emisja (mg/Nm³) z skrubierów

Nr strumienia	WGS 4	WGS 7	WGS9	WGS10	WGS14	WGS15	WGS17	WGS18
Natężenie przepływu (Nm³/h)								
< 100	X	-	-	-	-	-	-	-
100–1 000	-	-	-	-	-	X	X	X
1 000–10 000	-	-	X	-	X	-	-	-
> 10 000	-	X	-	X	-	-	-	-
Emisje (mg/Nm³)								
TOC	29	90	13	8,8	NM	NM	NM	NM
Chlorowane węglowodory	NE	NM	6,3	4,3	NM	NM	NM	NM
Cl ₂	NE	< 1	NE	NE	< LOD	< 0,5	< LOD	< 0,5
Fosgen	NE	< 0,5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
HCl	< 0,3	< 1	NM	NM	< LOD	2,1	< LOD	2,8
Uwaga: NM: Nie zmierzono; NE: Nie przewiduje się, dlatego nie mierzono; LOD: Granica wykrywalności.								

Firmy najczęściej zgłaszały się przy użyciu wewnętrznych metod analitycznych, które mogą różnić się w niektórych szczegółach od dostępnych metod standardowych.

Występowało duże zróżnicowanie częstotliwości monitorowania w zależności od parametrów i ewentualnie warunków pozwolenia.

Tabela 10.7: Badanie gazów odlotowych MDI/TDI: Częstotliwość monitorowania utleniaczy

Parametr	Ox 1	Ox 2	Ox 3	Ox 5	Ox 6	Ox 8	Ox 11	Ox 12	Ox 13	Ox 16
NH ₃	1/3	ND	ND	ND	4	ND	ND	C.D.	ND	ND
NO _x	1	1/3	1/3	1/2.	4	4	C.D.	C.D.	1	1
CO	C.D.	1/3	ND	1/2.	4	4	C.D.	C.D.	ND	ND
SO ₂	ND	1/3.	ND	ND	4	ND	1	C.D.	ND	ND
TOC	ND	1/3	1/3	1/2	12	4	C.D.	C.D.	ND	ND
HCl (i)	ND	ND	ND	1/2	ND	4	ND	ND	1/3	1/3
Cl ₂	ND	ND	ND	1/2	ND	4	ND	ND	C.D.	C.D.
Fosgen	NI	ND	ND	1/2.	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HCl	NI	ND	1/3	1/2	Codzie	4	C.D.	C.D.	C.D.	C.D.
PCDD/F	1/3	ND	ND	1/2	ND	NI	1	ND	1/2	NI

(i) Chlorowane węglowodory.

Uwaga: Zawartość: ciągła; liczba: częstotliwość na rok (np. 4 = 4 pomiary na rok, 1/3 = 1 pomiar co 3 lata); ND: Nie dotyczy (nie jest monitorowany); NI: Nie podano informacji.

Tabela 10.8: Badanie gazów odlotowych MDI/TDI: Częstotliwość monitorowania skruberów

Parametr	WGS 4	WGS 7	WGS 9	WGS 10	WGS 14	WGS 15	WGS 17	WGS 18
TOC	1/3	12	4	4	ND	ND	ND	ND
HCX (i)	ND	ND	4	4	ND	ND	ND	ND
Cl ₂	ND	1	ND	ND	1/3	C.D.	1/3	C.D.
Fosgen	ND	1	NI	NI	1/3	NI	1/3	NI
HCl	1/3	1	ND	ND	1/3	C.D.	1/3	C.D.

(i) Chlorowane węglowodory.
Uwaga: Zawartość: ciągła; liczba: częstotliwość na rok (np. 4 = 4 pomiary na rok, 1/3 = 1 pomiar co 3 lata). ND: Nie dotyczy (nie jest monitorowany).

Dla większości zakładów, pomiary obejmują kilka lat (od trzech do pięciu). Częstotliwość zgłaszanych pomiarów wykazywała duże wahania. Dla CO, TOC, NO_x, amoniaku, SO₂, HCl i chloru częstotliwość wahała się od raz na trzy lata do pomiarów ciągłych. Dla węglowodorów chlorowanych maksymalna częstotliwość wynosiła cztery razy w roku, a dla PCDD/F dwa razy w roku.

10.3.1.5.3 Dane z E-PRTR

W przypadku zakładów chemicznych, Europejski Rejestr Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (E-PRTR) zawiera dane dotyczące emisji do powietrza i wody z zakładów zgłoszone przez operatorów. Ponieważ obiekt określony dla E-PRTR może obejmować kilka różnych instalacji, dane te mają jedynie ograniczone zastosowanie do szacowania emisji z określonych procesów produkcyjnych, ale w niektórych przypadkach mogą stanowić wskazówkę. Dane E-PRTR mogą obejmować emisje ze zdarzeń OTNOC i szacunki emisji rozproszonych.

W przypadku tetrachlorometanu (TCM), który może być istotny jako zanieczyszczenie w procesie fosgenacji, następujące dane E-PRTR zostały zgłoszone za 2013 r. dla zakładów posiadających instalacje TDI/MDI.

Tabela 10.9: Emisje TCM w 2013 r. z zakładów E-PRTR z produkcją TDI/MDI

Kraj	Operator	Możliwości (kt/rok)		TCM	TCM
		TDI	MDI	kg/rok (1)	g/t
Francja	Vencorex	120	ND	206 (2) (3)	(3)
Niemcy	Dow	ND	230	1005 (3)	(3)
Holandia	Huntsman	ND	400	1270	3,2

(1) Wstępne oszacowanie na podstawie obciążenia i wydajności; obowiązuje tylko wtedy, gdy proces MDI/TDI jest jedynym źródłem; emisje mogą występować również w produkcji chloru lub w procesach chlorowania alifatycznego, itp.
(2) Podano również emisje TCM do wody (15 kg).
(3) Emisje TCM wynikają głównie lub tylko z innych procesów.
Uwaga: ND: Nie dotyczy.

Wartość progowa E-PRTR dla raportowania emisji TCM wynosi 100 kg/rok, co odpowiadałoby maksymalnej specyficznej emisji poniżej 1 g/t w odniesieniu do produkcji 100 kt lub 0,25 g/t w odniesieniu do produkcji 400 kt dla zakładów, które nie raportują emisji TCM.

10.3.1.6 Spalanie pozostałości

Zakłady TDI i MDI mogą być wyposażone w urządzenia do spalania pozostałości po procesach technologicznych. Spalarnie będą wytwarzać gazy odlotowe. Ponieważ będą to związki chlorowane, możliwe jest powstawanie *ex novo* PCDD/F i powinno być monitorowane.

10.3.1.7 Emisje do powietrza o niskiej zawartości VOC

W instalacjach TDI i MDI szczegóły projektu instalacji będą się zmieniać w zależności od wielu czynników. W niektórych przypadkach instalacja będzie generować strumienie wentylacyjne, które zawierają gazy kwaśne, ale o bardzo niskiej lub znikomej zawartości VOC. Przykładami tych strumieni są:

- odpowietrznik z kolumny absorpcyjnej HCl, który będzie zawierał HCl, ale tylko śladowe ilości HCl VOC, jeśli takie istnieją;
- odpowietrznik netto z operacji destylacji.

Normalną metodą redukcji emisji w przypadku tych kominów byłby system płuczący, który mógłby działać bez obróbki termicznej na dole, jeśli próbki wykażą, że stężenie/ładunek VOC jest akceptowalnie niski.

10.3.1.8 Emisja lotnych związków organicznych pochodzących z emisji niezorganizowanych

Ulotne emisje do powietrza są ważne, ponieważ istnieje wiele części procesu, które działają pod ciśnieniem.

Emisje lotne będą składać się głównie z TDI, chlorowodoru i lotnych związków organicznych, np. rozpuszczalników.

Ze względu na toksyczny charakter fosgeny, chlorowodoru i innych uciekających substancji chemicznych, instalowane są czułe systemy detekcji w celu ciągłego monitorowania wewnątrz zakładu i jakości otaczającego powietrza. Systemy ograniczające rozprzestrzenianie się lub inne wtórne środki łagodzące stosowane są w celu gromadzenia i przetwarzania emisji niezorganizowanych w razie przypadkowego uwolnienia. Wynika to ze względów zdrowotnych związanych z pracą, ale przynosi korzyści dla środowiska naturalnego; podjęto szeroko zakrojone działania mające na celu zapobieganie uwolnieniom.

Więcej informacji na temat emisji niezorganizowanych można znaleźć w dokumencie BREF CWW. Dalsze informacje na temat bezpieczeństwa fosgenów można również znaleźć w dokumencie BREF OFC [205, COM 2006] oraz publikacje International Isocyanate Institute Inc. (www.phosgenesafety.info).

10.3.1.9 Emisja VOC z magazynowania

Zbiorniki magazynowe wykorzystywane do przechowywania surowców, materiałów eksploatacyjnych, produktów końcowych i półproduktów są zazwyczaj eksploatowane pod ciśnieniem atmosferycznym. Jeśli nie są one zbyt odległe geograficznie od siebie w układzie instalacji, ograniczenie emisji może być dzielone z głównymi strumieniami procesowymi. Gazy z odpowietrzników zbiorników są w niektórych przypadkach częściowo odzyskiwane przez kondensację (woda lodowa), a gazy niekondensujące są kierowane do spalania. W innych procesach używa się zbiorników magazynowych pokrytych azotem, w których gazy wentylowane są wysyłane do atmosfery lub do kolumny absorpcyjnej w celu usunięcia węglowodorów. Do rozładunku/załadunku można wykorzystać linie równowagi gazowej w celu zmniejszenia emisji do atmosfery.

Więcej informacji na temat emisji VOC ze składowania znajduje się w dokumencie BREF EFS.

10.3.2 Emisje do wody

Emisje po biologicznej obróbce (w tym nityfikacji/denitryfikacji) dla całego procesu TDI (w tym produkcji DNT i TDA) wynoszą TOC < 0,4 kg/t TDI i TNb (azot całkowity) < 0,2 kg/t TDI.

10.3.2.1 Emisje do wody pochodzące z oczyszczania gazów odlotowych

Na terenie całego zakładu znajdują się liczne strumienie gazów odlotowych, które wymagają oczyszczenia poprzez zastosowanie odpowiedniego środka czyszczącego (np. rozcieńzonego żrącego, rozcieńzonego HCl lub wody). W związku z tym jeden z największych wkładów do ilości ścieków mógłby powstać w wyniku oczyszczania gazów odlotowych.

Zgodnie z informacjami dostarczonymi przez jedną z instalacji MDI, gazy odlotowe z przygotowania fosgeny i MDI są neutralizowane w płuczce sodowo-żrącej lub hydrolizowane, podczas której powstaje chlorek sodu, węglan i czasami podchloryn. Po usunięciu rozpuszczalnika MCB w odpylaczu parowym jest on odprowadzany do oczyszczalni ścieków (WPP) wraz z innymi ściekami.

10.3.2.2 Instalacje DNT:

Ścieki z urządzenia do nitrowania powstają w wyniku przemywania produktu oraz jako kondensaty w wyniku odpędzania zużytego kwasu z parą wodną w celu usunięcia związków nitroaromatycznych lub kwasu azotowego, w wyniku odpędzania z parą wodną strumieni wodnych wewnątrz urządzenia do nitrowania, w wyniku reakcji (0,2 m³/t DNT) i z użytego kwasu azotowego (0,37 m³/t DNT przy użyciu 65 % HNO₃, 3/tDNT przy użyciu 99 % HNO₃). Ścieki są uwalniane przy stężeniu/odzyskiwaniu kwasu siarkowego i na podkładkach. Całkowita ilość ścieków zależy od ich ponownego użycia/recyklingu oraz działania odpędzaczy i płuczek. Głównymi składnikami są produkty i produkty uboczne pochodzenia organicznego, czyli di- i trinitrokrezol, azotany/azotyny i siarczany. Ładunek organiczny jest toksyczny i słabo biodegradowalny.

Ścieki z reakcji nitrowania będą zawierać szereg składników organicznych i nieorganicznych.

Składniki nieorganiczne będą zawierać siarczany i azotyny/azotany. Optymalizacja procesu może zapewnić emisję < 10 kg azotanów na tonę DNT i znacznie niższą emisję azotanów (przed ewentualnym dalszym ich usunięciem przez obróbkę biologiczną). Przeprojektowanie procesu może zwiększyć jego wydajność i doprowadzić do prawie całkowitej redukcji azotanów oraz pewnego zmniejszenia ilości siarczanów i azotanów. Jeżeli stosowany jest kwas azotowy o wysokim stężeniu, a stężenie kwasu azotowego nie występuje na miejscu, ilość ścieków na produkt może zostać odpowiednio zmniejszona.

Składniki organiczne będą obejmowały produkty i produkty uboczne, a mianowicie di- i trinitrokresole. Ładunek organiczny jest toksyczny i słabo biodegradowalny. W zakładzie w Niemczech powstaje strumień ścieków o wielkości 1,3 m³/t i 4 kg COD/t DNT. Zmierzona toksyczność (bakterie luminescencyjne) mieściła się w zakresie LID = 600-800. W innym, starszym, niemieckim zakładzie, strumień ścieków po wstępnym oczyszczeniu (ekstrakcji) wynosi 1 m³/t, przy czym na tonę DNT przypada 4 kg COD, 1 kg TOC, 14 kg azotanów, 10 kg azotynów i 23 kg siarczanów.

Dalsze dane podano w Tabeli 10.10 poniżej.

Dane dotyczące składu innej przykładowej zakłady podano w tabeli 10.14 z 2,4-dinitro-6-aminokrezol, 2,4,6-trinitrohydroksymetylo-benzen, 2,6-dinitro-o-krezol i kwas 4-nitrobenzoesowy zidentyfikowane jako główne zanieczyszczenia. Słaba podatność na biodegradację znajduje odzwierciedlenie w stosunku BZT do ChZT wynoszącym 0,04.

10.3.2.3 Instalacje TDA:

W urządzeniu do uwodorniania ścieki powstają w wyniku odparowania pary wodnej ścieków wewnątrz urządzenia do uwodorniania oraz w wyniku reakcji (0,6 m³/t TDA), a także w wyniku oczyszczania produktu. Jedną z powszechnie stosowanych konfiguracji zakładu obejmuje zespół destylacyjny po uwodornieniu, a także po odzyskaniu katalizatora. Te kolumny destylacyjne będą generować kilka strumieni, takich jak gaz recyrkulacyjny do reaktora, oczyszczony TDA do fosgenacji oraz gaz ziemny, który zostanie poddany recyklingowi strumień wodny, który ma być oczyszczony przed wysłaniem do wspólnej instalacji WWT. Te strumienie mogą obejmować:

- amoniak;
- węglowodory nisko wrzące;
- TDA;
- COD;
- rozpuszczalniki takie jak izopropanol.

Dane dotyczące emisji przedstawiono w Tabeli 10.10 poniżej.

10.3.2.4 Instalacje TDI i MDI (fosgenacja)

Reakcja fosgenacji przeprowadzana jest bez użycia wody, ale woda jest używana za nią, na przykład do absorpcji HCl i do płukania na mokro gazów odlotowych (patrz sekcja 10.3.2.1), np. w wieżach do rozkładu w celu usunięcia fosgeny. W zależności od możliwości ponownego wykorzystania, część wody może skończyć jako ścieki.

Ścieki mogą zawierać kwas solny lub chlorek oraz, jako zanieczyszczenie organiczne, pewien rozpuszczalnik. W przeciwieństwie do DNT i TDA, TDI w ściekach hydrolizuje i rozkłada się na nierozpuszczalne smary i dwutlenek węgla.

W jednym z niemieckich zakładów TDI ścieki z jednostki fosgenacji zawierały mniej niż 0,4 kg TOC na tonę TDI (przed biologicznym oczyszczeniem) (dokument referencyjny dotyczący emisji LVOC 2003).

Specyficzne wartości emisji dla ścieków z zakładu w Niemczech podano w tabeli 10.10.

Tabela 10.10: Emisje do wody z miejsca produkcji TDI

		Cały proces (1)	Produkcja:		
			Tylko TDI (2)(3)	TDA	DNT
		Na tonę TDI	Na tonę TDI	Na tonę TDA	Na tonę DNT
Ilość ścieków	m ³ /t	NI	NI	0,7	0,9
COD	kg/t	6	1,3	1,0	4,6
TOC	kg/t	2	0,4	0,3	1,2
Azotan	kg/t	15	NI	NI	20
Azotyn (4)	kg/t	10	NI	NI	14
Siarczan	kg/t	24	NI	NI	33

(1) W innych miejscach emisje ścieków są redukowane poprzez zastąpienie oczyszczania mokrych gazów odlotowych spalaniem.
 (2) W innych miejscach emisje ścieków zbliżają się do zera poprzez zastąpienie oczyszczania mokrych gazów odlotowych spalaniem.
 (3) Łącznie ze ściekami ze zbiorników magazynowych.
 (4) Emisji azotynów unika się w innych miejscach za pomocą środków proceduralnych.
 Uwaga: NI: Nie podano informacji.

W odniesieniu do pomiarów w jednym z zakładów w Niemczech, emisja o-dichlorobenzenu po obróbce biologicznej wynosiła mniej niż 1 g na tonę TDI (BREF LVOC 2003) [[190, COM 2003](#)].

10.3.2.5 Instalacje MDA

Po zakończeniu reakcji kondensacji, kwaśny MDA jest poddawany działaniu wodnego wodorotlenku sodu w celu neutralizacji nadmiaru kwasu. Na tym etapie powstaje duża ilość chlorku sodu, dlatego też zakłady muszą być zlokalizowane w pobliżu ujścia zdolnego do obsługi wytworzonej wody słonej (zwykle przez wybrzeże).

Procesy, które przetwarzają kwas i eliminują problem usuwania soli, zostały opatentowane, ale nie są znane z zastosowania na skalę przemysłową.

Po rozdzieleniu faz strumień wodny (z solanką) będzie zazwyczaj przebiegał w kilku etapach w celu usunięcia/odzyskiwania MDA, aniliny i metanolu przed jego uwolnieniem do końcowej oczyszczalni ścieków.

10.3.3 Zużycie surowców

Przykład surowców wykorzystywanych w zakładzie MDI podano w Tabeli 10.11.

Tabela 10.11: Wykorzystanie instalacji MDI

Surowiec	(kg/kg MDI)
Chlor	0,56
Fosgen	0,78

Inne materiały stosowane w tego typu zakładach to rozpuszczalniki, woda technologiczna, wodorotlenek sodu itp.

10.3.4 Zużycie energii

Para wodna jest wykorzystywana do celów energetycznych, głównie do destylacji w każdym z procesów (produkcja DNT, TDA, TDI, MDA i MDI). Można to częściowo zrekompenzować odzyskiem ciepła, głównie z reakcji egzotermicznych (np. uwodornienie DNT).

Energia elektryczna jest potrzebna głównie dla pomp (np. do układów destylacyjnych), a także dla sprężarek (np. do uwodorniania) i reaktorów (np. do produkcji DNT).

10.3.5 Zużycie wody

Proces produkcyjny TDI/MDI nie zużywa wody jako głównego surowca, lecz jako medium użytkowe, głównie do mycia produktu surowego (DNT, MDA) oraz do mokrego scrubbingu gazów odlotowych i absorberów HCl. Woda jest również wprowadzana do procesu poprzez kwasy (np. kwas siarkowy i azotowy dla DNT) oraz roztwory żrące do neutralizacji. Zużycie wody jest w dużym stopniu zmniejszone przez wewnętrzne ponowne wykorzystanie strumieni wodnych.

10.3.6 Produkty uboczne i wytwarzanie odpadów

Zakłady TDI i MDI generują szereg strumieni produktów ubocznych i odpadów. HCl jest generowany jako produkt uboczny i zwykle izolowany po fosgenacji.

Zużyty katalizator: Katalizatory są stosowane w nitrowaniu, uwodornianiu i fosgenacji. Kiedy katalizatory osiągną koniec okresu użytkowania, materiały te muszą zostać poddane analizie przed określeniem drogi usuwania.

Zużyty adsorbent: Węgiel aktywny lub podobne materiały stosowane w jednostkach adsorpcyjnych są przeznaczone do obróbki fosgenacji poza gazami. Zgodnie z zezwoleniem niemieckiego zakładu TDI (2014), zużyty materiał adsorpcyjny (odpady do spalania) może osiągnąć 0,17 kg na tonę wyprodukowanego TDI.

Strumienie płynów z oczyszczania TDA: Oczyszczanie TDA przeprowadza się zazwyczaj za pomocą układu destylacyjnego, w którym jako pozostałość usuwane są związki o niskiej temperaturze wrzenia. Jednostka uwodorniania produkuje 0,03 tony płynnych pozostałości na tonę TDA. Ponadto w wyniku destylacji wyodrębnia się około 0,03-0,06 ton izomerów TDA na tonę TDA, które nie mogą być wykorzystane do produkcji TDI i muszą zostać usunięte. Pozostałości te są spalane lub, jeśli to możliwe, wykorzystywane.

Dimery i pozostałości oligomerów z fosgenacji: Są one produkowane w procesie oczyszczania TDI i MDI.

Surowy TDI nadal zawiera część rozpuszczalnika chlorobenzenowego, w którym został on poddany reakcji. W przykładowym procesie destylacji w celu oczyszczenia TDI i odzysku rozpuszczalnika mieszanina ta (TDI i rozpuszczalnik) jest przenoszona do kolumny destylacji próżniowej, gdzie rozpuszczalnik jest odzyskiwany i poddawany recyklingowi; pozostała część surowego TDI jest odparowywana w procesie destylacji próżniowej w celu oddzielenia TDI od ewentualnych izocyjanianów polimerycznych. Jednostka fosgenacji wytwarza 0,05 tony pozostałości po destylacji na tonę TDI. Pozostałość po destylacji może zawierać między innymi 0-80 % wagowych TDI, związki mocznika, oligomery TDI, uretany i izocyjanurany.

Pozostałość po destylacji jest spalana, po zestaleniu na drodze polimeryzacji lub reakcji z wodą, i może być poddana wcześniejszej obróbce w celu odzyskania TDI lub TDA (patrz sekcja 10.4.5).

Zgodnie z zezwoleniem wydanym przez niemiecki zakład TDI (2014 r.), pozostałość TDI/tar (odpady do spalania) może osiągnąć 36 kg/t wyprodukowanych TDI, a niewielka frakcja średniowrzących pozostałości (odpady do spalania) może osiągnąć 0,33 kg/t wyprodukowanych TDI.

W produkcji MDI te oligomery stanowią cenny produkt, chociaż mogą jeszcze występować pewne pozostałości po oczyszczeniu produktu zawierające oligomery i rozpuszczalnik (patrz tabela 10.12).

Zanieczyszczone rozpuszczalniki: Należą do nich o-DCB i MCB.

Inne: Zastosowanie stężonego kwasu siarkowego może powodować powstawanie produktów korozji na bazie siarczanu żelaza. W przypadku amin aromatycznych produkty uboczne z mocznika mogą być odwodnione przez fosgen, tworząc karbodiimidy, które następnie reagują z nadmiarem fosgeny, dając N-chloroformylochloroformamidyny; powstają również cykloaddukty karbodiimidów z izocyjanianami.

Odpady przeznaczone do spalania z zakładu MDI: W przypadku jednego zakładu MDI zgłoszono, że następujące strumienie odpadów są kierowane do spalarni, która jest współdzielona z zakładem Chlorek etylenu/chlorek winylu w celu przetwarzania zarówno odpadów płynnych, jak i gazowych emisji organicznych (tabela 10.12).

Tabela 10.12: Strumienie MDI przetwarzane we wspólnej spalarni

Strumień	Opis/kompozycja	Ilość (t/r)
Rozpuszczalniki i strumienie z mycia chlorowcowanych związków organicznych	Strumień cieczy z MCB	35
Rozpuszczalniki i mycie strumieniem organicznym	Rozpuszczalniki organiczne	0,65
Produkty uboczne/pozostałości reakcji i oczyszczania	Izocyjanianowe oligomery z MCB	85,7
⁽¹⁾ Przesyłane są tu również odpowietrzniki gazowe; te zawierają VOC, CO i HCl. ⁽²⁾ Skład: monochlorobenzen, dichlorobenzen, dichlorometan, MDI, TDI, fosgen, trichlorometan, rozpuszczalniki.		

10.3.7 Emisje pochodzące z innych niż normalne warunki eksploatacji

Emisje z innych niż normalne warunki eksploatacji (OTNOC) zależą od dostępnych opcji przetwarzania. Często stosowane oczyszczanie radzi sobie również z emisjami pochodzącymi z rutynowych zdarzeń produkcyjnych OTNOC, np. emisji z uruchomienia i wyłączenia. Czasami stosowane są systemy rezerwowe, które nie zawsze są tak wydajne.

Przykład z pozwolenia MDI:

Podczas rozruchu i wyłączenia z eksploatacji gaz odlotowy nie może być oczyszczany przez regeneracyjny utleniacz termiczny ze względu na wysoką zawartość CO i jest oczyszczany wyłącznie poprzez scrubbing żrący, co prowadzi do wyższej emisji VOC i chlorowanych węglowodorów. W porównaniu z normalnymi emisjami, emisje te podczas innych niż normalne warunki eksploatacji stanowią duży udział w całkowitej emisji, np. ponad 80 % emisji tetrachlorometanu.

10.4 Techniki do rozważenia przy ustalaniu BAT

W niniejszej sekcji opisano techniki (lub ich kombinacje) oraz związane z nimi monitoring, uznane za mogące potencjalnie osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w działalności objętej zakresem niniejszego rozdziału. Opisane techniki będą obejmowały zarówno stosowane technologie, jak i sposób projektowania, budowy, konserwacji, eksploatacji i likwidacji instalacji.

Obejmuje on techniki zintegrowane z procesem i środki stosowane na końcu procesu. Rozważa się również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie nimi, w tym minimalizację odpadów i procedury recyklingu, jak również techniki ograniczające zużycie surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisane techniki obejmują również środki stosowane w celu zapobiegania wypadkom i incydentom lub ograniczania ich skutków dla środowiska, jak również środki zaradcze na miejscu zdarzenia. Obejmują one również środki podejmowane w celu zapobiegania emisjom lub ograniczania ich w innych niż normalne warunki eksploatacji (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji). W stosownych przypadkach stosuje się odsyłacze do innych rozdziałów, aby uniknąć powtórzeń.

W załączniku III do dyrektywy wymieniono szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje zawarte w niniejszym rozdziale będą dotyczyć tych kwestii. W miarę możliwości standardowa struktura w tabeli 2.6 jest wykorzystywana do przedstawienia w zarysie informacji dotyczących każdej techniki, aby umożliwić porównanie technik i ocenę w odniesieniu do definicji BAT w dyrektywie.

Niniejszy rozdział nie musi zawierać wyczerpującej listy technik, które mogłyby być stosowane. Mogą istnieć lub mogą zostać opracowane inne techniki, które można uwzględnić przy ustalaniu BAT dla danej instalacji. Poszczególne techniki będą zawierały opis w tym rozdziale, a techniki ogólne będą miały opis w ogólnym rozdziale niniejszego dokumentu BREF (pkt 2.4) lub w innych odnośnych dokumentach BREF, np. dokumentach BREF dotyczących CWW, REF lub LCP.

10.4.1 Techniki redukcji emisji do powietrza

10.4.1.1 Instalacje DNT:

Emisje z urządzenia do azotowania i odzyskiwania kwasu zależą od kontroli reakcji i ogólnych technik retencji i są kontrolowane przez obróbkę gazów odlotowych z urządzenia do reakcji i urządzenia do odzyskiwania kwasu. Następujące techniki są stosowane przed skierowaniem gazów odlotowych do łączonego przetwarzania w celu ostatecznego zmniejszenia emisji (patrz sekcja 10.4.1.5).

10.4.1.1.1 Scrubbing żrący

Scrubbing na mokro - patrz sekcja 2.4.

Opis

Scrubbing żrący stosuje się do usuwania związków kwasu nieorganicznego. Może być stosowany do usuwania NO_2 w przypadku niskich przepływów gazów odlotowych, gdy nie można zastosować systemów odzysku (płukanie z utlenianiem). Może on być również używany do usuwania SO_x .

Literatura źródłowa

2003 LVOC BREF [190, COM 2003])

10.4.1.1.2 Scrubbing gazu na mokro i częściowe utlenianie

Opis

Absorpcja z częściowym utlenianiem stosowana jest do utleniania tlenków azotu i lotnych związków organicznych z reakcji i z urządzenia do odzyskiwania kwasu oraz do odzyskiwania kwasu azotowego.

Opis techniczny

Scrubbing na mokro z wodą stosuje się w połączeniu z dodatkiem utleniacza, który może być kombinacją chemiczną lub chemiczno-powietrzną (systemy niskociśnieniowe) lub powietrzną (systemy średnio- lub wysokociśnieniowe).

Układy niskociśnieniowe stosowane są przy niskich stężeniach wejściowych NO_x , wyższych ciśnieniach przy wysokich poziomach NO_x .

Utlenianie NO_x i rozpuszczanie go w wodzie daje kwas azotowy, który może być ponownie wykorzystany.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji NO_x i VOC.
- Zmniejszenie zużycia HNO_3 .

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Emisja VOC może zostać zmniejszona o 99,8 %.

Efekty między ośrodkami

- Zużycie wody i utleniacza.
- Potencjał emisji azotanów i azotynów do wody.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Możliwość zastosowania tej techniki może być ograniczona przy bardzo małych przepływach z powodów ekonomicznych.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Ekonomia i ochrona środowiska.

Przykładowe zakłady

Patrz np. lista referencyjna w [107, Chemetics 2013].

Literatura źródłowa

[108, PLINKE 2012], [107, Chemetics 2013].

10.4.1.1.3 Kondensacja

Zob. dokument referencyjny CWW BREF dotyczący skraplaczy.

Kondensacja jest stosowana do usuwania i odzyskiwania lotnych związków organicznych (VOC i produktów) oraz oparów azotowych.

Aby poprawić wydajność, skraplacze z wodą chłodzącą są uzupełniane skraplaczami z wodą chłodzącą lub czynnikami chłodniczymi. Ponieważ strumienie wentylacyjne z procesu DNT i odzyskiwania kwasu będą zawierać wodę, nie można zastosować postkondensacji z temperaturą poniżej punktu zamarzania.

10.4.1.1.4 Redukcja termiczna

Opis techniczny

NOx jest redukowany w podwyższonej temperaturze w obecności gazu redukującego w dodatkowej komorze spalania, gdzie odbywa się proces utleniania, ale w warunkach niskiego poziomu tlenu/deficytu tlenu. W przeciwieństwie do SNCR, nie dodaje się amoniaku i/lub mocznika.

Termiczna redukcja tlenków azotu za pomocą gazu ziemnego jest znana jako proces stopniowego uwalniania paliwa. W tym procesie gaz ziemny jest na ogół dodawany do gazów spalinowych, które mają znaczne stężenie N-NOX. Tlenki azotu otrzymane podczas spalania są przekształcane w molekularny azot i składniki pośrednie (HCN i NH₃) poprzez dodanie paliwa (np. gazu ziemnego) w warunkach redukcji. Spalanie odbywa się następnie poprzez dalsze dodawanie powietrza do spalania.

Alternatywnie do węglowodorów, jako gaz redukcyjny mogą być stosowane strumienie gazu zawierające wodór lub wodór.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zastosowanie do istniejących jednostek może być ograniczone dostępnością przestrzeni.

Literatura źródłowa

[111, patent WO 2015189235 A1 2015].

10.4.1.1.5 Redukcja katalityczna (NSCR)

NOX jest redukowany w obecności katalizatora i gazu redukującego. W przeciwieństwie do SCR, nie dodaje się amoniaku i/lub mocznika. Zob. dokument BREF CWW i dokument BREF LVIC-AAF.

10.4.1.2 Instalacje TDA:

W zależności od składu gazów odlotowych, przed skierowaniem gazów odlotowych do obróbki łączącej w celu ostatecznego zmniejszenia emisji stosuje się jedną lub obie z następujących technik (patrz sekcja 10.4.1.5).

10.4.1.2.1 Scrubbing na mokro

Zobacz: sekcja 2.4.

Opis

Mokre skrubery są używane do usuwania amin organicznych lub amoniaku.

10.4.1.2.2 Kondensacja

Zob. dokument referencyjny CWW BREF dotyczący skraplaczy.

Kondensacja jest wykorzystywana do usuwania i odzyskiwania lotnych związków organicznych, np. z odpowietrznika reaktora oraz odpowietrzników z dekarbonizacji i destylacji.

Aby poprawić wydajność, skraplacze z wodą chłodzącą są uzupełniane skraplaczami z wodą chłodzącą lub czynnikami chłodniczymi. Ponieważ strumienie wentylacyjne z uwodornienia będą zawierać wodę, nie można zastosować postkondensacji z temperaturą poniżej temperatury zamarzania.

10.4.1.3 Instalacje MDA:

W zależności od składu gazów odlotowych, przed skierowaniem gazów odlotowych do obróbki łączonej w celu ostatecznego zmniejszenia emisji stosuje się jedną lub obie z następujących technik (patrz sekcja 10.4.1.5).

10.4.1.3.1 Scrubbing na mokro

Zobacz: sekcja 2.4.

Opis

Mokre skrubery stosowane są do usuwania amin organicznych, formaldehydu, metanolu i/lub amoniaku. Usunięcie aniliny można poprawić poprzez reakcję z formaldehydem w roztworze płuczającym. Usuwanie amoniaku i amin może być wzmocnione, w razie potrzeby, poprzez dodanie kwasów. Ma to jednak potencjalny negatywny wpływ na warianty dotyczące odzyskiwania/ ponownego wykorzystania.

10.4.1.3.2 Kondensacja

Zob. dokument referencyjny CWW BREF dotyczący skraplaczy.

Kondensacja jest używana do usuwania i odzyskiwania lotnych związków organicznych.

Aby poprawić wydajność, skraplacze z wodą chłodzącą są uzupełniane skraplaczami z wodą chłodzącą lub czynnikami chłodniczymi. Ponieważ strumienie wentylacyjne z urządzenia skraplającego będą zawierały wodę, nie można zastosować postkondensacji z temperaturą poniżej punktu zamarzania.

10.4.1.4 Proces TDI/MDI: Fosgenacja

Następujące techniki są stosowane przed skierowaniem gazów odlotowych do łączonego przetwarzania w celu ostatecznego zmniejszenia emisji (patrz sekcja 10.4.1.5).

10.4.1.4.1 Dekompozycja fosgenu

Opis

Nieodkryty fosgen jest rozkładany za pomocą alkalicznych środków czyszczących w pakowanych wieżach lub wieżach z węglem aktywnym, gdzie węgiel aktywny katalizuje rozkład.

Literatura źródłowa

[31, SIX i wsp. 2012].

10.4.1.4.2 Odzysk HCl i fosgenu

Opis

Fosgen jest odzyskiwany z procesu poprzez destylację lub absorpcję (patrz sekcja 10.4.3), a HCl poprzez absorpcję (skrubowanie na mokro) i/lub oczyszczanie (patrz sekcja 10.4.3).

Opis techniczny

Fosgen ze strumieni gazów technologicznych, np. z jednostek destylacyjnych lub gaz HCl z reakcji, jest odzyskiwany przez kondensację lub płukanie rozpuszczalnikiem organicznym i zwracany do procesu. HCl ze strumieni gazów procesowych jest odzyskiwany przez płukanie na mokro lub, z oparów, przez kondensację.

Kondensacja (skraplacze i skraplacze wtórne) odbywa się w taki sposób, aby zatrzymać również VOC (opary rozpuszczalnika i śladowe ilości TDI). Aby poprawić wydajność, skraplacze z wodą chłodzącą są uzupełniane skraplaczami z wodą chłodzącą lub czynnikami chłodniczymi. Wystarczająca ilość kondensatu zmniejszy emisję VOC w gazie odpowietrzającym.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja ładunku do dalszej obróbki gazów odlotowych (fosgen i HCl).
- Zmniejszenie zużycia fosgeny.
- Ponowne użycie HCl.

10.4.1.5 Proces TDI/MDI: Łączone techniki oczyszczania gazów odlotowych

10.4.1.5.1 Wieloskładnikowy system oczyszczania gazów odlotowych

Opis

Poszczególne strumienie gazów odlotowych z zakładów DNT, TDA, TDI, MDA i MDI są łączone i oczyszczane za pomocą utleniacza termicznego, a następnie oczyszczane żrącym scrubbingiem.

W razie potrzeby przetwarzanie może obejmować dalsze etapy przetwarzania, np. zastosowanie SCR lub SNCR w celu zmniejszenia emisji NO_x lub wstrzyknięcie węgla aktywnego w celu usunięcia PCDD/F.

Opis techniczny

Po zastosowaniu określonych zintegrowanych z procesem etapów zapobiegania, odzysku i oczyszczania wstępnego (patrz sekcje 6.4.1.1-6.4.1.3), strumienie gazów odlotowych są łączone i kierowane do odpowiedniej obróbki łącznej w celu usunięcia VOC. Zazwyczaj składa się on z utleniacza termicznego, który niszczy lotne związki organiczne, systemu usuwania HCl oraz, w razie potrzeby, obróbki dodatkowej (SCR, SNCR) w celu zmniejszenia emisji NO_x.

Zamiast utleniacza termicznego można zastosować spalarnię do połączonego przetwarzania odpadów płynnych i gazu odlotowego.

W odniesieniu do utleniaczy termicznych, patrz sekcja 2.4.3.5.6. Temperatura i czas przebywania muszą być wystarczające do zniszczenia zanieczyszczeń organicznych. Wysokie temperatury są potrzebne do zniszczenia niektórych zanieczyszczeń, zwłaszcza tetrachlorometanu z jednostki fosgenacji.

Oczyszczanie w celu redukcji HCl jest konieczne, gdy gaz surowy zawiera prekursorzy HCl lub HCl (chlorowane związki organiczne), które występują głównie w gazach odlotowych z etapu fosgenacji i dalszego przetwarzania. W zależności od zawartości HCl stosuje się płuczkę żrącą lub system dwuetapowy, w którym HCl odzyskiwany jest w pierwszym etapie (absorpcja w wodzie lub rozcieńczonym kwasie), a następnie płuczkę żrącą w celu zminimalizowania emisji HCl i chloru (który może być obecny w gazie surowym lub utworzony z HCl). Ze względu na znaczną ilość CO₂ w gazie, skład krążącej cieczy i ilość dodawanego żrącego pierwiastka wybierany jest do wychwytywania HCl, ale uniemożliwia absorpcję CO₂. Patrz również sekcja 10.3.1.5.2.

Aby zapobiec lub zmniejszyć emisję termicznego NO_x ze spalania, regeneracyjne utleniacze termiczne (RTO) z elektrycznym ogrzewaniem okazały się skuteczne, jeśli potencjał tworzenia się NO_x z prekursorów NO_x (chemicznego NO_x) jest niski. Jeżeli jednak surowy gaz zawiera odpowiednie stężenia NO_x lub prekursorów NO_x (związki organiczne zawierające azot, amoniak), konieczne jest przeprowadzenie specjalnej obróbki dodatkowej. Opcje ogólne to użycie SCR lub, jeśli jest on równie skuteczny lub jeśli SCR nie może być użyty, SNCR. Zob. również sekcja 2.4.

Aby zapobiec emisji PCDD/F lub ją ograniczyć, w stosownych przypadkach można zastosować szybkie gaszenie i wtrysk węgla aktywnego (patrz sekcja 2.4.3.5.6).

Łączone przetwarzanie gazów odlotowych może być wspólne dla całego procesu TDI lub MDI lub wspólne dla przetwarzania gazów odlotowych z innych jednostek. Inną możliwością jest wykorzystanie więcej niż jednej jednostki przetwarzania do oddzielnego przetwarzania strumieni gazów odlotowych z różnych części procesu TDI/MDI.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji związków organicznych (w tym chlorowanych węglowodorów), HCl, chloru i NO_x do powietrza.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjneUtleniacze termiczne

Z wyjątkiem jednego wyjątku, przemysł zgłosił, że utleniacze osiągają średnie stężenie Całkowite LZO wynoszące 0,1-3,4 mg/Nm³ (11 % O₂).

Uważa się, że stężenie TCM jest na ogół poniżej granicy wykrywalności.

RTO

Regeneracyjne utleniacze termiczne są stosowane tylko w jednym miejscu. Podobno oczyszczają one gazy odlotowe z fosgenacji MDI i sekcji roboczych w temperaturze od 800 °C do 1 000 °C w celu osiągnięcia wydajności usuwania wynoszącej 95-98 % dla MCB i 95-97 % dla TCM.

Zgłoszone stężenia wylotowe substancji żrącej za scrubberem (z pomiaru w kwartałach w pierwszym roku po instalacji) TCM są w zakresie 2–9 mg/Nm³, co odpowiada specyficznemu obciążeniu TCM 0,5 g/t wyprodukowanego MDI (co odpowiadałoby temu ze stosunku mas cząsteczkowych, do 0,7 g/t TDI wytwarzanego dla zakładów TDI).

W RTO stosuje się ogrzewanie elektryczne. Stwierdzono, że osiągają one bardzo niski poziom emisji NO_x (< 2– 4 mg/Nm³).

Dalsze dane od RTO są wymienione w Tabeli 10.13. Pomiary odnoszą się do średnich z trzech próbek w ciągu pół godziny każda. Przepływy mieszczą się w zakresie 1 800-2 400 Nm³/h, a zawartość tlenu mieści się w zakresie 16-18 % obj. .

Tabela 10.13: Emisje z produkcji MDI po oczyszczeniu łączonym (RTO i płuczka żrąca)

		RTO1			RTO2			Standard
		Q1	Q2	Q3	Q1	Q2	Q3	
TCM	mg/Nm ³	3,2	8,8	8,8	2,2	3,5	4	EN 13649
MCB	mg/Nm ³	3,5	3,9	3,9	3,4	4,4	6,1	EN 13649
HCl	mg/Nm ³	16,6	3	3	1,5	< 0,5	< 0,5	EN 1911
Chlor	mg/Nm ³	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	EPA 26a
PCDD/F	ng TEQ /Nm ³	0,05	0,03	0,03	0,015	0,02	0,02	EN 1948
NO _x	mg/Nm ³	4	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	EN 14792
Całkowit	mg/Nm ³	< 2	< 2	< 2	< 2,6	< 2	< 2,5	EN 13526

SCR

Emisja tlenu azotu z instalacji DNT może zostać zredukowana o 99,5 %, a emisja VOC o 99,8 % (dokument BREF dotyczący VOC z 2003 r., [190, COM 2003]).

Przemysł zgłosił, że jeden utleniacz z SCR osiąga średnie stężenie 92 mg/Nm³ (11 % O₂), a maksymalne stężenie (średnia dzienna z pomiarów ciągłych) wynosi 150 mg/Nm³.

SNCR

Przemysł zgłosił, że dwa utleniacze z SNCR osiągają średnie stężenie 202 mg/Nm³ i 218 mg/Nm³ (11 % O₂), przy maksymalnym stężeniu (dla próbek 30-minutowych) wynoszącym 280-320 mg/Nm³.

Scrubbing na mokro

- HCl: Z badania emisji do powietrza (sekcja 10.3.1.5.2) wynika, że maksymalne emisje HCl były zazwyczaj (wszystkie obiekty z wyjątkiem dwóch) poniżej 10 mg/Nm³, zarówno w przypadku oczyszczania połączonego, jak i oczyszczalni bez utleniacza termicznego. Średnia emisja mieściła się w zakresie < 0,11–3 mg/Nm³, przy czym przy trzech utleniaczach podano wyższe emisje. Patrz również: Tabela 10.13. Emisje HCl będą zależęć od zawartości HCl i chlorowanych węglowodorów w surowym gazie i są spodziewane głównie z jednostek fosgenacji.
- Chlor: Oczekuje się, że chlor nie będzie obecny w surowym gazie odlotowym z procesu MDI/TDI, ale może być obecny, jeśli połączone przetwarzanie obejmuje również przetwarzanie gazów odlotowych z produkcji chloru w fazie upstream lub zintegrowanej. Chlor może również powstawać w małych ilościach w wyniku utleniania HCl. W badaniu emisji do powietrza (zob. sekcja 10.3.1.5.2) wszystkie zgłoszone średnie emisje chloru wyniosły < 1 mg/Nm³, co jest zbliżone do granicy oznaczalności (zazwyczaj około 0,5 mg/Nm³). Patrz również: Tabela 10.13.

Efekty między ośrodkami

Emisja amoniaku z SCR/SNCR.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

W zależności od charakteru zanieczyszczeń organicznych, kierowanie strumieni gazów o bardzo niskiej zawartości Całkowite LZO do przetwarzania połączonego może być nieskuteczne; w tym przypadku bardziej skuteczne mogą być inne techniki (np. adsorpcja, scrubbing).

SCR

Doposażenie istniejącej jednostki może być ograniczone przez ograniczenia przestrzenne i wymagania dotyczące optymalnego wtrysku reaktora.

SNCR

Doposażenie istniejącej jednostki może być ograniczone przez czas przebywania potrzebny na wprowadzenie reaktora.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Sily napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Następujące techniki są stosowane w UE w różnych kombinacjach (zob. sekcja 10.3.1.5.2):

- utleniacz termiczny (większość miejsc) lub RTO lub spalarnia;
- jedno- lub dwuetapowe skrubery mokre (większość miejsc);
- SCR lub SNCR (kilka lokalizacji).

Zakłady TDI: Covestro (ex Bayer MaterialScience) w Brunsbittel i Dormagen (DE); Vencorex, Pont de Claix (FR); Wanhua, Kazinbaricka (HU).

Zakłady MDI: Covestro (ex Bayer MaterialScience) w Krefeld i Brunsbittel (Niemcy) oraz Tarragona (ES); Huntsman, Rotterdam (NL).

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

10.4.1.5.2 Monitorowanie emisji z łączonego przetwarzania gazów odlotowych

Opis

Monitoring zanieczyszczeń jest wykorzystywany jako narzędzie do optymalizacji skuteczności technik ograniczania emisji.

Opis techniczny

Zanieczyszczenia są regularnie mierzone. Wyniki monitorowania są związane z warunkami ekstrakcji (w odniesieniu do źródeł i parametrów gazów odlotowych) oraz z parametrami procesowymi urządzeń do redukcji emisji w celu określenia środków zapobiegających emisji szczytowej oraz optymalizacji zarządzania gazami odlotowymi i redukcji emisji.

Procedura lub proces wewnętrzny zapewnia i określa, jakie działania są podejmowane (po uzyskaniu wyników monitoringu) w celu optymalizacji technik ograniczania emisji. Należy monitorować wszelkie parametry, dla których określono BAT-AEL, oraz inne związki, które mogą być istotne z punktu widzenia emisji (np. związki chlorowane) lub kontroli procesów redukcji emisji.

Ciągły monitoring jest stosowany, jeżeli jest pomocny w kontroli procesu (np. CO w przypadku utleniania termicznego lub NO_x w przypadku SCR/SNCR) lub jeżeli maksymalne poziomy emisji są wysokie (np. w pobliżu lub poza górną granicą zakresu BAT-AEL).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższa emisja do powietrza.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Bez znaczenia.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Zgodnie z badaniem przeprowadzonym w przemyśle (patrz sekcja 10.3.1.5.2), w niektórych zakładach TDI lub MDI stosuje się ciągły monitoring na wylocie połączonego przetwarzania pod kątem następujących parametrów:

NH₃, NO_x, CO, Całkowite LZO, SO₂, HCl i Cl₂.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

10.4.1.6 Ulotne emisje do powietrza

Zobacz: CWW BREF.

W ostatnich latach podejmowano usilne starania w celu zminimalizowania narażenia w miejscu pracy i uwolnień do środowiska, zwłaszcza pochodzących z ukrytych źródeł.

Podstawowe środki techniczne mają na celu zapobieganie emisji fosgenowi z urządzeń zamkniętych i obejmują dobór materiałów budowlanych, system kontroli procesu, redundancję szczególnie ważnych urządzeń oraz automatyczne systemy bezpieczeństwa.

Wtórne środki techniczne są stosowane w celu jak najwcześniejszego wykrycia wycieków i zwalczania wydostającego się fosgenu. Obejmują one systemy zapobiegające niepożądanemu uwalnianiu fosgenu (np. kurtyny parowo-amoniakowe w przypadku emisji gazowych) oraz całkowite zamknięcie dla jednostek zakładów przetwórstwa fosgenu.

10.4.1.7 Emisje do powietrza z magazynowania

Bardziej szczegółowe informacje można znaleźć w dokumencie BREF EFS.

Gdy objętość i przepływy oddechowe nie są znaczące, można zastosować takie techniki jak adsorpcja i scrubbing na węglu aktywnym. W przypadku magazynowania dużych ilości (takich jak surowce i magazynowanie TDI lub MDI) istotna będzie objętość zbiornika i generowany przepływ. W tych przypadkach najskuteczniejszym sposobem oczyszczania jest skierowanie tych strumieni do oczyszczania łączonego.

Niemiecka instalacja TDI kieruje niższe przepływy emisji_(3/h) do adsorbera z węglem aktywnym, a większe (np. zbiorniki DCB) do centralnej wspólnej spalarni. Zezwolenie wydane przez właściwy organ wymaga następujących parametrów pracy poniżej adsorbera z węglem aktywnym: < 20 mg/Nm³ dla TDI i DCB i < 50 mg/Nm³ dla Całkowite LZO.

Systemy odzyskiwania oparów lub spalania są zazwyczaj stosowane do odpowietrzania cieczy organicznych. Emisje ze zbiorników magazynujących kwas azotowy powinny być odzyskiwane za pomocą mokrych skrublerów i poddawane recyklingowi; emisje ze zbiorników magazynujących ciecze organiczne powinny być odzyskiwane lub spalane.

10.4.2 Techniki ograniczania emisji do wody

10.4.2.1 Instalacje DNT: Zintegrowane techniki ograniczania emisji do wody

10.4.2.1.1 Stosowanie kwasu azotowego o wysokim stężeniu

Opis

Zastosowanie kwasu azotowego o wysokim stężeniu do reakcji nitrowania.

Opis techniczny

Kwas azotowy doprowadzany do reakcji nitrowania jest zagęszczany przed stężeniem azeotropowym (65- 68 wt-%) lub niższym do około 99 wt-% za pomocą rektyfikacji ekstrakcyjnej kwasem siarkowym (który następnie musi być sam zagęszczony). Zob. również dokument BREF LVIC-AAF.

Przeprojektowanie procesu, w tym wykorzystanie stężonego kwasu azotowego, może zwiększyć wydajność procesu i doprowadzić do prawie całkowitego zmniejszenia emisji azotynów oraz pewnej redukcji emisji siarczanów i azotanów. Emisje organiczne mogą być zmniejszone przez zastosowanie kwasu azotowego na drugim etapie reakcji (MNT do DNT) w celu utlenienia związków powstałych w wyniku reakcji ubocznych na pierwszym etapie reakcji do związków mniej toksycznych i/lub bardziej biodegradowalnych.

Zamiast zwykłych mieszanek kwasu siarkowego stężonego (98 % wag.) i kwasu azotowego azeotropowego (65-68 % wag.) jako wsadu, kwas azotowy stężony może być również stosowany w połączeniu z mniej stężonym kwasem siarkowym (około 90 % wag.). W ten sposób unika się ostatniego i najbardziej wymagającego etapu koncentracji zużytego kwasu siarkowego, kompensując w ten sposób krzyżowe zapotrzebowanie na energię (patrz poniżej) (choć z pewnym ograniczeniem korzyści w zakresie wytwarzania ścieków).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższa emisja jednostkowa zanieczyszczeń organicznych i azotynów/azotanów do wody w wyniku reakcji nitrowania.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Ścieki z urządzenia do nitrowania powstają w wyniku odpędzania z parą wodną zużytego kwasu w celu usunięcia związków nitroaromatycznych lub kwasu azotowego, w wyniku odpędzania z parą wodną ścieków wewnątrz urządzenia do nitrowania oraz w wyniku reakcji (0,2 m³/t DNT), w wyniku użycia kwasu azotowego (0,37 m³/t DNT stosując 65 % HNO₃, < 0,01 m³/t DNT stosując 99 % HNO₃) oraz w wyniku przemywania produktu.

W związku z tym stosowanie stężonego HNO₃ może zmniejszyć ilość powstających ścieków nawet o 0,37 m³/t DNT (i ewentualnie poprawić wydajność oczyszczania wstępnego), pod warunkiem, że ścieki z przedniego stężenia HNO₃ są zbierane oddzielnie lub kondensaty z przedniego stężenia są skuteczniej ponownie wykorzystywane niż kondensaty z sekcji odzysku kwasu.

Efekty między ośrodkami

- Wykorzystanie energii do powtórnego zagęszczenia kwasu siarkowego z poprzedzającego go stężenia kwasu azotowego jest w dużym stopniu kompensowane odpowiednim zmniejszonym zużyciem energii na odzysk zużytego kwasu siarkowego.
- Emisja oparów HNO₃, która może być kontrolowana przez scrubbing na mokro.
- Ścieki z płukania na mokro oraz ładunki azotanów do końcowej obróbki, jeśli płyn z płuczki nie powróci do procesu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

W celu ograniczenia ryzyka związanego z niebezpiecznymi właściwościami stężonego kwasu azotowego jako silnego utleniacza (klasyfikacja CLP H272, H314) należy podjąć odpowiednie środki (np. stosowanie odpornych, wysokogatunkowych materiałów do urządzeń).

Podobnie jak w przypadku stężenia zużytego kwasu siarkowego, istnieje kilku producentów urządzeń, którzy oferują urządzenia wytwarzające wysokoskoncentrowany kwas azotowy ze świeżych lub zużytych kwasów, w tym funkcje takie jak niszczenie zanieczyszczeń organicznych i odzyskiwanie kwasu azotowego z gazów azotowych.

Technika ta ma zastosowanie w przypadku nowych zakładów DNT lub większych modernizacji.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

10.4.2.1.2 Ponowne użycie wody z pierwszego etapu mycia w procesie

Opis

Powrót wody z pierwszego kwaśnego etapu mycia do procesu.

Opis techniczny

Surowy produkt DNT jest płukany wodą w celu usunięcia pozostałych kwaśnych i organicznych produktów ubocznych.

Kwas azotowy i siarkowy są ekstrahowane z fazy organicznej. Zakwaszona woda jest zawracana do procesu (jednostka nitrowania lub jednostka odzysku kwasu) w celu bezpośredniego ponownego użycia lub dalszego przetwarzania w celu odzyskania materiałów (np. odzysk 24-40 % HNO₃).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji do wody (azotan/azotyn, siarczan, TOC).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Kilku producentów urządzeń oferuje techniczne możliwości odzyskiwania kwasów i zawartości organicznych w zużytej wodzie do mycia i umożliwia ponowne wykorzystanie wody.

Technika ta ma zastosowanie w przypadku nowych zakładów lub większych modernizacji.

Aspekty ekonomiczne

- Przetwarzanie w celu odzyskania kwasu azotowego może zwiększyć zużycie energii/koszty zakładu.
- Zmniejszenie ilości i ładunku ścieków może zmniejszyć koszty ich oczyszczania.

Sily napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[50, Meissner 2014], [107, Chemetics 2013], [134, patent DE 102004005913 A1 2004].

10.4.2.1.3 Ponowne użycie wody technologicznej do mycia DNT**Opis**

Ponowne użycie wody technologicznej do mycia produktu.

Opis techniczny

Ponowne użycie wody technologicznej z urządzenia do odzyskiwania zużytych kwasów i urządzenia do nitrowania do płukania DNT. Inne potencjalnie odpowiednie strumienie wody procesowej to kondensaty z uwodornienia DNT.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone wytwarzanie ścieków.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ma zastosowanie w przypadku nowych zakładów lub większych modernizacji. Zastosowanie do istniejących jednostek może być ograniczone ze względu na ograniczenia projektowe i/lub eksploatacyjne.

10.4.2.1.4 Zoptymalizowana regeneracja i odzyskiwanie zużytego kwasu**Opis**

Zoptymalizowana regeneracja i odzyskiwanie zużytego kwasu.

Opis techniczny

Regeneracja zużytego kwasu z reakcji nitrowania odbywa się w taki sposób, że woda i zawartość organiczna są również odzyskiwane w celu ponownego użycia, poprzez zastosowanie odpowiedniej kombinacji parowania/destylacji, usuwania i kondensacji.

Rozdział 10

Ponadto azot nieorganiczny (azotyn, azotan) w strumieniach wodnych (z oczyszczenia zużytego kwasu i odpowiedniej obróbki poza gazem) jest odzyskiwany i ponownie wykorzystywany jako kwas azotowy.

Woda, tj. kondensaty ze stężenia kwasu siarkowego i azotowego, jest wykorzystywana ponownie, np. do mycia organicznych produktów surowych (patrz sekcja 10.4.2.1.3).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszenie ładunku związków organicznych i azotynów/azotanów do kanalizacji, a w konsekwencji zmniejszenie emisji do wody.
- Zmniejszone zużycie wody na tonę produktu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta jest oferowana przez kilku producentów urządzeń. Adaptacja starszych zakładów jest uważana za poważną modernizację. Możliwość zastosowania do istniejących jednostek może być ograniczona względami projektowymi i / lub operacyjnymi.

Literatura źródłowa

[50, Meissner 2014], [107, Chemetics 2013], [134, patent DE 102004005913 A1 2004].

10.4.2.1.5 Wielokrotne użycie i recykulacja wody

Opis

Ponowne wykorzystanie wody z mycia, płukania i czyszczenia urządzeń, np. w przeciwprądowym wielostopniowym płukaniu fazy organicznej.

Opis techniczny

Oprócz wody pochodzącej z procesów produkcyjnych (patrz sekcja 10.4.2.1.3), do etapów mycia produktu można wykorzystywać inne strumienie wody, np. z mycia, płukania i czyszczenia sprzętu, o ile są one zgodne z wymogami jakościowymi produktu.

Do mycia z użyciem sody lub substancji żrących, woda do mycia może być recykulowana z oczyszczaniem w celu ograniczenia zawartości zanieczyszczeń organicznych i soli zgodnie z wymogami technicznymi.

10.4.2.2 Instalacje DNT: Wstępne oczyszczanie ścieków

Wiele składników nitroorganicznych w ściekach z produkcji DNT jest toksycznych i słabo biodegradowalnych. Dane dotyczące biodegradacji całych ścieków zależą od stosunku związków słabo biodegradowalnych do związków łatwo biodegradowalnych, takich jak nieprzereagowany toluen.

Techniki mające na celu zmniejszenie toksyczności i poprawę biodegradacji ścieków są:

- utlenianie za pomocą ozonu lub H_2O_2 : zaawansowane procesy utleniania za pomocą nadtlenu wodoru (patrz: sekcja 10.4.2.2.1) i utlenianie za pomocą ozonu (patrz: sekcja 10.4.2.2.2) są stosowane w celu przekształcenia związków toksycznych w mniej toksyczne i słabo biodegradowalne do związków biodegradowalnych;
- ekstrakcja (patrz sekcja 10.4.2.2.3).

W przypadku każdej z tych technik, po wstępnej obróbce, nastąpi ostateczna obróbka biologiczna, w celu dalszego zmniejszenia ChZT/TOC i azotanów.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Usuwanie związków nitroaromatycznych (np. DNT, di/trinitrokrezoli) w celu zmniejszenia obciążenia organicznego (< 1 kg TOC na tonę DNT po obróbce wstępnej), zapewnienia biodegradowalności (> 80 % eliminacji w teście Zahna-Wellensa) i w konsekwencji zmniejszenia emisji do wody.

10.4.2.2.1 Utlenianie chemiczne

Opis

Związki organiczne są utleniane za pomocą ozonu lub nadtlenku wodoru, opcjonalnie wspomagane przez katalizatory lub promieniowanie UV, w celu przekształcenia ich w związki mniej szkodliwe i łatwiej ulegające biodegradacji.

Opis techniczny

W zaawansowanych chemicznych procesach utleniania (AOP), rodniki OH (hydroksylowe) powstają z ozonu lub nadtlenku wodoru za pomocą katalizatorów lub promieniowania UV.

Te rodniki utleniają związki organiczne w ściekach.

Do obróbki nadtlenkiem wodoru, jako katalizatory mogą być stosowane sole metali, np. w procesie Fentona z wykorzystaniem soli żelaza. Utlenianie odbywa się efektywnie przy umiarkowanych ciśnieniach i temperaturach (od 1 barg do 1,5 barg i od 110°C do 130°C). Obróbka obejmuje następujące etapy: homogenizacja i dostosowanie pH, dodanie H₂O₂ i katalizatora, reakcja, neutralizacja i wytrącanie związków metalicznych oraz filtracja.

Informacje na temat utleniania ozonem znajdują się w sekcji 10.4.2.2.2.

Wstępna obróbka ścieków jest stosowana w celu zmniejszenia toksyczności i/lub zwiększenia biodegradacji zanieczyszczeń poprzez częściowe utlenianie.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższa emisja zanieczyszczeń organicznych do wody.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

W przykładowym zakładzie, proces ten został wykorzystany do zmniejszenia obciążenia organicznego i usunięcia toksycznych i opornych związków nitroaromatycznych.

Biodegradowalność (pod względem stosunku BZT do ChZT) została zwiększona o 600 % (patrz Tabela 10.14) do 1:4.

Tabela 10.14: Ścieki z produkcji DNT - wydajność utleniania chemicznego

Parametr	Bez utleniania (ppm)	Z utlenianiem (ppm)
TOC	1 560	378
COD	3 840	710
BOD	157	179
BOD/COD	0,04	0,25
kw. 4-nitrobenzoesowy	110	< LOD
2,4-dinitro-6-amino-o- krezol	490	< LOD
2,6-dinitro o-krezol	140	< LOD
2,4,6-trinitrohydroksymetylo-benzen	215	< LOD
2,4-dinitrotoluen	25	< LOD
Uwaga: Granica wykrywalności LOD		

Ponieważ proces ma na celu konwersję związków organicznych (na biodegradowalne), a nie osiągnięcie całkowitego utlenienia, dawka utleniacza może być utrzymywana na niskim poziomie (substechiometrycznym).

Efekty między ośrodkami

Osad (wodorotlenek żelaza(III)) do usunięcia.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Proces ten ma zastosowanie do strumieni ścieków, które są rekalkitacyjne i charakteryzują się niską podatnością na biodegradację.

Aspekty ekonomiczne

W tym przykładzie koszty operacyjne podano poniżej 3 EUR/m³.

Siły napędowe do wdrożenia

Ochrona środowiska i ustawodawstwo.

Przykładowe zakłady

Dane te zostały uzyskane na drodze kilku testów w pilotażowej oczyszczalni ścieków oczyszczającej ścieki z instalacji DNT w Niemczech.

Literatura źródłowa

Biuletyny techniczne FMC Foret [36, FMC-foret 2009], [37, FMC-foret 2009].

10.4.2.2.2 Oczyszczanie wstępne połączone z utlenianiem chemicznym za pomocą ozonu

Informacje zawarte w dokumencie BREF LVOC z 2003 r. [190, COM 2003] przedstawiono poniżej:

W zakładzie niemieckim ścieki z jednostki nitrowania są wstępnie oczyszczane wraz ze strumieniem z instalacji polioliowej (2,5 m³/h) w zakładzie trzystopniowym (patrz poniżej), głównie w celu wyeliminowania wysoce trwałej i toksycznej części ChZT. Ogólna skuteczność eliminacji ChZT wynosi 98 %, a skuteczność eliminacji związków nitroaromatycznych > 99 %. Trzy etapy oczyszczania wstępnego są następujące:

- Etap 1: W jednostce adsorpcji/sedymentacji substancje organiczne są adsorbowane przez osad z biologicznej oczyszczalni ścieków, a osad jest oddzielany przez sedymentację i spalany. Wyeliminowanie ChZT wynosi 22 %.
- Etap 2: Biologiczna obróbka wstępna obejmuje denitryfikację azotynów/azotanów oraz adsorpcję związków nitroaromatycznych, a także dalsze zmniejszenie ChZT o 59 % (eliminacja ChZT 80 %). Szlam jest spalany.
- Etap 3: Na etapie ozonowania nieulegające rozkładowi ChZT (tj. substancje nitroaromatyczne) są przekształcane na ulegające rozkładowi ChZT, aby mogły być dalej przetwarzane w centralnym zakładzie biologicznym. To dalej zmniejsza ChZT tylko o 4 % (eliminacja ChZT 21 % w etapie ozonowania przy użyciu tylko 1,5 kg ozonu/kg redukcji ChZT), ale biodegradacja pozostałego ładunku organicznego jest poprawiona i mierzona jest na 88 % (badanie Zahna-Wellensa).

Opis wspomnianych technik generycznych znajduje się w dokumencie BREF CWW.

10.4.2.2.3 Ekstrakcja

Zamiast utleniania można zastosować techniki odzysku, aby usunąć toksyczne i/lub słabo biodegradowalne związki i w ten sposób zmniejszyć obciążenie organiczne ścieków z procesu nitrowania. Odzyskany materiał organiczny jest zwracany do procesu lub przekazywany do przetwarzania (spalanie). Spośród technik wymienionych w sekcji 10.4.2.3 powszechnie stosuje się ekstrakcję (np. toluenem), której wynikiem jest niemal całkowite usunięcie DNT i ograniczenie emisji nitrokrezoli do < 0,5 kg/t DNT na wylocie z oczyszczania wstępnego.

Podczas ekstrakcji rozpuszczone zanieczyszczenia są przenoszone z fazy ściekowej do rozpuszczalnika organicznego, np. w kolumnach przeciwprądowych lub systemach mieszalników-odstojników. Po oddzieleniu faz większość rozpuszczalnika jest oddzielana i oczyszczana, np. przez destylację, a następnie wraca do ekstrakcji. Pozostałość po destylacji wraz z zanieczyszczeniami jest usuwana lub zawracana do procesu.

Utrata rozpuszczalnika do ścieków jest kontrolowana za pomocą odpowiedniego dalszego uzdatniania (np. odpędzania).

10.4.2.3 Ogólne techniki oczyszczania wstępnego

W tej sekcji przedstawiono techniki oczyszczania wstępnego, które są stosowane, zazwyczaj oddzielnie, na kilku etapach produkcji (produkcja DNT, TDA i MDA). Konkretnie kombinacje dla procesu MDA zostały szerzej omówione w sekcji 10.4.2.4.

W przypadku jednostek fosgenacji MDI i TDI zwykle nie jest konieczne wstępne oczyszczanie ścieków, chociaż wymienione procesy jednostkowe są szeroko stosowane w procesie odzysku i oczyszczania materiału. Jak opisano w sekcji 10.3.2.4, ścieki mogą powstawać w wyniku czynności wykonywanych za sekcją reakcji. Ilość ścieków będzie zależęć głównie od zastosowanych technik ich ponownego wykorzystania i może być bardzo niewielka. Ładunek organiczny będzie składał się głównie z rozpuszczalnika.

10.4.2.3.1 Odpędzanie

Opis tej techniki znajduje się w pkt 17.16.2 dokumentu BREF CWW.

Stripping jest stosowany do usuwania amin, rozpuszczalników i/lub amoniaku w jednostkach TDA i MDA. Stosuje się go również do usuwania pozostałości środka ekstrakcyjnego po ekstrakcji ścieków (jednostki DNT, TDA i MDA). I jest on używany do usuwania rozpuszczalników ze strumieni wody procesowej i ścieków w jednostkach fosgenacji (TDI/MDI).

Amoniak może być oddzielony przez odpędzanie. Składniki słabo wrzące mogą być oddzielone przez destylację i/lub usunięcie z parą wodną i zniszczone przez spalanie. Osiągalne wskaźniki eliminacji wynoszą: aminotoluen > 99 %, TDA > 90 % i COD > 70 %.

W jednym z niemieckich zakładów oczyszczanie wstępne i ponowne wykorzystanie ścieków (poprzez usunięcie amoniaku i nisko wrzących związków organicznych) zmniejszyło ilość ścieków z uwodornienia o 50 % (pozostała ilość ścieków 0,7 m³/t TDA). Oprócz TDA, ścieki zawierały amoniak, aminotoluen i heksahydrotoluiden.

10.4.2.3.2 Parowanie

Opis tej techniki znajduje się w dokumencie BREF CWW.

Kluczowe kroki obejmują zazwyczaj koncentrację zanieczyszczeń w strumieniu wody za pomocą parowania (jedno- lub wieloetapowego). Skoncentrowany zanieczyszczony strumień jest obsługiwany na różne sposoby, w zależności od projektu instalacji, np. poprzez spalanie strumienia lub skierowanie go do innych części procesu, aby zmaksymalizować odzysk produktów nadających się do sprzedaży przed spalaniem.

Technika ta jest stosowana w jednostkach TDA i MDA.

10.4.2.3.3 Destylacja

Opis tej techniki znajduje się w dokumencie BREF CWW.

Destylacja jest stosowana do usuwania związków o niskiej temperaturze wrzenia w jednostkach TDA i MDA.

Przykład i wyniki z dokumentu BREF LVOC z 2003 r: Patrz w sekcji „Odpędzanie” powyżej.

10.4.2.3.4 Ekstrakcja

Opis tej techniki znajduje się w dokumencie BREF CWW.

Ekstrakcję stosuje się do usuwania/odzyskiwania związków organicznych ze ścieków procesowych i ściekowych za pomocą rozpuszczalnika, a następnie, zazwyczaj po rozdzieleniu faz, poprzez usuwanie ścieków w celu usunięcia pozostałego rozpuszczalnika.

Technika ta jest stosowana w zakładach DNT, TDA i MDA.

W instalacjach DNT powszechnie stosuje się ekstrakcję toluenem, co prowadzi do prawie całkowitego usunięcia DNT i zmniejszenia emisji nitrokrezoli do $< 0,5$ kg/t DNT na wylocie oczyszczania wstępnego.

10.4.2.4 Instalacje MDA:

Strumień wodny z jednostki kondensacyjnej procesu MDI przechodzi kilka etapów w celu usunięcia/odzyskiwania MDA, aniliny i metanolu przed skierowaniem go do ostatecznego oczyszczenia ścieków. Opcje techniczne obejmują ekstrakcję (która może być połączona z odparowaniem), usuwanie pary wodnej i destylację.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Odzyskiwanie materiału organicznego do ponownego wykorzystania.
- Redukcja efektów między ośrodkami (zużycie energii, wytwarzanie osadów) przy obróbce końcowej.
- Niższa emisja zanieczyszczeń do wody.

10.4.2.4.1 Odzyskanie MDA

Opis techniczny

MDA jest usuwany najpierw przez ekstrakcję aniliną lub innym odpowiednim rozpuszczalnikiem, a następnie rozpuszczalnik jest usuwany przez odparowanie. Obecny proces ekstrakcji w bezpośrednim kontakcie wymaga, aby solanka była gęstsza niż rozpuszczalnik. Jeśli solanka nie jest wystarczająco gęsta, należy odparować wodę, aby zwiększyć jej gęstość i umożliwić oddzielenie faz po ekstrakcji.

Alternatywnie, pertrakcja z aniliną została zbadana jako technika usuwania/odzyskiwania MDA. Pertrakcja nie wymaga różnicy gęstości i dlatego można pominąć energochłonne parowanie wody. Nie wiadomo jednak, czy ta technika jest stosowana.

Opis tych technik znajduje się w dokumencie BREF CWW.

Literatura źródłowa (w przypadku pertrakcji)

[131, Medevoort1 i wsp. 2012].

10.4.2.4.2 Odzyskiwanie aniliny

Anilina jest odzyskiwana w celu ponownego użycia w procesie z zastosowaniem odpędzania z parą wodną, destylacji lub ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika, np. toluenu.

Opis tej techniki znajduje się w dokumencie BREF CWW.

10.4.2.4.3 Odzyskiwanie metanolu

Metanol jest usuwany z fazy wodnej przez odrywanie lub destylację i ponownie wykorzystywany, np. poprzez zwrot do dostawcy formaldehydu lub, jeśli nie jest to możliwe, stosowany jako paliwo.

Opis tych technik znajduje się w dokumencie BREF CWW.

Korzyści dla środowiska związane z usuwaniem metanolu mogą być niewielkie, jeśli istnieje zapotrzebowanie na związki łatwo ulegające biodegradacji w celu przeprowadzenia końcowego oczyszczania ścieków, szczególnie jeśli do przeprowadzenia procesu denitryfikacji beztlenowej potrzebna jest wysoka zawartość metanolu w ściekach.

10.4.2.5 Techniki zmniejszania obciążenia organicznego z jednostek fosgenacji

Jak opisano w sekcji 10.3.2.4, ścieki mogą powstawać w wyniku czynności wykonywanych za pomocą reakcji. Ilość ścieków będzie zależała głównie od zastosowanych technik ponownego wykorzystania wody i odzysku materiału organicznego i może być bardzo mała. Ładunek organiczny będzie składał się głównie z rozpuszczalnika.

W przypadku jednostek fosgenacji MDI i TDI emisje rozpuszczalników mogą być kontrolowane, np. poprzez usuwanie pary wodnej, ale często nie ma potrzeby wstępnego oczyszczania ścieków.

10.4.3 Techniki zmniejszania zużycia surowców

10.4.3.1 Optymalizacja procesów

- Optymalizacja stosowania i odzysku HCl (patrz sekcja 10.4.1.4.2).
- Optymalizacja wykorzystania i odzyskiwania rozpuszczalników.
- Optymalizacja wykorzystania i odzyskiwania fosgeny.
- Optymalizacja wykorzystania i odzyskiwania katalizatora stałego (do uwodornienia).

10.4.3.2 Zastosowanie fosgenacji z fazy gazowej

Opis

Zarówno TDA jak i fosgen są podgrzewane powyżej 300°C przed zmieszaniem. Reakcja odbywa się w fazie gazowej.

Opis techniczny

Odparowane reaktory są łączone i mieszane w reaktorze. Dysza zaprojektowana specjalnie do tego celu zapewnia właściwe mieszanie. Następnie dodawany jest rozpuszczalnik. Po reakcji rozpuszczalnik, nadmiar fosgeny i HCl są oddzielane w fazie parowej. Po kondensacji, zawiesina TDI jest destylowana w celu usunięcia pozostałego fosgeny i rozpuszczalnika.

Szybkość reakcji jest drastycznie zwiększona: podczas gdy czas przebywania w konwencjonalnym procesie wynosi 50 minut, dla procesu fosgenacji fazy gazowej (GPP) jest to zaledwie 20 sekund. Korzyści obejmują większą selektywność i wyższą wydajność (około 99 %).

Proces ten przynosi znaczne oszczędności rozpuszczalników w porównaniu z fosgenacją cieczą, co prowadzi do oszczędności kosztów operacyjnych ze względu na zmniejszenie zużycia energii niezbędnej do przetworzenia znacznie mniejszej ilości rozpuszczalnika podczas odzyskiwania destylatu. Znacznie krótszy czas przebywania TDA i fosgeny w reaktorze znacznie zmniejsza wymaganą inwentaryzację procesu fosgenowego. Kolejne korzyści to znacznie większa przepustowość reaktora na jednostkę czasu (wydajność przestrzenno-czasowa) oraz możliwość zmniejszenia kluczowych elementów instalacji. Te redukcje wielkości prowadzą do dodatkowych oszczędności kosztów inwestycyjnych.

Technologia fazy gazowej zapewnia również lepszą selektywność reakcji, dzięki czemu powstaje mniej produktów ubocznych.

Bezpieczeństwo procesu jest zwiększone poprzez zmniejszenie zapasów zarówno fosgenu jak i rozpuszczalnika w ramach procesu. Kolejnym zwiększeniem bezpieczeństwa jest możliwość szybkiego uruchamiania i zamykania procesu fazy gazowej. Ponieważ reakcja nie odbywa się pod ciśnieniem, ryzyko wycieku fosgenu jest znacznie zredukowane.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zdaniem operatora, proces GPP ma kilka zalet w porównaniu z podejściem konwencjonalnym:

- zużycie rozpuszczalników jest zmniejszone o 80 %;
- zużycie energii zmniejsza się o 40-60 %;
- zmniejsza się ilość odpadów powstających w wyniku reakcji ubocznych.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Fosgenacja fazy gazowej była stosowana wyłącznie w nowych instalacjach (które mogły zastąpić istniejące instalacje) i nie będzie możliwa w przypadku modyfikacji/większej modernizacji istniejących reaktorów z fazami ciekłymi.

Mimo że patenty zostały opublikowane przez większą liczbę firm, według branży ich stosowanie jest ograniczone ze względu na zastrzeżoną wiedzę operatora istniejących zakładów.

Aspekty ekonomiczne

Według operatora, wymagana inwestycja początkowa jest niższa o 20 % w porównaniu z fosgenacją w fazie ciekłej.

Oszczędności w eksploatacji wynikają z niższego zużycia energii i rozpuszczalników oraz mniejszego tworzenia się produktów ubocznych.

Siły napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

W Chinach działa jedna fabryka na skalę światową, a jedna uruchomiona niedawno w Niemczech (Dormagen), które są opracowywane i prowadzone przez tę samą firmę.

Literatura źródłowa

Zakład TDI Dormagen w Niemczech, komunikat prasowy [33, Bayer 2012], [106, Sonnenschein 2014].

10.4.3.3 Odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie rozpuszczalników

Opis

Rozpuszczalniki organiczne są oddzielane od produktu surowego, oczyszczane i ponownie wykorzystywane, zazwyczaj w tym samym procesie.

Opis techniczny

W procesie fosgenacji, po oddzieleniu fosgeny i HCl, rozpuszczalnik (np. DCB lub MCB) jest oddzielany od produktu surowego, zazwyczaj poprzez destylację. W razie potrzeby można użyć odpędzania w celu usunięcia śladowych ilości fosgeny i/lub HCl. Co więcej, rozpuszczalnik może wymagać suszenia. Następnie rozpuszczalnik jest zwracany do wsadu fosgenacyjnego. Zob. również opis w sekcji 10.4.3.5.

W zakładach TDA, w przypadku gdy uwodornienie odbywa się za pomocą rozpuszczalników, rozpuszczalnik jest odzyskiwany z fazy organicznej po reakcji, zazwyczaj na drodze destylacji, w razie potrzeby oczyszczany (np. przez destylację lub usuwanie nadmiaru substancji) i zwracany do procesu.

Siłły napędowe do wdrożenia

Względy ekonomiczne i prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.

Przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady TDI/MDI w Europie odzyskują rozpuszczalnik do ponownego wykorzystania.

10.4.3.4 Odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie fosgeny**Opis**

Nieprzetworzony fosgen z fosgenacji jest oddzielany od surowego produktu fosgenacji i ponownie wykorzystywany w procesie fosgenacji.

Opis techniczny

Do fosgenacji stosuje się nadmiar fosgeny. Nieprzetworzony fosgen jest odzyskiwany w celu ponownego użycia.

Surowe TDI/MDI jest przesyłane do kolumny rektyfikacyjnej w celu usunięcia pozostałości fosgeny. Odzyskany fosgen jest poddawany recyklingowi do reaktora fosgenacji.

Ponadto fosgen może być odzyskiwany ze strumieni gazów technologicznych (patrz sekcja 10.4.1.4.2).

Dokument referencyjny

[30, US EPA 1994], [32, WorldBank-icf 2007], zakład MDI w Portugalii, [38, PT 2012].

10.4.3.5 Odzyskiwanie HCl z fosgenacji w celu ponownego użycia**Opis**

Produkt uboczny HCl z reakcji fosgenacji jest absorbowany w wodzie i/lub, w razie potrzeby, oczyszczany w celu ponownego wykorzystania.

Opis techniczny

Technika ta polega na absorpcji HCl w wodzie poprzez oczyszczanie procesu z gazów w absorberze przeciwprądowym w celu wytworzenia kwasu solnego, który w zależności od czystości może być wprowadzany na rynek, ponownie wykorzystywany lub dalej przetwarzany.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszenie zużycia chloru.
- Redukcja emisji HCl (do powietrza lub wody).
- Redukcja odpadów z HCl.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Typowe stężenie HCl kwasu solnego wynosi około 30 % wag.

Jeżeli specyfikacje dotyczące ponownego użycia lub wprowadzenia do obrotu nie są spełnione, odzyskany kwas solny jest oczyszczany (zazwyczaj przez destylację lub usunięcie).

Opcje dotyczące ponownego użycia kwasu solnego obejmują następujące elementy:

- Utlenianie do chloru przez elektrolizę. Chlor może być następnie ponownie użyty do produkcji fosgeny.
- Utlenianie do chloru przez proces Deacona.
- Stosować jako wsad w procesie oksychlorowania do produkcji 1,2-dichloroetanu (EDC) (zob. Rozdział 11).
- Kwas solny jest stosowany jako taki w wielu innych procesach.

Na przykład w przypadku elektrolizy zawartość rozpuszczalnika aromatycznego musi być ograniczona do minimum z kilku powodów, w tym w celu zapobiegania powstawaniu toksycznego heksachlorobenzenu.

Efekty między ośrodkami

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Względy ekonomiczne i prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.

Przykładowe zakłady

Większość zakładów TDI i MDI.

Literatura źródłowa

[31, SIX i wsp. 2012].

10.4.4 Techniki zmniejszania zużycia energii

10.4.4.1 Fosgenacja fazy gazowej

Patrz sekcja 10.4.3.2.

10.4.4.2 Instalacje MDI:

Metanol jest zwykle podawany jako zanieczyszczenie wraz z materiałem wsadowym (formaliną).

Metanol może być odzyskiwany za pomocą sekcji neutralizacji (ze strumienia wodnego lub operacji oczyszczania strumienia organicznego). Ten metanol może być stosowany jako paliwo alternatywne do kotła parowego lub pieca na gorący olej lub w utleniaczu termicznym.

10.4.5 Techniki mające na celu zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów

Oprócz technik omówionych w niniejszej sekcji, wszystkie techniki odzysku wymienione w sekcji 10.4.3 będą również zapobiegać powstawaniu odpadów lub je ograniczać.

10.4.5.1 Pozostałości organiczne

Pozostałość po destylacji z oczyszczania TDI może nadal zawierać znaczne ilości TDI.

Smoła może być przetwarzana w celu odzyskania TDA lub TDI przed spalaniem.

10.4.5.1.1 Odzysk TDA z pozostałości oligomerów

Opis

Smoły z destylacji są dodatkowo przetwarzane w celu odzyskania maksymalnej ilości zawartego w nich surowca.

Opis techniczny

Smoła jest hydrolizowana w celu odzyskania części amin. Smoła jest poddawana reakcji z wodą w procesie ciągłym lub półciągłym w temperaturach najlepiej w zakresie 120-250 °C, pod ciśnieniem 1-50 barów i przy optymalnym stosunku masy wody do smoły wynoszącym 1:1-3:1. Reakcja wody z TDI i oligomerami prowadzi do powstawania TDA i dwutlenku węgla. Tylne mieszanie z roztworem produktu jest kluczowe dla zapobiegania zestalaniu się. Reakcja może być wzmocniona przez dodanie katalizatorów żrących lub z solą metaliczną. Dalsze przetwarzanie może być ułatwione przez dodanie rozpuszczalnika. Woda i ewentualnie rozpuszczalnik są oddzielane przez destylację w celu ponownego wykorzystania. TDA jest odzyskiwany na drodze destylacji i może być kierowany do zakładu TDA znajdującego się powyżej w celu dalszego oczyszczania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Większa wydajność, mniejsze zużycie materiałów i mniejsze wytwarzanie odpadów.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Odzyskanie TDA zależy od zawartości TDI i oligomerów TDI w smole.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii na kilku etapach destylacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Według przemysłu, wydajność TDA ze smoły może być niska i dlatego nie uzasadnia wymaganego zużycia energii.

Aspekty ekonomiczne

Korzyści netto zależą od potencjalnych korzyści wynikających ze wskaźnika odzysku materiałów (który zależy od składu smoły) oraz kosztów energii i mogą być bardzo niskie. Według przemysłu, odzysk TDA ze smoły nie jest stosowany w celach handlowych.

Sily napędowe do wdrożenia

Nie podano informacji.

Przykładowe zakłady

Nie podano informacji.

Literatura źródłowa

[111, patent WO 2015189235 A1 2015].

10.4.5.1.2 Odzysk TDI z pozostałości oligomerów

Opis

Zwiększony odzysk TDI przez odparowanie, dalszą destylację i suszenie.

Opis techniczny

Płynne pozostałości z destylacji są dodatkowo przetwarzane w celu odzyskania maksymalnej ilości TDI w nich zawartych, np. za pomocą parownika cienkowarstwowego lub innych urządzeń do destylacji krótkookresowej, a następnie suszarni próżniowej. Pod koniec procesu powstaje polimerowy granulat pozostałości stałych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Większa wydajność, mniejsze zużycie materiałów i mniejsze wytwarzanie odpadów.

Efekty między ośrodkami

Wyższe zużycie energii.

Aspekty ekonomiczne

Korzyści netto zależą od potencjalnych korzyści wynikających z odzysku materiałowego (który zależy od składu pozostałości) oraz kosztów energii i mogą być bardzo niskie.

10.5 Nowo powstające techniki

W ostatnich latach przeprowadzono pewne badania nad produkcją głównych aromatycznych diizocyjanianów TDI i MDI/PMDI w procesach niefosgenowych, aby uniknąć kwestii bezpieczeństwa związanych z wysoce reaktywnym, trującym i korozyjnym charakterem gazu fosgenowego, kwestii środowiskowych i kwestii bezpieczeństwa dotyczących produkcji fosgenu oraz tworzenia się dużych ilości HCl. Do produkcji izocyjanianów i poliwęglanów niearomatycznych i poliwęglanów (z udziałem w rynku wynoszącym 20 % dla poliwęglanów w 2007 r.) z powodzeniem wprowadzono alternatywne sposoby produkcji bezfosgenowej [35, Centi i wsp. 2009].

Opracowano kilka nowych procesów, które nie wykorzystują fosgenu i które często nie są oparte na aminach jako materiałach wyjściowych. Jednak żaden z dotychczas opracowanych procesów nie został skomercjalizowany ze względów technicznych i ekonomicznych. W wielu przypadkach istotnym zagadnieniem jest wydajność i stabilność, a także okres eksploatacji jednorodnych lub niejednorodnych katalizatorów.

Jako substytut fosgenu węglan dimetylu (DMC) jest uważany za prototypowy przykład zielonego odczynnika, ponieważ jest nietoksyczny, może być wytwarzany w stosunkowo czystym procesie (np. katalityczne utleniające karbonylowanie metanolu z tlenem), ulega biodegradacji i reaguje w obecności katalitycznej ilości zasady, co pozwala uniknąć tworzenia niepożądanych soli nieorganicznych jako produktów ubocznych [35, Centi i wsp. 2009].

10.5.1 Proces bezfosgenowy dla MDI

W przypadku bezfosgenowego wytwarzania MDI za najbardziej opłacalny sposób produkcji uznano proces trójstopniowy:

- synteza karbaminianu metylofenylu (MPC) z aniliny i DMC;
- kondensacja MPC z formaldehydem do karbaminianu dimetylo-metylenodifenylu (MDC);
- rozkład termiczny MDC na MDI (z metanolem jako produktem ubocznym).

Ocenia się, że proces ten nadal wiąże się z pewną niepewnością technologiczną, a w jego obecnym stanie nie jest (jeszcze) ekonomicznie wykonalny [34, Vetter 2010].

10.5.2 Proces bezfosgenowy dla TDI

Opis

TDI może być produkowane bezpośrednio z dinitrotoluenu poprzez karbonylowanie fazy ciekłej o-dichlorobenzenem, unikając stosowania fosgenu i problemów z odzyskiwaniem związanych z chlorowodorem. Opracowano jednoetapowe procesy oparte na reakcji między dinitrotoluenem a tlenkiem węgla, ale nie zostały one wprowadzone do obrotu [135, ICIS 2008].

W 2012 r. Enichem ogłosił, że planowana jest instalacja pilotażowa do bezfosgenowej dwuetapowej produkcji TDI z TDA z wykorzystaniem węglanu dimetylu (DMC) w celu katalitycznej produkcji uretanu w 160-170°C (100 % konwersji TDA, 95 % selektywności dla uretanu), a następnie krakowania uretanu w fazie gazowej w 400-450°C [31, SIX i wsp. 2012].

ICI ujawnił proces, w którym organiczne izocyjaniany (np. TDI) były przygotowywane za pomocą odpowiednich karbaminianów o wysokiej wydajności i selektywności poprzez obróbkę aminy (np. TDA) przy użyciu DMC w obecności katalizatora [31, SIX i wsp. 2012].

Patent (US 6,992,214 B2, 31 stycznia 2006 r.) przyznany Dow Global Technologies ujawnia zintegrowany proces produkcji TDI z TDA i DMC. Chemia procesu nie jest nowa, polega na pośredniej produkcji diuretanu toluenu (TDU) na drodze reakcji TDA z DMC w obecności katalizatora cynkowego, po której następuje termiczny rozkład TDU na TDI i metanol.

Szacuje się, że proces ten jest potencjalnie ekonomicznie opłacalny [29, Gelbein 2006].

Poziom ochrony środowiska

Technika ta pozwala na uniknięcie stosowania fosgenu i emisji związanych z obsługą i odzyskiem chlorku wodoru. Zmniejsza emisję związków chlorowanych do powietrza i wody oraz zmniejsza możliwość emisji PCDD/F do powietrza.

Oszczędność kosztów w porównaniu z istniejącymi BAT

Nie wiadomo.

Szansa na uzyskanie statusu BAT w przyszłości

Nie wiadomo.

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Nie wiadomo.

Bibliografia

[31, SIX i wsp. 2012], [135, ICIS 2008], [29, Gelbein 2006].

11 DICHLOREK ETYLENU I MONOMER CHLORKU WINYLU

11.1 Informacje Ogólne

Dichlorek etylenu (EDC) jest stosowany głównie do produkcji monomeru chlorku winylu (VCM), który z kolei jest stosowany prawie wyłącznie do produkcji polichlorku winylu (PCW) i związanych z nim kopolimerów. EDC i VCM są zatem rozpatrywane łącznie w niniejszym rozdziale. W UE samodzielna produkcja EDC stanowi jedynie około 5 % zakładów EDC. Niewielka ilość EDC jest używana do produkcji etylenodiaminy.

Proces produkcji Chlorek etylenu/chlorek winylu jest często zintegrowany z produkcją chloru ze względu na problemy związane z transportem chloru oraz ponieważ łańcuch produkcji Chlorek etylenu/chlorek winylu/PVC stanowi największe ogólne wykorzystanie chloru. EDC jest syntetyzowany albo przez bezpośrednie chlorowanie etylenu albo przez chlorowanie przy użyciu HCl i tlenu (oksychlorowanie). VCM jest następnie produkowany poprzez krakowanie termiczne suchej, czystej elektroerozyjnej płyty EDC.

W 2013 r. zdolności produkcyjne dichlorku etylenu w Europie wynosiły 10,8 mln ton, co stanowi 13 % światowych zdolności produkcyjnych. W przypadku monomeru chlorku winylu zdolność produkcyjna w Europie wynosiła 7,7 mln ton, co stanowi 13 % światowej zdolności produkcyjnej. W Europie istnieją 23 zakłady produkcyjne monomeru chlorku winylu (VCM). Europejska produkcja EDC i VCM została podsumowana w tabeli 11.1 poniżej.

Tabela 11.1: Europejscy producenci dwuchlorku etylenu i monomeru chlorku winylu

Kraj	Miej	Operator	Możliwości (1)
Belgia	Tessenderlo	Ineos ChlorVinyls	550
Belgia	Zandvliet	Solvin (brak VCM)	390 (2)
Belgia	Jemeppe-sur-Sambre	SolVin	500
Czechy.	Neratovice	Spolana	143
Francja	Jarrie	KEM ONE	0 (3)
Francja	Lavera	KEM ONE	525
Francja	Fos sur mer	KEM ONE	375
Francja	Tavaux	SolVin	300
Niemcy	Stade	Dow (bez VCM)	260 (2)
Niemcy	Schkopau	Dow	330
Niemcy	Wilhelmshaven	Ineos ChlorVinyls	400
Niemcy	Rheinberg	SolVin	320
Niemcy	Marl	VESTOLIT	400
Niemcy	Gendorf	Vinnolit	300
Niemcy	Knapsack (Hurth)	Vinnolit	365
Grecja	Tesalonica	Eko	0 (3)
Węgry	Kazincbarcika	Borsodchem	350
Holandia	Botlek	Shin-Etsu	620
Norwegia	Rafnes	Ineos ChlorVinyls	520
Polska	Włocławek	Anwil	300
Rumunia	Ramnicu Valcea	Oltchim	170
Słowacja	Novaky	Novacke	90 (4)
Hiszpania	Vila-Seca	Ercros	200
Hiszpania	Martorell	SolVin	300
Szwecja	Stenungsund	Ineos ChlorVinyls	150
Wielka Brytania	Runcorn	Ineos Vinyls (bez VCM)	435 (2)

(1) O ile nie wskazano inaczej, zdolność produkcyjna odnosi się do VCM.
(2) Zdolność produkcyjna EDC.
(3) Zamknięte.
(4) Częściowo przez proces acetylenowy.

Większość europejskich producentów Chlorek etylenu/chlorek winylu jest członkami Europejskiej Rady Producentów Winiłowych (ECVM). Głównymi licencjodawcami dla tych procesów są: OxyVinyls, Ineos, ICI, Solvay, KEM ONE, PPG, Mitsui i Tosoh. Ineos jest wiodącym dostawcą (dawniej EVC i ICI) z ponad 125 licencjonowanymi zakładami na świecie, produkującymi ponad 21 mln ton, z dodatkowymi 3 mln ton mocy produkcyjnych na etapie projektowania lub w budowie. Thyssen-Krupp (Uhde)/Vinnolit oferuje również proces Chlorek etylenu/chlorek winylu/PVC [16, Uhde.ThyssenKrupp 2011], Aker Solutions (obecnie część Jacobs) oferuje technologie Oxyvinyls Chlorek etylenu/chlorek winylu oraz Arkema (obecnie KEM ONE) PVC.

Zakłady obróbki elektroerozyjnej/VCM mają na ogół dużą wydajność i są w dużym stopniu zautomatyzowane. Całkowite koszty produkcji Chlorek etylenu/chlorek winylu różnią się w zależności od kosztów etylenu i chloru, a zatem są częściowo oddzielone od cyklu koniunkturalnego w branży petrochemicznej. Jednakże EDC, VCM i PVC są produktami towarowymi na bardzo konkurencyjnym rynku. Z perspektywy globalnej moce produkcyjne wzrosły w ostatnich latach, głównie na Bliskim Wschodzie i w Chinach [101, Khoo 2013].

Kluczowe kwestie środowiskowe

Główne emisje środowiskowe z procesów EDC i VCM mają miejsce do powietrza. Są one generowane w bezpośrednich reakcjach chlorowania i oksychlorowania, etapach oczyszczania i piecach do krakowania EDC.

Te gazy odlotowe są niepokojące, ponieważ zawierają związki chlorowcowane (w tym dioksyny (PCDD/F)), HCl i, w niektórych przypadkach, Cl₂. Występują również emisje do powietrza pochodzące ze składowania oraz ulotne uwalnianie lotnych związków organicznych i chlorowcowanych. Zazwyczaj istnieje wspólna jednostka oczyszczania powietrza na końcu procesu w celu ograniczenia emisji.

Ścieki wodne powstające w różnych jednostkach technologicznych są zazwyczaj wstępnie oczyszczane w zakładzie Chlorek etylenu/chlorek winylu, przed ich odprowadzeniem do wspólnego biologicznego oczyszczania. Strumień ten zawiera zwykle chlorowane węglowodory, takie jak EDC, VCM oraz, w przypadku wielu instalacji EDC, zawiesiny ciał stałych ze związkami miedzi i PCDD/F. Koks, katalizator i szlam są generowane jako odpady stałe. Inne strumienie cieczy powstające w procesie rzadko mają wartość handlową i dlatego są zwykle spalane.

11.2 Stosowane procesy i techniki

11.2.1 Opcje procesu

Głównymi opcjami produkcji EDC są:

- bezpośrednie chlorowanie etylenu w fazie ciekłej;
- oksychlorowanie etylenu w fazie gazowej.

W praktyce obie te opcje są powszechnie stosowane w tandemie, jako część zintegrowanego, zrównoważonego procesu, i zostały szczegółowo opisane w kolejnych częściach niniejszego rozdziału. Główne wybory w ramach tych procesów dotyczą tego, czy należy je przeprowadzić:

- bezpośrednie chlorowanie jako proces w niskiej lub wysokiej temperaturze;
- oksychlorowanie powietrzem lub tlenem i wykorzystanie reaktora fluidalnego lub stacjonarnego.

Głównymi opcjami produkcji VCM są:

- kraking termiczny EDC;
- kraking katalityczny EDC.

I.

Najczęściej stosowanym procesem jest kraking termiczny i jest to jedyny proces szczegółowo opisany w niniejszym rozdziale. Krakowanie katalityczne EDC nie jest obecnie stosowane w Europie. Krótki opis i ocena znajdują się w sekcji 11.4.1.2.3.

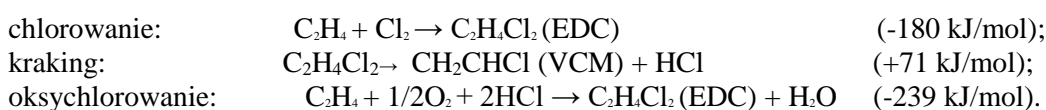
Proces, który był wcześniej stosowany w Europie, to chlorowanie acetyleny. Jest to proces energochłonny z możliwością emisji rtęci w wyniku jej wykorzystania jako katalizatora. Jest on nadal wykorzystywany w chińskich zakładach z uwagi na dostępność taniego węgla.

Istnieją inne sposoby przetwarzania, które mogą przynieść pewne korzyści w porównaniu z powyższymi, ale żaden z nich nie jest obecnie stosowany na dużą skalę ze względu na swoje wady: np. bezpośrednie chlorowanie etanu, chlorohydryna/oksyranowe produkty uboczne; laserowe krakowanie EDC; chlorowanie etylenu; chlorowanie gazów powstałych w wyniku krakowania; lub jednoetapowa produkcja VCM z etylenu. Najbardziej obiecujący rozwój, bezpośrednie utlenianie HCl w celu odzyskania chloru w celu zrównoważenia procesu Chlorek etylenu/chlorek winylu bez użycia oksychlorowania, opisany jest w sekcji 11.5 dotyczącej nowych technik.

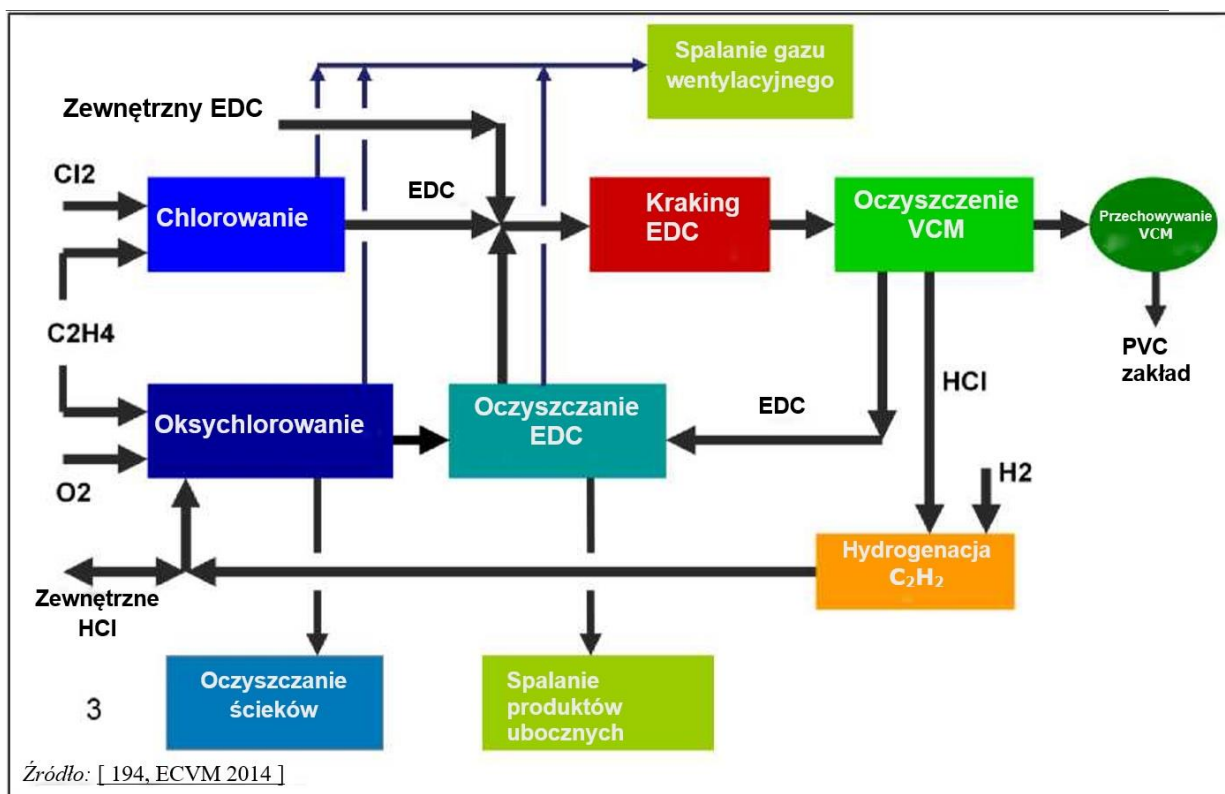
11.2.2 Kluczowe etapy procesu

W procesie opartym na etylenie EDC jest syntezowany poprzez chlorowanie etylenu (znane jako bezpośrednie chlorowanie (DC)) oraz poprzez chlorowanie etylenu HCl i O₂ (znane jako oksychlorowanie (OC)). Po oczyszczeniu EDC, w wyniku krakingu termicznego suchego, czystego EDC powstaje VCM i HCl. Powstały w procesie krakingu HCl jest poddawany recyklingowi do instalacji oksychloracji. Gdy cały HCl wygenerowany w procesie krakingu EDC jest ponownie wykorzystywany w ten sposób, a nie jest importowany ani eksportowany EDC ani HCl, wówczas zakład Chlorek etylenu/chlorek winylu nazywa się „jednostką zrównoważoną”.

Okolo 90 % zakładów na świecie działa w ten sposób. Reakcje te przedstawione są za pomocą poniższych wzorów chemicznych:



Zakład produkcyjny Chlorek etylenu/chlorek winylu składa się z kilku etapów. Rycina 11.1 to schemat blokowy jednego z kilku możliwych układów (proces zrównoważony) przedstawiający główne etapy i emisje (gazów odlotowych i ścieków).



11.2.2.1 Chlorowanie bezpośrednie

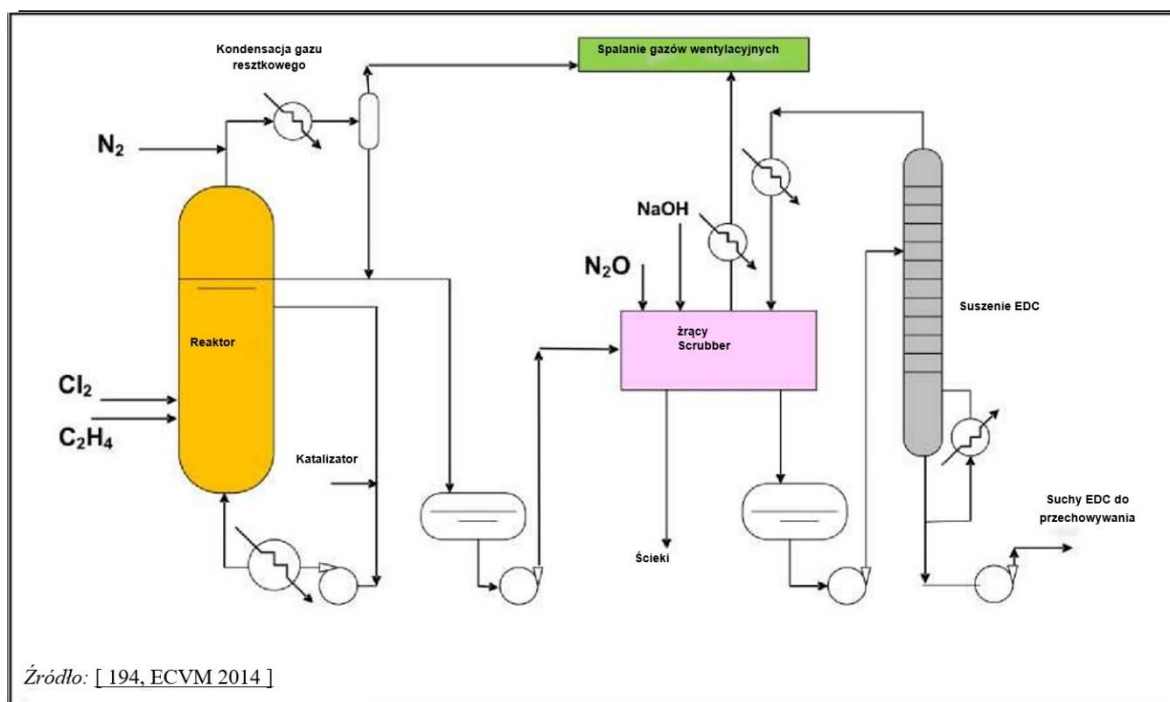
W procesie bezpośredniego chlorowania, EDC jest syntezowany w wyniku egzotermicznej reakcji etylenu i chloru, zazwyczaj w fazie ciekłej, przy użyciu produktu EDC jako medium reakcji. Wymagany jest suchy, sprężony chlor, który może pochodzić z gazów odlotowych z komór (zawierających O_2 , H_2 , N_2 i CO_2) z instalacji chloro-alkalicznej lub może być odparowany z ciekłego chloru (zob. dokument referencyjny CAK BREF). Oczyszczony płynny chlor może być stosowany w celu uniknięcia powstawania bromowanych produktów ubocznych z zanieczyszczeń, które mogą być obecne w gazie odlotowym z komór. Temperatury robocze wynoszą zazwyczaj $35\text{-}120^\circ\text{C}$, a ciśnienie waha się od atmosferycznego do 5 barów. Reakcja może przebiegać z niewielkim nadmiarem etylenu lub chloru, w zależności od wariantu procesu bezpośredniej reakcji chlorowania. Reakcja jest katalizowana przez chlorki metali, zwykle chlorek żelazowy, ale można również stosować chlorki glinu, miedzi i antymonu. Stężenie katalizatora w reaktorze może się wahać w szerokim zakresie (od około 0,01 % wag. do 0,5 % wag.).

W niektórych procesach wykorzystuje się w reaktorze żelazne elementy wypełniające w celu poprawy przepływu masy i ciepła lub używa się żelaza jako materiału konstrukcyjnego. Urządzenie to generuje wystarczającą ilość FeCl_3 *in situ* do katalizowania reakcji.

Produkt reakcji składa się z ponad 99 % EDC i mniej niż 1 % innych chlorowanych węglowodorów (głównie 1,1,2-trichloroetan i chlorek etylu). Inhibitor tlenu może być dodany w celu zmniejszenia tworzenia się chlorowanych produktów ubocznych (zwłaszcza 1,1,2-trichloroetanu) w wyniku reakcji substytucji. Obecnie stosowane są dwa warianty bezpośredniej reakcji chlorowania:

- niskotemperaturowe chlorowanie (LTC);
- wysokotemperaturowe chlorowanie (HTC).

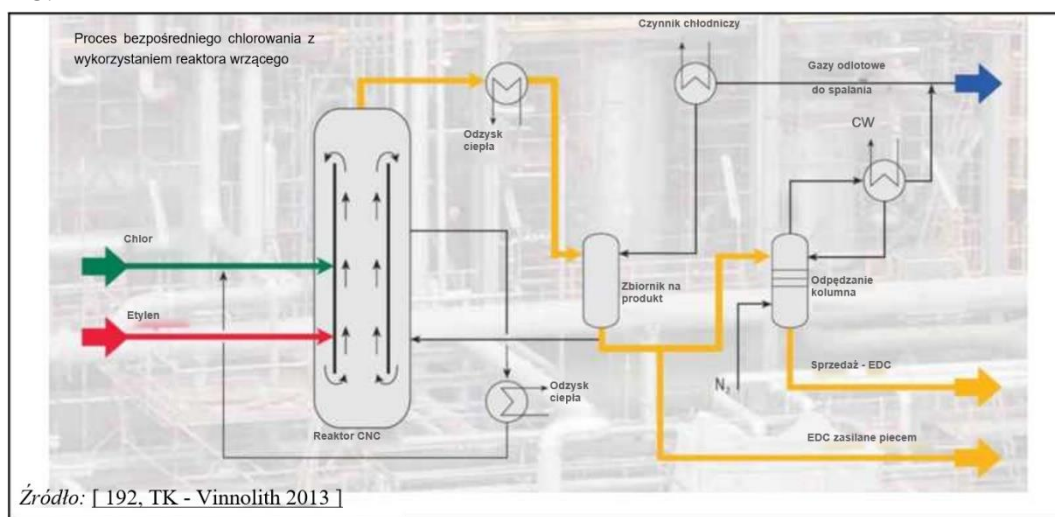
Procesy te charakteryzują się raczej konstrukcją niż stosowanymi zakresami temperatur, które się pokrywają. W UE około połowa elektrowni pracuje w oparciu o niskotemperaturową konstrukcję prądu stałego, a pozostała część w oparciu o konstrukcję wysokotemperaturową.



Rycina 11.2: Schemat blokowy procesu bezpośredniego chlorowania w niskiej temperaturze

W procesie LTC etylen i chlor reagują w 1,2-dichloroetan jako rozpuszczalniku w temperaturach poniżej temperatury wrzenia 1,2-dichloroetanu (przy około 20-70°C). Ciepło reakcji jest przenoszone przez zewnętrzne chłodzenie za pomocą wymienników ciepła wewnątrz reaktora lub przez cyrkulację przez zewnętrzne wymienniki ciepła.

Ciekły EDC opuszczający reaktor musi być zasadniczo przemity w celu wyeliminowania katalizatora, co prowadzi do mokrego EDC (który wymaga suszenia i destylacji przed krakowaniem) oraz do ciekłego wycieku (który wymaga oczyszczenia). Ścieżka ta wytwarza nieco mniej produktu ubocznego niż chlorowanie w wysokiej temperaturze i pozwala na zastosowanie materiałów budowlanych niższej klasy, ale ma większe zapotrzebowanie na energię ze względu na destylację EDC.



Rycina 11.3: Schemat blokowy procesu bezpośredniego chlorowania w wysokiej temperaturze

W procesie HTC, reakcja chlorowania przeprowadzana jest w temperaturze pomiędzy 50 °C a 200 °C, w większości przypadków w temperaturze około 100 °C. Gazowy chlor i etylen są dokładnie mieszane i podawane do wieży reakcyjnej, która jest również dostarczana z suchym EDC z sekcji oksychlorowanej lub recyklowanej EDC z sekcji VCM.

Reakcja odbywa się w fazie ciekłej. Ciepło reakcji jest wykorzystywane do destylacji EDC. Końcówki światła są odciągane z części górnej, a nieprzereagowany etylen jest kondensowany i poddawany recyklingowi. Katalizator pozostaje w reaktorze.

W następnej sekcji kondensacji, EDC jest oddzielany i może być obrabiany za pomocą EDC od krakowania EDC. Pozostały gaz wentylacyjny jest wysyłany do oczyszczania. Dla optymalnego odzysku ciepła, wymiana krzyżowa może być użyta do odparowania chloru z wsadu. Ze względu na stosunkowo niskie temperatury i warunki bezwodne, można stosować urządzenia ze stali węglowej.

Ponieważ EDC opuszcza sekcję reakcyjną w postaci pary, może być możliwe wysłanie go, po skropleniu, bezpośrednio do urządzenia do krakowania EDC, eliminując tym samym potrzebę mycia. Energia może być również odzyskiwana ze strumienia gorących oparów. Dzięki zaawansowanej konstrukcji reaktora i gruntownej konwersji mieszanek, można uzyskać wydajność porównywalną z procesem LTC przy znacznie niższym zużyciu energii w zintegrowanym procesie Chlorek etylenu/chlorek winylu.

[99, Dreher i wsp. 2011].

11.2.2.2 Oksychlorowanie

W porównaniu z chlorowaniem bezpośrednim, proces oksychlorowania ma wyższe koszty inwestycyjne i wytwarza mniej czystego EDC, ale zapewnia pochłaniacz HCl, który realizuje zrównoważony proces.

W procesie oksychlorowania, EDC i woda powstają w wyniku reakcji fazy gazowej HCl, etylenu i tlenu na katalizatorze miedź-sól (zwykle na nośniku aluminiowym) w temperaturze 220-300°C i zwykle 0,4-0,6 MPa. Oksychlorowanie etylenu w fazie ciekłej jest obecnie uznawane za przestarzałe. Technologia reaktora może być stałym lub płynnym złożem katalizatora. Reaktory ze złożem fluidalnym mają szersze zastosowanie. Obie opcje zostały opisane bardziej szczegółowo w sekcji 11.2.2.

Wsad HCl jest poddawany recyklingowi z instalacji do krakowania EDC i z oczyszczania VCM, ale można również wykorzystać zewnętrzne źródła gazowego, suchego HCl o odpowiedniej czystości. Źródłem tlenu może być otaczające powietrze lub tlen, lub mieszanina obu tych substancji (informacje na temat wpływu technicznego i różnic w efektywności środowiskowej znajdują się w sekcji 11.4.1.1.2). Zarówno etylen jak i tlen/powietrze są podawane w nadmiarze stechiometrycznym, aby zapewnić całkowitą przemianę HCl.

Reakcja jest wysoce egzotermiczna, a kontrola temperatury poprzez chłodzenie powierzchniowe jest ważna, aby zminimalizować powstawanie niepożądanych produktów ubocznych. Ciepło reakcji jest odzyskiwane w celu wytworzenia pary.

Ta reakcja ma mniejszą selektywność niż bezpośrednie chlorowanie. Przekształcenia 98-99 % osiągnąć są w czasie styku od ok. 0,5 do 40 sekund z selektywnością do EDC wynoszącą 93-98%.

Produkty reakcji są oddzielane od przepływu gazu obojętnego poprzez chłodzenie/gaszenie i kondensację przy zmniejszających się poziomach temperatury. Dalsza separacja pozostałości EDC z mieszaniny gazów obojętnych może być odpowiednia z zastosowaniem adsorpcji lub absorpcji, a przechwycony EDC można odzyskać poprzez usunięcie izolacji.

Po tłumieniu i kondensacji, woda i EDC (z innymi organicznymi chlorowanymi węglowodorami) dzielą się naturalnie na dwie fazy, ponieważ EDC i większość innych chlorowanych węglowodorów ma niską rozpuszczalność w wodzie. Typowymi wyjątkami są chloral i chloroetanol, które gromadzą się w fazie wodnej. Fazy organiczna i kwaśna wodna wymagają przemywania rozcieńczonym NaOH w celu usunięcia pozostałości chloralu i chloroetanolu.

Etap oksychlorowania generuje szereg strumieni odpadów:

- zanieczyszczenia (np. tri- i tetrachlorometan oraz 1,1,2-trichloroetan) usunięte z surowego produktu oksychlorownika w sekcji destylacji EDC;
- odpowietrznik procesowy, który wymaga obróbki przed uwolnieniem do atmosfery;
- wodny strumień ścieków z tłumienia na wylocie reaktora zawierający rozpuszczone chlorowane związki organiczne, a w przypadku reaktorów fluidalnych miedź (rozpuszczona i w postaci zawiesiny) z porywanych drobnych cząstek katalizatora;
- wodny strumień ścieków z kondensacji na wylocie reaktora i separacji faz, zawierający również niewielkie ilości rozpuszczonych chlorowanych związków organicznych;
- zużyty katalizator na zasadzie okresowej (tylko reaktory stacjonarne);
- oksychlorowanie prowadzi do powstawania dioksyn (PCDD/F) (głównie hepta- i okta-PCDF), które częściowo adsorbują się do katalizatora, a częściowo kończą się na ciężkich końcach oczyszczania EDC.

11.2.2.3 Oczyszczanie EDC

Produkt EDC może powstać w wyniku bezpośredniego chlorowania („suchy surowy”), oksychlorowania („mokry surowy”), recyklingu nieprzereagowanych EDC z produkcji VCM lub ze źródeł zewnętrznych. Cały EDC musi być oczyszczony, ponieważ krakowanie EDC może być podatne na zahamowanie i zanieczyszczenie śladowymi ilościami zanieczyszczeń.

Oczyszczanie może wiązać się z następującymi kwestiami:

- Mycie wodą i żrące w celu usunięcia śladów HCl, chloru, porwanego katalizatora i niektórych rozpuszczalnych w wodzie substancji organicznych (np. chloralu, 2-chloroetanolu). Jest to często zintegrowane z bezpośrednim chlorowaniem, zwłaszcza jeśli stosuje się chlorowanie niskotemperaturowe.
- Suszenie azeotropowe / lekka destylacja końcowa w jednej lub dwóch kolumnach w celu usunięcia wody i chlorowanych organicznych produktów ubocznych o temperaturze wrzenia niższej niż EDC (np. trichlorometan, chlorek etylu, tetrachlorometan, chlorobutadien). Niektóre EDC gubią się z końcówkami światła z powodu obecności azeotropów.
- Destylacja końcowa ciężka, mająca na celu usunięcie chlorowanych organicznych produktów ubocznych i smoły o temperaturze wrzenia wyższej niż EDC (przede wszystkim wysokochlorowanych chlorowęglowodorów, takich jak tetrachloroetan, trichloroetylen, 1,1,2-trichloroetan, chlorowane butany i inne stosunkowo wysoko wrzące ciecze). Te ciężkie strumienie końcowe mogą być również destylowane w celu odzyskania wysoko wrzących rozpuszczalników chlorowanych. Czysty, suchy EDC jest pobierany nad głową z kolumny destylacyjnej. Niektóre EDC zostaną oczyszczone ze smoły, aby zapewnić ich mobilność.
- Dalsze przetwarzanie frakcji końcowych lekkich i frakcji końcowych ciężkich (poprzez destylację lub etapy reakcji) w celu odzyskania większej ilości EDC, usunięcia wody z frakcji końcowych lekkich lub oddzielenia frakcji przydatnych jako wsad do innych procesów chlorowania.
- Reakcja chlorowania w celu przekształcenia w masę tych lekkich produktów, które trudno byłoby oddzielić od EDC za pomocą destylacji. Chloro-1,3-butadien (chloropren) może tworzyć smoliste produkty polimeryzacji, które po oddzieleniu od 1,2-dichloroetanu zatykają urządzenie wraz z innymi produktami lekkimi. W niektórych zakładach substancja ta jest prawie całkowicie chlorowana (w oddzielnym reaktorze chlorowania do recyrkulacji EDC lub w głównym reaktorze DC).

11.2.2.4 Krakowanie EDC

W dużych piecach kabinowych EDC jest przekształcana w VCM. W UE nie stosuje się katalizatora, ale można stosować inicjatory. Odwodornienie EDC w celu utworzenia VCM i HCl odbywa się w fazie gazowej w temperaturze około 500 °C, przy średnim czasie przebywania wynoszącym około 10- 20 sekund i ciśnieniach 1-4 MPa, przy współczynniku konwersji 50-65 % na przepustowość. Przy tych współczynnikach przeliczeniowych uzyskuje się wydajność chlorku winylu na poziomie 95-99 %.

Po reakcji krakingu następuje tłumienie strumienia gazu procesowego. Szybkie chłodzenie gazów powstałych w wyniku pirolizy ma duże znaczenie dla ograniczenia powstawania smoły i ciężkich produktów ubocznych w fazie gazowej. Jako medium do tłumienia często stosowany jest kondensat EDC z recyklingu na zimno. Tłumienie może być poprzedzone chłodzeniem pośrednim. Ciepło jest odzyskiwane w celu ponownego wykorzystania, np. na dalszych etapach destylacji.

Koks i smoła, które powstają w kotłach EDC oraz w fazie gazowej i na wewnętrznej powierzchni reaktora krakingu, wpływają na efektywność procesu jako:

- nagromadzenie się w reaktorze zarówno zmniejsza przepływ ciepła z pieca, jak i zwiększa spadek ciśnienia (dlatego koks musi być okresowo usuwany przez odkoksowanie, patrz sekcja 11.2.3, w celu usunięcia go jako odpadu niebezpiecznego); oraz
- koks porwany musi być usuwany za płynną EDC i VCM.

Czystość wsadu musi być większa niż 99,5 % wag., aby ograniczyć powstawanie koksu i zanieczyszczenie reaktora pirolizy. Zasilanie EDC musi być również suche, aby zapobiec korozji urządzeń przez chlorowodór. Zawartość inhibitorów (takich jak propan i etan) powinna być zminimalizowana. Inicjatory i promotorzy mogą być obecni we wsadzie lub dodawani w celu poprawy warunków reakcji.

Większość producentów chlorku winylu opracowało własną technologię pieców, która zapewnia optymalną wydajność i niską częstotliwość wyłączania dla odkoksowania rur. Większość zakładów w UE wykorzystuje jako paliwo gaz ziemny, choć kilka z nich uzupełnia go gazem opałowym bogatym w wodór, wykorzystującym wodór z zakładowych instalacji chloro-alkalicznych. Gazy spalinowe są uwalniane bezpośrednio do atmosfery. To, co odróżnia jednostkę do krakingu EDC od dużych instalacji spalania (LCP), to fakt, że piec do krakowania EDC jest eksploatowany w celu zapewnienia optymalnej temperatury/grzania dla reakcji krakingu. Zgodnie z wynikami zbierania danych, nominalna pojemność cieplna pieca do krakowania EDC mieści się zazwyczaj w zakresie 10-20 MW. Niektóre instalacje wymagają kilku pieców (w większości dwóch lub trzech).

11.2.2.5 Oczyszczanie VCM

W dolnej części instalacji destylacyjnej najpierw oddzielany jest HCl, następnie VCM, a następnie EDC.

HCl (wraz z nisko wrzącymi produktami ubocznymi) jest poddawany recyklingowi do procesu oksychlorowania (po opcjonalnym etapie uwodornienia w celu usunięcia wszelkich śladów acetyleny) lub wprowadzany do obrotu. Drugi ciąg destylacyjny oddziela VCM. Ślady HCl obecne w VCM są neutralizowane za pomocą NaOH lub oddzielane poprzez destylację lub adsorpcję. Dno kolumn z chlorkiem winylu jest oczyszczane w dwóch kolejnych etapach destylacji. Najpierw usuwa się nisko wrzące zanieczyszczenia w kolumnie frakcji końcowych lekkich, a następnie oddziela się EDC od frakcji końcowych ciężkich w ostatniej wieży. EDC po oczyszczeniu jest poddawany recyklingowi do krakera VCM.

Płynny produkt VCM jest przekazywany do przechowywania po opcjonalnej czynności usunięcia ostatnich śladów HCl. W tej sekcji nie są generowane żadne emisje gazowe, a jedynie niewielkie ilości odpadów (np. zużyty katalizator uwodornienia i zużyty środek alkaliczny do neutralizacji VCM).

11.2.2.6 Spalanie pozostałości

Wiele zakładów posiada zintegrowaną spalarnię do usuwania płynnych pozostałości organicznych (głównie z jednostki oczyszczania EDC), które nie mogą być wprowadzone do obrotu, oraz do odzyskiwania zawartości chloru jako HCl, który może być ponownie wykorzystany w procesie oksychlorowania. Temperatura spalania musi być wystarczająco wysoka, aby zapewnić całkowite zniszczenie związków chlorowanych (w tym zanieczyszczeń takich jak PCDD/F, które mogą być obecne w ciężkich końcówkach procesu oksychlorowania). Spalarnia może również służyć jako spalarnia cieczy/gazu do przetwarzania połączonych strumieni gazów odlotowych w procesie Chlorek etylenu/chlorek winylu. Spalanie jest opisane jako kandydat do BAT w pkt 11.4.3.5.

Alternatywnie, istnieją układy katalityczne do utleniania płynnych pozostałości w łagodniejszych warunkach. W odpowiednich warunkach powstający strumień produktów gazowych (zawierających CO₂, HCl i wodę) może być kierowany bezpośrednio do oksychlorowania fluidalnego. Jednak w większości przypadków HCl jest odzyskiwany z gazów odlotowych przez płuczki wodne (absorbery) przed dalszym przetwarzaniem gazów odlotowych.

11.2.2.7 Systemy pomocnicze

Systemy redukcji emisji, takie jak utleniacze, spalarnie, skrubery i odpędzaczkę, są kluczowymi atutami wykorzystywanymi do redukcji wpływu procesu na środowisko.

Instalacje Chlorek etylenu/chlorek winylu kierują strumienie gazów odlotowych do łącznej obróbki na końcach procesu, która może być dzielona z innymi instalacjami (zazwyczaj instalacjami do produkcji PCW).

Odpędzaczkę są potrzebne do wstępnego oczyszczania ścieków w celu usunięcia lotnych związków chlorowanych. Ścieki z procesu oksychlorowania fluidalnego są oczyszczane w celu usunięcia zawiesiny. Po oczyszczeniu wstępnym ścieki są kierowane do (wspólnej) obróbki biologicznej.

Żaden zakład w UE nie posiada własnego systemu regeneracji katalizatora utleniania.

Przechowywanie EDC odbywa się zazwyczaj w atmosferycznych zbiornikach magazynowych z wykorzystaniem koców z azotem. VCM może być przechowywany pod niskim ciśnieniem (tzn. niedochłodzony) lub pod ciśnieniem. Wentylatory są kierowane do oczyszczania przed zwolnieniem. Gazy wentylacyjne w zbiornikach są w niektórych przypadkach częściowo odzyskiwane przez kondensację (woda chłodzona), a gazy niekondensujące są utleniane lub spalane.

11.2.3 Inne niż normalne warunki eksploatacji

Operacje OTNOC obejmują zdarzenia planowane i nieprzewidziane. Mogą one powodować wyższe lub niższe emisje i wpływać na jeden lub więcej czynników środowiskowych. Emisje do środowiska będą zależą od istniejących systemów zapobiegających wzrostowi emisji (np. systemów nadmiarowych lub rezerwowych dla kluczowych urządzeń redukujących emisje) oraz zapobiegających nieprzewidzianym zdarzeniom (patrz Sekcja 2.4.11).

11.2.3.1 Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji

Poniższe operacje odbiegają od stabilnych i normalnych warunków pracy:

- jednostka lub systemy obróbki z dzieloną wentylacją (np. utleniacze i spalarnie) są wyłączone z eksploatacji;
- koniec żywotności katalizatora / utrata fluidyzacji;
- odkoksowanie pieca;
- czyszczenie filtra koksu;
- nieszczelność spowodowana korozją: w instalacji Chlorek etylenu/chlorek winylu znajduje się kilka ważnych elementów wyposażenia (np. reaktor, kolumny i rury), które działają w warunkach połączenia wilgotności i wysokiej kwasowości;
- przeciek do próżni w oczyszczalni;
- zanieczyszczenie sprzętu;

Proces usuwania jest opisany bardziej szczegółowo w dolnym rozdziale dotyczącym olefin (pkt 3.2.3.1, z omówieniem powiązanych kandydatów na BAT w pkt 3.4.1.6). Jednakże, w przeciwieństwie do jednostek do krakingu LO, głównie w celu uniknięcia potencjalnej emisji związków chlorowanych, gaz odlotowy z procesu odkoksowania nie jest kierowany do pieca w celu dalszej obróbki. Okresowe odkoksowanie w piecu jest nadal zwykle realizowane termicznie poprzez kontrolowane utlenianie powietrzem/ parą. Alternatywnie lub dodatkowo stosuje się pigging i piaskowanie z wykorzystaniem cząstek nieściernych.

Kulkowanie i odkoksowanie katalityczne to dwie nowsze, alternatywne metody mające na celu skrócenie czasu realizacji i zmniejszenie naprężeń termicznych w piecach do krakowania [18, Cowfer i wsp. 2006]. Według przedstawicieli przemysłu, techniki te nie są stosowane w Europie.

Zazwyczaj gaz odlotowy z procesu odkoksowania jest oczyszczany w celu usunięcia pyłu przed jego uwolnieniem do atmosfery.

Ze względu na niższe temperatury reakcji, częstotliwość odkoksowania jest niższa niż w przypadku niższych olefin; osiągane są częstotliwości tak niskie jak raz na rok lub nawet dwa lata.

11.2.3.2 Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji

Poniższe operacje odbiegają od standardowych procedur operacyjnych w zakładach Chlorek etylenu/chlorek winylu:

- Rutynowy rozruch: ten stan pracy może trwać od kilku godzin do kilku dni. Instalacja może być w trybie rozruchu od 1 do 20 dni w roku.
- Wyłączenie w celu konserwacji: płukanie urządzeń, większe obciążenie WWT, potencjalna emisja do kolektora wody powierzchniowej (wody deszczowej). Zakłady mogą być w tym trybie od 1 do 30 dni w roku.
- Nieaktywny. Nieplanowane częściowe zatrzymanie.
- Wadliwe działanie/krótki czas działania wody chłodzącej i/lub wody chłodzącej i/lub innych mediów.
- Niski wskaźnik zakładu z powodu siły wyższej. (Są to problemy z konsumpcją produktu końcowego lub dostawą surowców)

11.2.4 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska

Poniższe systemy wykonują operacje, które są ważne dla ochrony środowiska (dla wielu projektów procesów) i powinny mieć możliwie najdłuższy czas sprawności:

- zespolone urządzenie do oczyszczania gazów wentylacyjnych;
- gazowa płuczka awaryjna HCl;
- oczyszczalnia wstępna ścieków: odpędzacz ścieków, usuwanie ciał stałych;
- spalarnia płynnych pozostałości.

W przypadku oczyszczania gazów odlotowych i strumieni ścieków, które nie mogą być składowane do późniejszego oczyszczania, przepisy dotyczące wyłączania urządzeń służących do redukcji emisji są ważne dla utrzymania kontroli emisji. Zazwyczaj obejmują one nadmiarowość sprzętu (np. urządzeń do usuwania odpadów) lub kierowanie strumieni odpadów do innych odpowiednich obiektów, które są dostępne w zakładzie Chlorek etylenu/chlorek winylu (np. prowadzenie ciekłej spalarni jako zamiennika utleniacza termicznego) lub w zakładzie chemicznym (rozdrabnianie/używanie urządzeń do redukcji emisji z innych procesów).

11.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Zakład produkcyjny Chlorek etylenu/chlorek winylu składa się z kilku etapów (patrz Rycina 11.1). Główne emisje do powietrza w normalnych warunkach eksploatacji są powodowane przez spalanie stosowane do ogrzewania pieców do krakowania EDC (zob. sekcja 11.3.1.1) oraz przez etap oksychlorowania i spalanie cieczy chlorowanych (zob. sekcja 11.3.1.3). Główne emisje do wody są powodowane przez stopień odchlorowania (patrz sekcja 11.3.2).

11.3.1 Emisje do powietrza

11.3.1.1 Emisje z pieców do krakowania

Niniejszy rozdział odnosi się do emisji ze strony spalania urządzenia do krakowania elektroerozyjnego. Gazy spalinowe powstają w wyniku spalania gazu ziemnego (lub gazu opałowego, który może zawierać pewną ilość wodoru). Emisje z pieca do krakowania EDC nie zawierają związków chlorowanych. Głównymi emisjami są NO_x i CO. Emisje SO_2 mają znaczenie jedynie w przypadku spalania paliw zawierających siarkę, np. niektórych paliw płynnych, lub gazu opałowego zawierającego siarkę. Tylko pięć obiektów zgłasza dane dotyczące emisji SO_2 , z których najwyższa wynosi 9 mg/Nm^3 .

W związku z tym emisja SO_2 nie stanowi istotnego problemu środowiskowego dla jednostkę do krakingu EDC. Emisja pyłu ma znaczenie tylko w przypadku spalania paliw niegazowych. Tylko pięć zakładów zgłasza dane dotyczące emisji pyłów, z których najwyższa wynosi $4,4 \text{ mg/Nm}^3$. Dlatego też emisja pyłu nie jest również istotnym problemem środowiskowym dla krakerów elektroerozyjnych.

Tabela 11.2: Średnia emisja do powietrza z urządzeń do krakowania EDC

Związek	Zakres emisji (mg/Nm ³ , suchy, 3 % tlenu)	Wartość mediany	Sposób analityczny
NO_x	30–181	70	Chemiluminescencja; EN 14792
CO	0,3–396	8	EN 15058
SO_2	0,3–9 (1)	(2)	EN 14791
Pył	0,3–3 (3)	(2)	EN 13284
VOC	0,2–1 (4)	(2)	EN 12619; EN 13526

(1) Dane obejmują tylko część krakerów. Generalnie, SO_2 mają być bardzo niskie ze względu na zastosowanie paliw beziarkowych.
 (2) Brak wartości mediany z powodu małej liczby zestawów danych.
 (3) Dane obejmują tylko część krakerów. Generalnie oczekuje się, że emisja pyłów będzie bardzo niska z powodu stosowania wyłącznie paliw gazowych.
 (4) Dane obejmują tylko niewielką część jednostek do krakingu. Jeden z zakładów zgłosił wartość odstającą: 181 mg/Nm^3 . Uwaga: Pobieranie próbek: ISO 10396; NO and NO_2 : ISO 10849.
 Źródło: Zbieranie danych

Emisje NO_x są związane głównie z temperaturą płomienia palników. Piece mają wiele palników, dlatego dokładna kontrola stosunku powietrza do paliwa na każdym z nich może być trudna lub wręcz niemożliwa. Może to prowadzić do zmian temperatury w palnikach, a niektóre z nich emitują więcej NO_x . Inne czynniki mające wpływ na emisję NO_x omówiono w sekcji 11.4.1.2.

Monitoring jest zazwyczaj okresowy. W kwestionariuszach ujawniono częstotliwości monitorowania przedstawione w Tabeli 11.3.

Tabela 11.3: Częstotliwości monitorowania

Zanieczyszczenie	Częstotliwość		Czas pobierania próbek		Średni okres	
	Maks.	Min.	Min.	Maks.	Min.	Maks.
NO _x	4/rok	1/4lata	30 min	24 h	3*30 min	360 min
O ₂	C.D.	4/rok	NI	NI	NI	NI
Pył	1/rok	Brak	30 min	120 min	30 min	60 min
SO ₂	2/rok	Brak	30 min	120 min	30 min	120 min

Uwaga: NI: Brak informacji.

11.3.1.2 Emisje z odkoksowywania

Okresowe termiczne odkoksowanie powietrzem/parem powoduje procesową emisję pyłu i ewentualnie tlenku węgla. Nie prowadzi się monitoringu w celu określenia ilości lub składu tego strumienia emisji. Poziom emisji CO będzie zależał od względnego natężenia przepływu powietrza. Ponieważ musi to być ograniczone/zoptymalizowane we wczesnej fazie procesu odkoksowania (w celu uniknięcia generowania zbyt dużej ilości ciepła i uszkodzenia rur), poziom CO będzie prawdopodobnie najwyższy na początku procesu odkoksowania. Zdolność do wpuszczenia większej ilości powietrza do procesu w miarę postępu procesu odkoksowania oznacza, że poziom CO może być bardzo niski pod koniec cyklu. Oprócz tych emisji od strony procesu (przepływ wewnątrz rur), istnieją również emisje z pieca, który będzie działał w warunkach obniżonego ciśnienia na ogrzewanie rur.

Alternatywnie lub jako pierwszy krok przed odkoksowaniem termicznym można zastosować odkoksowanie mechaniczne (śrutowanie, piaskowanie, kulkowanie), które zapobiega (lub w połączeniu z odkoksowaniem termicznym zmniejsza) emisji CO i emisji z pieca (jednak zwiększa to obciążenie pyłem, który należy zmniejszyć i wynikające z niego odpady niebezpieczne, które należy usunąć).

11.3.1.3 Emisje pochodzące z połączonego ograniczania emisji na końcach procesów przez otwory technologiczne

Zazwyczaj w przypadku strumieni gazów odlotowych z procesu, które zawierają zanieczyszczenia organiczne, stosuje się połączone przetwarzanie gazów odlotowych. Jak wymieniono poniżej, istnieją różne źródła; niektóre strumienie mogły zostać poddane obróbce wstępnej u źródła w celu zmniejszenia obciążenia systemu redukcji emisji. Ponieważ cały strumień będzie miał szeroki zakres zanieczyszczeń, zwykle stosowany będzie system wielostopniowy. Zazwyczaj spalarnia lub utleniacz jest połączony z płuczkami. System redukcji emisji może być współdzielony z innymi procesami produkcyjnymi, najczęściej również w celu obróbki otworów wentylacyjnych z produkcji PCW.

Źródła tych strumieni przesyłanych do połączonych systemów ograniczania emisji obejmują następujące elementy:

Gaz odlotowy z procesów DC: Otwór wentylacyjny zawiera gazy obojętne (pochodzące z zasilania chlorem lub z ich celowego dodawania dla celów bezpieczeństwa oraz w celu tłumienia powstawania produktów ubocznych), które są częściowo nasycone EDC i zawierają śladowe ilości etylenu i chloru z reakcji, a także pewne nieprzereagowane zanieczyszczenia z zasilania etylenem i chlorem oraz śladowe ilości innych chlorowcowanych węglowodorów.

Gaz odlotowy z procesu OC: Wentylacyjny strumień po płukaniu z sekcji OC, który może być duży, jeśli powietrze jest wykorzystywane jako źródło tlenu, składa się głównie z gazu z wentylacji procesowej (N₂, CO₂ i CO, O₂) oraz nieprzereagowanego etylenu; zanieczyszczenia obejmują 1,1,2- trichloroetan, trichlorometan i tetrachlorek węgla. Ze względu na obecność tlenu, w gazie technologicznym znajdują się produkty utleniania, takie jak aldehyd octowy i jego chlorowane pochodne, głównie aldehyd trichlorooctowy (chlorał). W procesie oksychlorowania może również powstawać oksiran (tlenek etylenu) i glikole. Produkty utleniania są częściowo usuwane z gazu procesowego przez płukanie/wygazanie, a następnie trafiają do ścieków. Przepływ objętościowy zależy głównie od tego, czy stosowane jest powietrze czy tlen (współczynnik 10-30 lub wyższy) [98, Centi i wsp. 2009].

Gaz odlotowy ze spalania pozostałości płynnych, gdy jest on wysyłany do obróbki połączonej jako druga linia redukcji lub gdy spalarnia jest wykorzystywana bezpośrednio do obróbki połączonej.

Gaz odlotowy z oczyszczania EDC i VCM: Oczekuje się, że EDC (jak również 1,2- i 1,1-dichloroetylen, 1,1-dichloroetan) znajdzie się w kosztach ogólnych, ponieważ kolumny destylacyjne nie będą miały 100 % skuteczności oddzielania.

Oprócz EDC i VCM obecna będzie również pewna liczba produktów ubocznych pirolizy EDC (acetylen, benzen, 1-3 butadien, winylobetylen, chloropren, trichlorometan, tetrachlorometan). Zanieczyszczenia mogą obejmować etylen, acetylen, winyloacetylen, 1,3-butadien, 2-chloro-1,3-butadien, benzen, 1,1,1- i 1,1,2-trichloroetan, metyl i chlorek metylenu, trichlorometan i tetrachlorometan.

Inne odpowietrzniki (np. z magazynów niskociśnieniowych, systemów kanalizacyjnych, odzysku produktów, pieców obrotowych do oczyszczania osadów [15, ECVM 2000], analizatorów wrażliwych na przeciwnie).

Należy pamiętać, że związki chlorowcowane i chlorowane są wysyłane do utleniacza lub spalarni, a to ma potencjał dla *de novo* generacji PCDD/F. Więcej informacji znajduje się w dokumencie BREF WI.

Zgłoszone emisje po redukcji emisji różnią się znacznie pod względem stężenia. Zakresy i mediany są podsumowane w tabeli 11.4. W sekcji 11.4.1.3 przedstawiono dalsze szczegóły dotyczące emisji z poszczególnych zakładów oraz odpowiednich technik redukcji emisji (spalarnia lub utleniacz).

Tabela 11.4: Wartości emisji z połączonej obróbki końcowej

Zanieczyszczenie	Min.	Mediana (1)	Maks.	Jedn
VCM	0	< LOD	3,7	(mg/Nm ³)
EDC	0,0015	< LOD	3,5	(mg/Nm ³)
Etylen	0	< LOD	23	(mg/Nm ³)
HCl	0,075	3	29	(mg/Nm ³)
PCDD/F	0,0002	0,008	0,12	(ng TEQ/Nm ³)
Cl ₂	0,0069	1,2	18	(mg/Nm ³)
CH ₄	0,1	NI	6,5 (2)	(mg/Nm ³)
NO _x	0,2	36	98	(mg/Nm ³)
CO	0,048	1,7	68 (3)	(mg/Nm ³)
SO _x	< LOD	0,01	7	(mg/Nm ³)
Ogółem VOC	0,09	0,2	66	(mg/Nm ³)

(1) Mediana zgłoszonych średnich emisji; wartości < granica wykrywalności (LOD) sklasyfikowana jako znajdująca się poniżej wartości mediany. Ponad 50 % zakładów zgłasza emisje < LOD.
(2) Jedna instalacja z utleniaczem katalitycznym wykazała średnie roczne wynoszące 39-58 mg/Nm³.
(3) Niektóre instalacje obejmowały emisje CO₂ który wygenerował wartości odstające: np. 333,786 mg/Nm³
Uwaga: Pomiary znormalizowane na: 273 K, 101,3 KPa i 11 % suchego gazu tlenowego.
LOD: Granica wykrywalności.
NI: Brak informacji.
Źródło: Zbieranie danych

Monitorowanie emisji kominów obejmuje:

- ciągłe instrumentalne monitorowanie on-line O₂ i częściowo CO;
- okresowe monitorowanie dla C₂H₄, VCM, EDC, Cl₂, HCl i PCDD/F.

Tabela 11.5: Monitorowanie częstotliwości na urządzeniu końcowym

Zanieczyszczenie	Wysokie	Niższe	Normalne
VCM	C.D.	1/rok	Co miesiąc
EDC	C.D.	1/rok	Co miesiąc
Etylen	C.D.	1/rok	Co miesiąc
HCl	C.D.	1/rok	Co miesiąc
PCDD/F	2/rok	1/rok	1/rok
Cl ₂	C.D.	1/rok	Co miesiąc
CH ₄	C.D.	nie mierzono	Co miesiąc
NO _x	C.D.	1/rok	Co miesiąc
CO	C.D.	1/rok	Co miesiąc
SO _x	C.D.	1/rok	Co miesiąc
VOC	C.D.	1/rok	Co miesiąc
Źródło: Zbieranie danych			

Tabela 11.6: Metody analityczne

VCM	EN13649:2001 Pobieranie próbek, analiza GC-FID
EDC	EN13649:2001 Pobieranie próbek, analiza GC-FID
Etylen	EN13649:2001 Pobieranie próbek, analiza GC-FID
HCl	EN 1911:2010
PCDD/F (TEQ)	EN 1948 części 1-3:2006
Cl ₂	Nie ma normy EN, ale jest wymieniona w EN 1911
CH ₄	EN 13526:2001 EN 12619:1999 EN 12619:2013
NO _x	EN 14792:2005
CO	EN 15058:2006
SO _x	EN 14791:2005
Ogółem VOC	EN 13526:2001
Źródło: Zbieranie danych	

11.3.1.4 Emisje ulotne związków organicznych

Ulotne emisje do powietrza są istotne, ponieważ istnieje wiele aktywów i rur technologicznych, które pracują pod ciśnieniem. Metody monitorowania emisji niezorganizowanych i powiązanych BAT opisano w dokumencie BREF dotyczącym CWW. Przemysł europejski opracował specjalną metodologię pomiaru i wdrożył program monitorowania.

Obecne praktyki monitorowania w zakładach VCM w zakresie stężeń emisji ulotnych obejmują następujące elementy:

- Ciągły, internetowy monitoring instrumentalny VCM i EDC na wielu (np. 10 lub 20) punkty w przestrzeni powietrznej zakładu (GC). Do 50 punktów na instalację (czujki bezpieczeństwa).
- Kontrole wyrwykowe VCM i EDC, przy użyciu ręcznych przyrządów, w celu wykrycia nieszczelności. Do 5 000 kontroli rocznie (w zależności od programu LDAR).
- Osobiste monitory (np. przyciski z węglem aktywnym) dla VCM i EDC. Do 150 na rok.

Ten rodzaj monitorowania jest przede wszystkim ze względów bezpieczeństwa, ale te pomiary, wartości referencyjne i modele obliczeniowe mogą dać użyteczne wskazówki dotyczące poziomu emisji do porównania z emisjami z innych źródeł. Lotne chlorowane węglowodory ze źródeł ulotnych wynoszą < 5 kg/h.

Tabela 11.7: Szacowane lotne emisje EDC i VCM

Zanieczyszczenie	Min. (g/t wyprodukowanego VCM)	Mediana (g/t wyprodukowanego VCM)	Maks. (g/t VCM wyprodukowanego VCM)
EDC	0,01	8	93
VCM	0,01	7	93

Uwaga: Stosowane metody monitorowania: EPA-453/R-95-017; HRGC-HRMS/GC-FID; ECVM 2004 metoda na obwężywanie; jonizacja fotograficzna.
Źródło: Zbieranie danych

Poza procesem chemicznym, emisje ulotne powstają w wyniku stosowania czynników chłodniczych w układach chłodzenia. Znaczną poprawę osiągnięto poprzez zastąpienie wodorochlorofluorowęglowodorów jako czynników chłodniczych związkami niezastąpionymi (propylenem lub amoniakiem) (co jest wymagane przez rozporządzenie (WE) nr 1005/2009 w celu zmniejszenia potencjału niszczenia ozonu oraz przez rozporządzenie (WE) nr 842/2006 w celu zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych). Na przykład, jeden zakład podał dla PRTR spadek emisji HCFC z 1 800 kg w 2009 r. do 200 kg w 2012 r.

11.3.2 Emisje do wody

Zintegrowane zakłady Chlorek etylenu/chlorek winylu mogą posiadać następujące źródła ścieków:

- Sekcja **reakcji OC**: Woda jest produktem tej reakcji, a ścieki wodne są również rezultatem gaszenia po reakcji. Wynikiem są dwa strumienie: jeden bogatszy w HCl, drugi w NaOH. Żrący strumień może być używany w kolumnie tłumiącej.
- Sekcja **reakcji DC**: Ścieki wodne są wynikiem płukania poreakcyjnego (jeśli istnieje). Do płukania kwasem można używać strumienia OC, dlatego do strumienia dodawana jest tylko woda alkaliczna.
- **Spalarka i utleniacze**: Scrubbing na mokro służy do odzyskiwania HCl, scrubbing żrący służy do usuwania HCl i chloru. Oba mogą generować ścieki wodne.
- **Oczyszczanie EDC**: Kolumny suszące.

Spodziewanymi zanieczyszczeniami są EDC, VCM, HCl, Cl₂, VOC, inne lotne chlorowane węglowodory i nielotne chlorowane materiały (hydrat chloralu lub chloroetanol), NaOH, związki organiczne (takie jak mrówczan sodu, glikol i trichlorometan), katalizator miedziowy (głównie w przypadku oksychlorowania w technologii fluidalnej) oraz komponenty PCDD/F (głównie PCDF) o silnym powinowactwie do cząsteczek katalizatora, w przypadku technologii fluidalnej.

Ścieki są zbierane i wstępnie oczyszczane w instalacji Chlorek etylenu/chlorek winylu, w celu usunięcia lotnych chlorowanych węglowodorów przez ich usunięcie oraz w celu usunięcia stałych katalizatorów miedzianych, zazwyczaj przez flokulację i separację ciał stałych.

W tabelach 11.8 i 11.9 podano zakresy i średnie wartości średniego składu ścieków po oczyszczeniu wstępnym, zgłoszone przez operatorów w kwestionariuszach BREF. Mediana jest wartością liczbową oddzielającą dolną połowę danych od górnej połowy, tj. wartością, z którą zgodna jest połowa wartości (w tym przypadku średnia emisja), i tym samym wskazuje na typowy rząd wielkości, którego należy się spodziewać. Domyślnie wartości stężenia poniżej granicy wykrywalności zostały przypisane do dolnej połowy zestawu danych.

Dodatkowo, tabela 11.8 zawiera zakresy i mediany wartości emisji jednostkowych (ładunki na tonę produktu), które zostały obliczone na podstawie średnich wartości stężenia, odpowiadających im przepływów ścieków i mocy produkcyjnych. W zależności od zanieczyszczenia, zdolność produkcyjna odnosi się do różnych produktów:

- W przypadku EDC zdolność oczyszczania EDC została wybrana jako punkt odniesienia, który został już ustalony, np. w karcie ECVM dotyczącej produkcji VCM i PCW z 1995 r. i decyzji OSPAR 98/4 [19, OSPAR 1998], która ustala limit emisji dla węglowodorów chlorowanych na poziomie 0,7 g/t wydajności oczyszczania EDC.
- W przypadku VCM emisje są związane z możliwościami produkcyjnymi VCM.

Tabela 11.8: Skład po odpędzacz

	Jednostka	EDC	VCM
Zasięg (1)	mg/l	0,02–1,47	0,001–0,2
Mediana	mg/l	0,2	< LOD (4)
Zakres	g/t produktu	0,003–1,8 (2)	0,007–0,12 (3)
Mediana	g/t produktu	0,075 (2)	< LOD (4)

(1) Monitorowanie ISO10.301 (GC).
 (2) Związane z wydajnością oczyszczania EDC.
 (3) W powiązaniu z możliwościami produkcyjnymi VCM.
 (4) < LOD: więcej niż połowa wartości znajduje się poniżej granicy wykrywalności (tj. < 0,01 do < 0,1 mg/l).
 Źródło: Gromadzenie danych (z wyłączeniem wartości skrajnych); obciążenia specyficzne obliczane przez EIPPCB.

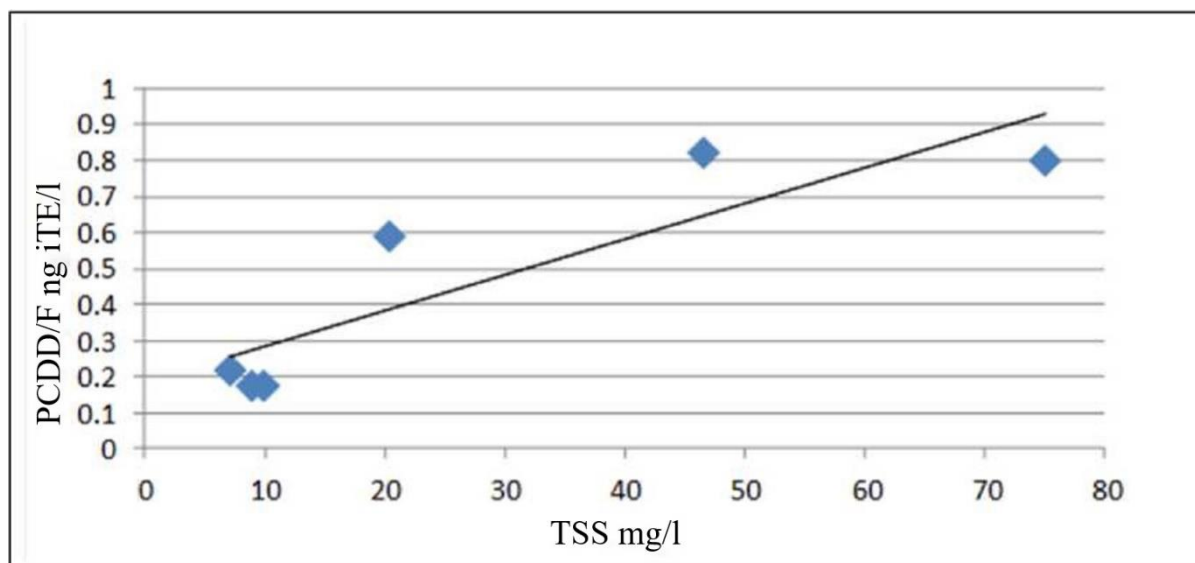
Tabela 11.9: Skład po obróbce wstępnej

	Jednostka	Cu	PCDD/F	TSS	COD
Zakres	mg/l	0,2–0,6	0,2–1,5 (1)	7–75	425–3 130
Mediana	mg/l	0,4	0,6 (1)	27	1 030

(1) PCDD/F: ng TEQ/l.
 Źródło: Zbieranie danych

Ilość ścieków z produkcji Chlorek etylenu/chlorek winylu wynosi zazwyczaj 0,5-1 m³ na tonę wyprodukowanego VCM. Zgłaszane ścieki ze odpędzaczy wynosiły od 10 m³/h do 90 m³/h. Ścieki są alkaliczne; zgłaszane wartości pH wahają się od 8,0 do 10,4.

PCDD/F są adsorbowane do cząsteczek zawieszonych; potwierdza to korelacja zgłoszonych średnich TSS i PCDD/F po obróbce wstępnej (Rycina 11.4).



Rycina 11.4: Korelacja średnich stężeń PCDD/F i TSS po wstępnym oczyszczaniu ścieków (usuwanie ciał stałych)

Praktycznie wszyscy operatorzy zgłaszali EDC i VCM ze ścieków z instalacji odsysającej, podczas gdy pozostałe parametry były często zgłaszane albo na wylocie z oczyszczania wstępnego, albo na wylocie z końcowego oczyszczania biologicznego (patrz Tabela 11.10). Wstępnie oczyszczone ścieki z produkcji Chlorek etylenu/chlorek winylu są zazwyczaj oczyszczane razem ze ściekami z innych procesów na miejscu, począwszy od wspólnej obróbki tylko z produkcją PCW do wielu procesów w dużych zakładach. Dlatego też wielkość stężenia w końcowych ściekach będzie zależała od stopnia rozcieńczenia lub ładunku zanieczyszczeń z tych innych procesów.

Tabela 11.10: Skład po końcowym oczyszczeniu biologicznym (średnie roczne)

Zanieczyszczenie	EDC	VCM	Cu	PCDD/F	TSS	COD
Jednostka	µg/l	µg/l	µg/l	ng TEQ/l	mg/l	mg/l
Zakres	0,1–200	(< 0,5)–30	1,0–80	0,0002–0,25	5,0–62	50–167
Mediana	20	< LOD (1)	20	0,02	25	80
Metoda	GC	GC	ISO 8288	EN1948		ISO 6060
(1) < LOD: większość wartości VCM znajduje się poniżej granicy wykrywalności (LOD) (tj. < 0,5-100 µg/l).						
Źródło: Zbieranie danych						

Więcej szczegółów na temat wyników kwestionariuszy dokumentu BREF znajduje się w sekcji 11.4.2.

W tej części wszystkie zakresy i średnie opierają się na danych z monitoringu z gromadzenia danych za okres od jednego do pięciu lat. Z wyjątkiem PCDD/F, które były zazwyczaj monitorowane tylko raz lub dwa razy do roku, zanieczyszczenia były monitorowane co najmniej raz w tygodniu w większości zakładów sprawozdawczych. Rozkład częstotliwości monitorowania dla różnych miejsc i parametrów podano w tabeli 11.11 dla oczyszczalni ścieków (Chlorek etylenu/chlorek winylu) / odpływu z oczyszczania wstępnego oraz dla odpływu z oczyszczania biologicznego, odnosząc się do całkowitej liczby zakładów, które zgłosiły się w odniesieniu do każdego z nich. Nie można wykluczyć, że w niektórych przypadkach zgłaszana częstotliwość monitorowania może odnosić się do minimalnych wymogów pozwolenia, a nie do wyższej obowiązującej częstotliwości monitorowania.

Tabela 11.11: Częstotliwość monitorowania - rozkład zakładów według kategorii monitorowania

	EDC	VCM	PCDD/F	Cu	TSS	pH	COD
Częstotliwość	%	%	%	%	%	%	%
Po wstępnej obróbce							
Ciągle	6	0	0	0	0	33	0
1-3/dzień	33	31	0	0	33	17	0
1-4/tydzień	39	31	0	63	50	33	50
1–3/miesiąc	17	19	14	25	0	17	17
1-4/rok	6	6	86	13	0	0	17
nie mierzono	0	13	0	0	17	0	17
Po oczyszczeniu biologicznym							
Ciągle	0	0	0	0	0	17	0
1-3/dzień	30	22	0	10	18	25	36
1-4/tydzień	40	56	0	40	45	33	36
1–3/miesiąc	10	0	0	40	9	8	18
1-4/rok	20	22	70	10	9	8	0
nie mierzono	0	0	30	0	18	8	9

11.3.3 Zużycie surowców

W zbalansowanej jednostce jedynym wymaganym surowcem do przeprowadzenia reakcji jest etylen, powietrze (lub tlen) i chlor. Zazwyczaj są one dostarczane rurociągiem z pobliskich zakładów produkcyjnych. Inne jednostki będą miały takie same wymagania dotyczące etylenu i chloru, ale mogą również potrzebować importować lub eksportować gazowy kwas solny i EDC. Przedstawiono to w poniższej tabeli.

Tabela 11.12: Zastosowania instalacji VCM (z oksychlorowaniem powietrznym)

Surowiec	(kg/kg VCM)
Etylen	0,46–0,47
Chlor	0,59
Powietrze	0,73
Tlen	0,13–0,14
Źródło: [99, Dreher i wsp. 2011] [192, TK - Vinnolith 2013]	

Ograniczenie powstawania produktów ubocznych jest zatem kluczem do bardziej efektywnego wykorzystania surowców. Niektóre przykłady tych produktów ubocznych w utlenianiu etylenu to: monochloroetan powstały w wyniku bezpośredniego dodania HCl do etylenu; 1,1,2-trichloroetan powstały w wyniku chlorowania EDC lub dodania chloru do VCM; 1,1-dichloroetan powstały w wyniku dodania HCl do VCM; oraz inne produkty krakowane lub substytuty, takie jak trój- i tetrachlorometan, 1,1-dichloroetylen, cis- i trans-1,2-dichloroetylen, trichloroetylen i tetrachloroetany.

W procesie oksychlorowania, wsad etylenowy jest częściowo zużywany, zwłaszcza w wyższych temperaturach, przez głębokie utlenianie w celu uzyskania tlenków węgla (CO, CO₂). Główne produkty uboczne, takie jak chloroetan i 1,1,2-trichloroetan, są czasami odzyskiwane i sprzedawane lub wykorzystywane jako surowiec w innych procesach chlorowania węglowodorów, takich jak produkcja 1,1-dichloroetyleny.

Inne materiały, które są wykorzystywane w tego typu zakładach, są podane poniżej:

- Wodorotlenek sodu, do przemywania surowego EDC z bezpośredniego chlorowania (tylko w niskiej temperaturze), do płukania gazowego reaktora utleniającego i do usuwania śladowej kwasowości z destylowanego VCM.
- Bezwodny katalizator z chlorkiem żelazowym, w bezpośrednim reaktorze chlorowania.
- Katalizator oksychlorowania (np. na bazie chlorku miedzi), służący do zastąpienia katalizatora ciągłego utraconego w procesie fluidyzacyjnym oraz jako kompletny zamiennik ładunku katalizatora w procesie ze stałym złożem. Zastosowanie katalizatora do reakcji OC: cząsteczki katalizatora zostaną porwane w strumieniu wylotowym reakcji.
- Rozpuszczalnik organiczny, do usuwania EDC z gazów oksychlorowanych po kondensacji.
- Wodór i katalizator uwodornienia do uwodornienia śladowego acetyleny.
- Roztwór kwasu solnego w niektórych niskotemperaturowych procesach chlorowania w celu usunięcia chlorku żelazowego z surowego EDC.
- Środki przeciwporostowe do niektórych kotłów.
- Azot, do inertyzacji.
- Tlen do oksychlorowania.
- Powietrze lub mieszaniny powietrza i pary do odkoksowania w piecu do krakingu EDC.
- Para wodna lub powietrzna, do bezpośredniego wtrysku do urządzenia do usuwania ścieków.

11.3.4 Zużycie wody

W procesie tym woda nie jest zużywana jako główny surowiec, ale jako materiał eksploatacyjny, w następujących działaniach:

- DC: napowietrzna płuczka wentylacyjna (jeśli występuje);
- DC: Żrące mycie dekantera EDC;
- Mycie oczyszczające EDC w procesie LTC;
- OC płukanie poreakcyjne;
- Scrubbing produktów końcowych VCM;
- woda bezpieczna, do scrubbingu kwasu solnego przed krakingiem, gdy sekcja oksychlorowania nie jest w pełni sprawna lub jest wyłączona.

Istnieje kilka pomocniczych zastosowań dla wody technologicznej, głównie w roztworze żrącym do usuwania HCl.

Ponadto, woda jest potrzebna do produkcji pary wodnej i do pośredniego chłodzenia.

11.3.5 Zużycie energii

Tempo i rodzaj zużycia energii w zakładzie będzie w dużej mierze zależał od projektu procesu. Regionalne lub lokalne różnice w kosztach energii mogą prowadzić do zmian procesowych w celu poprawy marży kosztów operacyjnych. Zużycie energii zależy również od parametrów operacyjnych (takich jak konwersja EDC i współczynnik refluksu kolumny).

Zakresy danych z kwestionariuszy zostały podsumowane w tabeli 11.13.

Tabela 11.13: Zużycie energii w instalacji VCM

Energia (jednostka)	Min.	Maks.
Para wodna (GJ/t)	0,3	1,7
Paliwo (GJ/t)	3,4	4,2
Prąd elektryczny łącznie (MWH/t) (1)	0,11	0,21
(1) OC na bazie tlenu ma mniejsze zużycie energii elektrycznej. Źródło: Zbieranie danych		

Paliwo jest potrzebne głównie do pieców krakingowych. Energia elektryczna jest potrzebna przede wszystkim do zasilania sprężarek, do doprowadzania surowców do reakcji utleniania, do recyklingu gazu z reaktorów utleniania oraz do chłodzenia. Para wodna jest wykorzystywana głównie do kilku procesów destylacji stosowanych do oczyszczania EDC i VCM oraz do oczyszczania ścieków.

W reakcji oksychlorowania ciepło może być odzyskiwane do układu gorącego oleju. Alternatywnym sposobem odzyskiwania jest wytwarzanie pary w reaktorze oksychlorowanym. Ze zgromadzonych danych wynika, że zgłoszone odzysk/oszczędności energii mieszczą się w przedziale 0,43-3,5 GJ/t.

Zgodnie z zebranymi danymi, zgłoszone odzysk/oszczędności energii cieplnej ze spalarni odpadów płynnych mieszczą się w zakresie 180-540 GJ/rok.

11.3.6 Pozostałości

Instalacje VCM generują następujące strumienie odpadów:

Zużyty katalizator oksychlorowania zawierający PCDD/F: wartości podane w kwestionariuszach przeglądu BREF wynosiły 12-170 g/t VCM. Zużyty katalizator oksychlorowania (miedź) jest usuwany albo w sposób ciągły (poprzez porywanie drobnych cząstek w reaktorach fluidalnych), albo okresowo (przy wymianie zużytych reaktorów stacjonarnych). Niewielkie ilości wysoko chlorowanych związków organicznych (np. PCDD/F) są adsorbowane na katalizatorze odpadów, co określa drogę ich usuwania.

Koks z krakingu EDC: wartości podane w kwestionariuszach przeglądu BREF wynosiły 20- 300 g/t VCM. Koks powstaje w wyniku krakingu termicznego EDC i może zawierać pozostałości węglowodorów chlorowanych (w zakresie kilku % wag.) (ale jest wolny od PCDD/F). Koks jest usuwany z gazu krakowanego za pomocą ciekłego EDC w kolumnie tłumiącej; strumień zawierający koks może być następnie filtrowany. Koks powstaje również w wyniku odkoksowania sekcji krakingu. Całkowita powstała kwota mieści się w przedziale 100-200 g/t VCM. Poprzedni dokument BREF wspominał o jednej instalacji zewnętrznej, która wykazała wskaźnik produkcji koksu z samego krakingu (tj. z wyłączeniem tłumienia) na poziomie 6 g/t VCM.

Osady z oczyszczania wstępnego ścieków: wartości podane w kwestionariuszach przeglądu BREF wynosiły 0,07-2,1 kg/t VCM.

Lekkie i ciężkie pozostałości z procesów frakcjonowania/oczyszczania: wartości podane w kwestionariuszach przeglądu BREF wynosiły 20-62 kg/t VCM (większość poniżej 30 kg/t VCM). Zwykle zgłaszano trzy razy więcej wagi niż światła: np. przy produkcji 6 kg/t VCM na światła spodziewano się ciężkiej produkcji około 18 kg/t VCM, a łączne produkty uboczne około 17 kg/t VCM. Jednak niektóre zakłady produkują znacznie więcej produktów ubocznych, szczególnie ciężkich.

Inne strumienie odpadów:

- Bezpośrednie pozostałości chlorowania, takie jak zużyty katalizator.
- Oczyszczanie VCM: zużyty środek alkaliczny z neutralizacji VCM.
- Ogólne odpady pochodzące z oczyszczania osadów ściekowych, osadów ze zbiorników/pojemników i działań konserwacyjnych.
- Sporadyczne odpady, gdy nie można odzyskać organicznych produktów ubocznych lub gdy nie można ponownie wykorzystać lub sprzedać roztworów kwasu solnego.

11.4 Techniki do rozważenia przy ustalaniu BAT

W niniejszej sekcji opisano techniki (lub ich kombinacje) oraz związane z nimi monitoring, uznane za mogące potencjalnie osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w działalności objętej zakresem niniejszego rozdziału. Opisane techniki będą obejmowały zarówno stosowane technologie, jak i sposób projektowania, budowy, konserwacji, eksploatacji i likwidacji instalacji.

Obejmuje on techniki zintegrowane z procesem i środki stosowane na końcu procesu. Rozważa się również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie nimi, w tym minimalizację odpadów i procedury recyklingu, jak również techniki ograniczające zużycie surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisane techniki obejmują również środki stosowane w celu zapobiegania wypadkom i incydentom lub ograniczania ich skutków dla środowiska, jak również środki zaradcze na miejscu zdarzenia. Obejmują one również środki podejmowane w celu zapobiegania emisjom lub ograniczania ich w innych niż normalne warunki eksploatacji (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji). W stosownych przypadkach stosuje się odsyłacze do innych rozdziałów, aby uniknąć powtórzeń.

W załączniku III do dyrektywy wymieniono szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje zawarte w niniejszym rozdziale będą dotyczyły tych kwestii. W miarę możliwości standardowa struktura w tabeli 2.6 jest wykorzystywana do przedstawienia w zarysie informacji dotyczących każdej techniki, aby umożliwić porównanie technik i ocenę w odniesieniu do definicji BAT w dyrektywie.

Niniejszy rozdział nie musi zawierać wyczerpującej listy technik, które mogłyby być stosowane. Mogą istnieć lub mogą zostać opracowane inne techniki, które można uwzględnić przy ustalaniu BAT dla danej instalacji.

Wśród tych technik niektórzy rozważają wybór pomiędzy różnymi opcjami procesu, które mogą dotyczyć kilku aspektów środowiskowych. Warianty te zostały opisane w ramach odpowiednich głównych aspektów środowiskowych:

Technika	Sekcja	Główny aspekt
Zastosowanie reaktora wrzącego do bezpośredniego chlorowania	11.4.4.1	Energia
Zastosowanie tlenu zamiast powietrza do oksychlorowania	11.4.1.1.2	Powietrze
Reaktor ze stałym/płynnym złożem do oksychlorowania	11.4.2.2.1	Woda
Łączone spalanie pozostałości płynnych i gazu odlotowego z odzyskiem HCl	11.4.3.5	Zużycie/odpady

11.4.1 Techniki redukcji emisji do powietrza

11.4.1.1 Chlorowanie bezpośrednio i oksychlorowanie

11.4.1.1.1 Kontrola czystości surowców świeżych i pochodzących z recyklingu

Opis

Jakość wsadu (etylen, chlor, chlorowódor) jest kontrolowana w celu zminimalizowania powstawania chlorowcowanych produktów ubocznych i zanieczyszczeń, np. stosowanie uwodornienia w celu zmniejszenia zawartości acetyleny w chlorowodorze.

Opis techniczny

Zawartość propanu i propenu we wsadzie etylenowym musi być kontrolowana w celu zminimalizowania tworzenia się chloropropanów i chloropropenów, które są trudne do oddzielenia od 1,2-dichloroetanu poprzez destylację. Istotna jest również czystość EDC i HCl ze źródeł zewnętrznych (w przypadku zakładów niezrównoważonych).

Bezpośrednie chlorowanie: Preferowany jest niewielki nadmiar chloru (lub etylenu) w celu zapewnienia całkowitego przetworzenia etylenu (lub chloru).

Zastosowanie chloru o wysokiej czystości zminimalizuje powstawanie bromowanych produktów ubocznych. Jednak na zawartość chloru wsadowego w bromie ma bezpośredni wpływ źródło soli stosowanej do jego produkcji (zob. dokument referencyjny CAK). Tworzenie się zanieczyszczeń wiąże się z występowaniem rodników. Z tego powodu małe ilości tlenu, często obecne w chlorze wytwarzanym przez elektrolizę, mogą zwiększyć selektywność do EDC, poprzez hamowanie reakcji wtórnych.

Oksychlorowanie

Czystość HCl (świeżego i poddanego recyklingowi): W większości przypadków jako źródło chloru stosowany jest HCl z sekcji krakowania EDC, a zawartość organiczna musi być kontrolowana, aby zapobiec powstawaniu bardziej chlorowanych produktów ubocznych. Na przykład, zawartość VCM w przetworzonym HCl musi zostać zredukowana do około 100 ppm.

Zawartość acetyleny (z krakingu VCM) w recyklowanym HCl może być krytyczna i powinna być kontrolowana (poniżej 0,1 %), ponieważ acetylen ma tendencję do tworzenia wysoce chlorowanych produktów ubocznych (takich jak dichloroetyleny, trichloroetyleny, tetrachloroetan i pentachloroetylen) oraz smoły, co może prowadzić do dezaktywacji katalizatora przez koksowanie (zatykanie porów), a także może mieć wpływ na dalsze działania (trichloroetylen utrudnia destylację lekkich końców w celu odzyskania EDC). Selektywne uwodornienie na etylen jest często stosowane do usuwania acetyleny z tego strumienia HCl. Uwodornianie przeprowadza się w celu osiągnięcia stężeń acetyleny zwykle poniżej 50 ppm.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone emisje do powietrza.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Techniki te są szeroko stosowane i ugruntowane.

11.4.1.1.2 Stosowanie do oksychlorowania tlenu zamiast powietrza

Opis

Do oksychlorowania stosuje się tlen zamiast powietrza.

Opis techniczny

Do procesu oksychlorowania potrzebne jest powietrze lub czysty tlen jako reaktor. Zmiana z powietrza na tlen wiąże się z następującymi problemami:

- Możliwy wzrost przepustowości w zależności od zainstalowanej technologii.
- Reakcja jest zwykle prowadzona z większym nadmiarem etylenu, aby zapewnić dobre przenoszenie ciepła i uniknąć zakresu wybuchowego. Większość nadmiaru etylenu jest prasowana i poddawana recyklingowi.
- W celu zapewnienia bezpieczeństwa procesu i uniknięcia tworzenia się palnych mieszanin konieczne jest staranne zaprojektowanie (unikanie źródeł zapłonu; zawory bezpieczeństwa/membrany).
- Nie jest wymagane sprężanie lub filtrowanie powietrza (ale sprężanie odzyskanego etylenu jest).
- Wymagany jest jedynie mały odpowietrznik, który może być spalany, utleniony lub poprowadzony do jednostki HTC w celu chlorowania etylenu i usunięcia chlorowanych produktów ubocznych. (W międzyczasie oksychlorowanie powietrzem powoduje powstanie dużego odpowietrznika procesowego w celu zmniejszenia emisji, a skuteczny odzysk jest utrudniony przez rozcieńczanie z obojętnymi substancjami)

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Wzrost selektywności, a tym samym zmniejszenie zużycia etylenu i emisji do powietrza.
- Lepsze odzyskiwanie substancji organicznych ze strumieni gazów procesowych.
- Ograniczenie przepływu gazów odlotowych i emisji do powietrza.
- Oszczędność energii ze względu na wyższą wartość opałową gazu odlotowego.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Przy użyciu tlenu, przepływ powietrza z oksychlorowania zostaje zredukowany do 1-5 % [100, Gunardson 1997] lub 3/h (w porównaniu do 10 000-30 000 m³/h przy użyciu powietrza) [98, Centi et al. 2009]. Redukcja przepływu i zawartości składników obojętnych (azotu) pozwala na lepsze odzyskiwanie etylenu przez sprężanie.

W przypadku wspólnej redukcji emisji gazów odlotowych, gromadzenie danych nie wykazało korelacji pomiędzy stężeniem zanieczyszczeń a wyborem powietrza utleniającego / czystego tlenu. Oznacza to, że w przypadku korzystania z powietrza emisje pod względem obciążeń są znacznie wyższe ze względu na wyższy całkowity przepływ gazów odlotowych z jednostki Chlorek etylenu/chlorek winylu.

Efekty między ośrodkami

- Zmniejszone zużycie energii elektrycznej w procesie.
- Zużycie energii do produkcji tlenu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zastąpienie powietrza tlenem oznacza poważną modernizację całej instalacji oksychlorowania.

Aspekty ekonomiczne

W przypadku nowych zakładów oszczędności w kosztach inwestycji (ze względu na zmniejszenie emisji gazów odlotowych) i eksploatacji (mniejsze zużycie energii i etylenu) są zazwyczaj wyższe niż koszty dodatkowe (głównie w przypadku dostaw tlenu).

Siły napędowe do wdrożenia

Ekonomia (koszty produkcji i redukcji).

Przykładowe zakłady

W trakcie gromadzenia danych około dwóch trzecich instalacji zgłosiło użycie czystego tlenu. Prawie wszystkie procesy oksychlorowania zbudowane od 1990 r. są oparte na tlenie, a wiele istniejących jednostek opartych na powietrzu zostało zmodernizowanych w celu dostarczenia czystego tlenu [18, Cowfer i wsp. 2006].

11.4.1.1.3 Kondensacja i inne techniki zmniejszania ładunku zanieczyszczeń z poszczególnych strumieni przed ostatecznym zmniejszeniem

Opis

Techniki stosowane do strumieni gazów w celu odzyskiwania cieczy i zmniejszenia obciążenia systemu oczyszczania gazów odlotowych.

Opis techniczny

Dla strumieni gazów odlotowych w różnych jednostkach (DC, OC, oczyszczanie EDC, oczyszczanie VCM) stosuje się kombinację różnych technik, aby zmniejszyć obciążenie pracą i ewentualnie odzyskać substancje organiczne przed ich skierowaniem do obróbki na końcu procesu.

Bębny lub odmgławiacze KO są szeroko stosowanymi urządzeniami mechanicznymi służącymi do rozdzielania fazy parowej i ciekłej oraz ograniczania porywania kropelek cieczy. Odmgławiacze mogą być typu siatkowego koaleser, opakowanie łopatkowe lub inną strukturę przeznaczoną do agregacji mgły w kropelki na tyle ciężkie, by oddzielić się od strumienia pary.

Kondensacja jest wykorzystywana do odzyskiwania oparów organicznych ze strumieni gazów odlotowych poprzez obniżenie temperatury poniżej punktu rosy. Większy stopień kondensacji zmniejszy emisję VOC w gazie wentylacyjnym. Drugi skraplacz z wodą chłodzącą lub czynnikami chłodniczymi, po pierwszym skraplaczu z wodą chłodzącą, poprawia wydajność. Wymienniki ciepła z płynami chłodniczymi takimi jak propylen lub amoniak mogą osiągać niższe temperatury (od -20°C do -40°C) i minimalizować emisje do wspólnego systemu uzdatniania powietrza. Zob. dokument referencyjny CWW BREF dotyczący skraplaczy.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Niższe emisje do powietrza (choć w zależności od projektu i wydajności późniejszej obróbki końcowej, redukcja może być niewielka).
- Redukcja emisji PCDD/F poprzez redukcję prekursorów PCDD/F przed obróbką termiczną.
- Odzyskiwanie edukacji i/lub związków chloroorganicznych.

Efekty między ośrodkami

Kondensacja: Zużycie energii na wykorzystanie czynników chłodniczych i wody lodowej.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

W przypadku mokrego gazu, temperatura powinna być utrzymywana powyżej temperatury zamrażania, aby uniknąć problemów z oblodzeniem. Temperatura < 0°C może być osiągnięta, gdy są obecne lub dodawane substancje, które obniżają temperaturę zamrażania. Na przykład, nasycony wodą gaz technologiczny z oksychlorowania jest zazwyczaj schładzany do temperatury tak niskiej jak -20°C (CZ, Komentarz 4044 do D1 [182, TWG 2014]).

Siły napędowe do wdrożenia

Względy ekonomiczne i prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska.

Przykładowe zakłady

Poniższe tabele podsumowują informacje zebrane w trakcie gromadzenia danych.

Tabela 11.14: Techniki stosowane w instalacjach bezpośredniego chlorowania w celu zmniejszenia ładunku w strumieniach gazów odlotowych

Technika	Liczba instalacji	
	Zastosowanie	Brak zastosowania
Unikanie wychwytywania	15	3
Skraplacze CW	17	4
Skraplacze wody lodowej/skraplacze chłodnicze	20	1

Tabela 11.15: Techniki stosowane w instalacjach do tlenochloracji w celu zmniejszenia ładunku w strumieniach gazów odlotowych

Technika	Liczba instalacji	
	Zastosowanie	Brak zastosowania
Unikanie wychwytywania	19	1
Skraplacze CW	21	0
Skraplacze wody lodowej/skraplacze chłodnicze	18	2
Uwaga: W przypadku niektórych zakładów nie wszystkie pozycje zostały wyjaśnione, co wyjaśnia różnice w sumach dla technik w tabelach 11.14 i 11.15.		

11.4.1.2 Piece do krakowania EDC

To, co odróżnia jednostkę do krakingu EDC od dużych instalacji spalania (LCP), to fakt, że celem pieca do krakowania EDC jest bezpieczne i selektywne przetwarzanie EDC na VCM. Techniki stosowane w tych piecach po stronie zasilania energią nie są specyficzne dla procesu krakowania elektroerozyjnego. W związku z tym, aby uniknąć powtórzeń, stosowane będą odniesienia do dokumentu BREF LCP oraz do rozdziału ogólnego dokumentu BREF LVOC. Po stronie popytowej pieca istnieją jednak specyficzne techniki, które mogą zmniejszyć wymagany nakład energii i związane z tym emisje.

11.4.1.2.1 Podstawowe środki zapobiegania lub ograniczania emisji

Opis

Projektowanie i eksploatacja pieców w taki sposób, aby ograniczyć emisję CO, NO_x i Całkowite LZO oraz zapobiec emisji SO₂ i pyłu.

Opis techniczny

Emisje z elektroerozyjnych jednostek do krakingu zależą od paliwa, konstrukcji i kontroli spalania w piecach.

a) Paliwa

Jednostki do krakowania EDC zazwyczaj wykorzystują jako paliwo gaz ziemny lub gaz opałowy. Tam, gdzie stosuje się gaz opałowy, ma on tendencję do wysokiej zawartości wodoru, ponieważ wodór jest dostępny w wielu miejscach z początkowej produkcji chloru (proces chloro-alkaliczny). Zastąpienie gazu ziemnego wodorem prowadzi do wyższej temperatury płomienia, a tym samym większego potencjału tworzenia się NO_x, któremu można zapobiec lub który można skompensować za pomocą środków pierwotnych. Zawartość siarki w paliwie jest zazwyczaj niska. W UE żadne elektrownie nie stosują paliw płynnych.

b) Konstrukcja pieca

Jednostki do krakowania EDC są piecami kabinowymi. EDC przechodzi przez jedną lub kilka cewek umieszczonych wewnątrz „kabiny”. Ciepło jest dostarczane przez palniki przymocowane do bocznych ścian kabiny w piecach poziomych lub na kilku różnych poziomach wysokości w piecach pionowych. W celu osiągnięcia dobrego rozprowadzenia ciepła do wężownicy, bez miejscowego przegrzania rur, ważne jest rozprowadzenie palników wzdłuż pionowej powierzchni kabiny i zastosowanie palników z płaskim płomieniem lub palników ściennych na tarasie (jak już zawarto w konkluzjach LVOC BAT 2003). Miejscowe przegrzanie rurek może prowadzić do degradacji metalurgicznej materiału rurki oraz do zwiększonego tworzenia się produktów ubocznych i koksu wewnątrz cewki.

W celu ograniczenia emisji NO_x z pieców technologicznych dostępny jest wybór środków (więcej szczegółów znajduje się w opisie w części ogólnej, sekcja 2.4.4.4):

- palniki o niskim poziomie NO_x;
- stopniowe palniki spalinowe;
- wewnętrzna recyrkulacja;
- zewnętrzna recyrkulacja.

Jednak nie wszystkie z nich mają zastosowanie do elektroerozyjnych jednostek do krakingu (zob. rozważania techniczne dotyczące możliwości zastosowania poniżej).

Niższe temperatury pracy pieców do krakowania EDC w porównaniu z mniejszymi piecami do krakowania olefin lub dużymi instalacjami spalania oznaczają, że może być więcej możliwości obniżenia temperatury spalania w celu zminimalizowania produkcji termicznego NO_x. Potencjał może być jednak bardzo ograniczony, gdy wynikowa temperatura płomienia jest nadal podobna do temperatury krakingu olefinowego (zwłaszcza w przypadku spalania wodoru).

c) Kontrola spalania

Zob. dokument referencyjny LCP BREF (piece gazowe). Aby kontrolować proces spalania w celu zapewnienia całkowitego spalania, wymagane jest monitorowanie stężenia nadmiaru tlenu i profilu temperaturowego w piecu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zapobieganie emisji pyłów i SO₂ poprzez stosowanie paliw gazowych o niskiej zawartości siarki.
- Redukcja emisji CO i Całkowite LZO poprzez kontrolę spalania.
- Redukcja emisji NO_x.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

W Tabeli 11.16 wymieniono średnie emisje z pieców (średnia na zakład produkcji Chlorek etylenu/chlorek winylu) pochodzące ze zbierania danych (wszystkie piece z wyjątkiem pieców o wartości granicznej NO_x i CO (patrz poniżej)). Dane pochodzą z pomiarów okresowych od roku do pięciu lat przy niskiej częstotliwości monitorowania (patrz tabela 11.3).

Tabela 11.16: Średnia emisja (mg/Nm³, suchy, 3% O₂) z pieców do krakowania EDC w UE

Instalacja (miejsce)	NO _x	CO	SO ₂	Pył	VOC
#1	96	ND	1,9	2,01	ND
#2	84	15	ND	ND	ND
#3 (1)	89	6	0,3	0,7	ND
#4 (2)	63	25	0,65	0,7	0,6
#5	42	27	0,8	4,4	181
#6 (2)	70	1,4	ND	ND	ND
#7	52	5	9	ND	ND
#8 (1)	75	< 12	ND	ND	ND
#12	54	2	ND	ND	ND
#13a	48	29	ND	ND	ND
#13b (1)	58	6	ND	ND	ND
#14 (1)	43	15	ND	ND	ND
#16 (1)	86	ND	ND	ND	ND
#18 (1)	78	35 (3)	ND	ND	ND
#19 (1)	48	0,7	ND	ND	ND
#20	53	2,7	ND	ND	ND
#22	35	7	ND	ND	ND
#22-MS (4)(5)	50	5	ND	ND	ND

(1) Wodór stosowany jako paliwo (zazwyczaj w połączeniu z gazem ziemnym).
(2) Średnia z danych dla 2-3 pieców.
(3) Dane szacunkowe z podanego zakresu 20-50 mg/Nm³.
(4) Dodatkowe dane z jednego państwa członkowskiego; NO_x 1 pomiar pojedynczy, pomiar ciągły CO
(5) Emisje odpowiadają 38 g NO_x i 4 g CO na tonę produktu (VCM).
Uwaga: Wszystkie wartości w mg/Nm³ na 3 % O₂. Średnie dla 1-5 lat.
ND Brak danych (nie zmierzone).

NO_x: Większość pieców wykazuje średnie emisje NO_x w zakresie 50-100 mg/Nm³, przy czym zgłoszone maksymalne emisje (nie ujęte w tabeli) wynoszą do 119 mg/Nm³. Pięć lokalizacji zgłosiło średnie emisje nawet nieco poniżej 50 mg/Nm³ (35-48 mg/Nm³). Tylko dwa obiekty (#17 i #9) zgłosiły średnie emisje (znacznie) powyżej 100 mg/Nm³, przy czym 164 mg/Nm³ oraz 181 mg/Nm³.

Emisja NO_x zależy od temperatury płomienia, która zależy od wielu parametrów technicznych, takich jak typ palnika, wykorzystanie wodoru jako paliwa, nadmiar powietrza i wstępne podgrzewanie powietrza. Dane nie wykazały żadnej korelacji pomiędzy emisją NO_x a wykorzystaniem wodoru jako paliwa.

Wstępne podgrzewanie powietrza, stosowane w celu zmniejszenia zużycia paliwa i związanych z tym emisji do powietrza, może prowadzić do zwiększenia emisji NO_x, ze względu na wyższe temperatury płomienia. Zgodnie z zebranymi danymi, mniej niż połowa jednostek do krakingu EDC w UE stosuje wstępne podgrzewanie powietrza (niektóre z nich częściowo) (miejsca nr 1, 4, 9, 17, 18 i 19). Niektóre z nich wykazują niską emisję NO_x, ale więcej pieców znajduje się w górnym zakresie, wśród nich dwa o najwyższej emisji NO_x (miejsce #9 i #17, miejsce #9 używające również wodoru jako paliwa).

CO: Średnia emisja CO wykazuje dużą rozpiętość pomiędzy poszczególnymi piecami. Większość obiektów osiąga średnie emisje (14 z 20) lub ≤ 35 mg/Nm³ (18 z 20). Tylko 2 z 20 (#10 i #15) zgłaszają średnie emisje (znacznie) powyżej 35 mg/Nm³. Zgodnie z oczekiwaniami, emisje CO z jednostek do krakingu wykorzystujących (również) wodór jako paliwo znajdują się w dolnej części zakresu.

Dane z ciągłego monitorowania CO z jednej instalacji do krakingu EDC w ciągu jednego roku przy średniej emisji 4,4 mg/Nm³ pokazują następujący rozkład.

Tabela 11.17: Dystrybucja emisji CO z urządzenia do krakingu EDC

Stężenie	Odpowiedni percentyl	Odpowiedni percentyl
(mg/Nm ³) (3 % O ₂)	Dzienna średnia	Średnia 2-godzinna
5	78,7	–
10	97,4	83,4
15	99,0	–
20	99,7	98,2

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Podstawowe działania mające na celu redukcję NO_x:

- W piecach do krakingu elektroerozyjnego z płaskimi ściankami może być możliwa zmiana palników na palniki o niskiej zawartości tlenków azotu bez większych modyfikacji.
- Palniki do spalania stopniowego są dobrze przystosowane do palników pionowych. W przypadku pieców do krakingu elektroerozyjnego zastosowanie palników o spalaniu stopniowym jest możliwe tylko wtedy, gdy jest ono zgodne z koncepcją płomienia płaskiego.
- Również zastosowanie wewnętrznej recyrkulacji jest możliwe tylko wtedy, gdy jest ona zgodna z koncepcją płomienia płaskiego.
- Recyrkulacja zewnętrzna nie jest stosowana w przypadku dużych jednostek do krakingu EDC. W przypadku istniejących pieców nie ma zastosowania dodanie recyrkulacji zewnętrznej, ponieważ znaczny wzrost ilości gazów spalinowych doprowadziłby do całkowitego przeprojektowania pieca oraz ze względu na ograniczenia przestrzenne.

Sily napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Kontrola spalania: Ciągłe monitorowanie tlenu jest generalnie stosowane z bardzo nielicznymi wyjątkami.

Niektóre przykładowe zakłady, które brały udział w gromadzeniu danych dotyczących emisji, jak podano powyżej, to zakłady: SolVin, Jemeppe-sur-Sambre (BE); Vinnolit, Gendorf (DE); Vinnolit, Knapsack (Hurth) (DE); Ineos Vinyls, Strenungsund (SE); Kem One, Lavera (FR).

11.4.1.2.2 Środki wtórne mające na celu zapobieganie emisjom lub ich ograniczenie

Opis

Obróbka gazów odlotowych z jednostek do krakingu EDC w celu zmniejszenia emisji.

Opis techniczny

Ogólnie rzecz biorąc, emisje mogą być wystarczająco kontrolowane za pomocą środków pierwotnych (patrz sekcja 11.4.1.2.1 powyżej). W razie potrzeby można zastosować ogólne techniki oczyszczania gazów odlotowych w celu zmniejszenia emisji NO_x, SO₂ lub pyłu (patrz sekcja 2.4.2), biorąc pod uwagę poniższe względy techniczne istotne dla zastosowania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji do powietrza (NO_x, SO₂, pył).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Zobacz: LCP BREF.

Efekty między ośrodkami

Zob. sekcja 2.4.2 i dokument BREF dotyczący LCP.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Redukcja NO_x za pomocą SCR (selektywna redukcja katalityczna) wymaga dodania złoża katalitycznego i wtrysku amoniaku. Złożenie to wprowadza do układu spadek ciśnienia, który nie jest zgodny z istniejącym projektem w piecach. Wymagana byłaby dodatkowa moc dla urządzeń do transportu gazu. Amoniak musi być odpowiednio wtryskiwany do gazów spalinowych, we właściwym czasie w odpowiedniej ilości, aby osiągnąć oczekiwaną redukcję NO_x i uniknąć wyszłizgnięcia się nieprzereagowanego amoniaku. Te ograniczenia są trudne do pogodzenia z ograniczeniami procesowymi pracy pieca EDC (kontrola temperatury procesu, temperatury ścianek rur, nadmiaru tlenu, itp. przy zmiennych wsadach EDC). Systemy SCR nie są zbyt tolerancyjne na zmieniające się warunki. Inne kwestie operacyjne to postępujące zanieczyszczenie złoża katalitycznego i regularna regeneracja (lub wymiana) katalizatora.

Redukcja NO_x za pomocą SNCR (selektywna niekatalityczna redukcja) wymaga temperatury pomiędzy 900 °C a 1 050 °C. Zakres ten znajduje się poza zakresem gazów spalinowych w jednostce do krakingu EDC.

Wdrożenie SNCR doprowadziłoby do znacznego wzrostu zużycia jednostkowego paliwa i emisji CO₂.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Nie jest znany żaden zakład w UE, który stosowałby przetwarzanie gazów odlotowych z krakingu EDC.

11.4.1.2.3 Techniki po stronie zapotrzebowania na energię

Wszelkie środki po stronie reakcji, które prowadzą do obniżenia temperatury reakcji lub lepszego przekazywania ciepła, zmniejszają zapotrzebowanie na energię, a tym samym wymagany nakład pracy pieca (patrz również sekcja 11.4.4.2).

a) Korzystanie z inicjatorów lub promotorów

Opis

Inicjatory i promotory są wykorzystywane do wzmocnienia reakcji krakowania i obniżenia temperatury reakcji.

Opis techniczny

Dodatek inicjatorów i promotorów obniża temperaturę reakcji i zwiększa ogólną efektywność energetyczną poprzez zwiększoną konwersję EDC na VCM.

Możliwe jest użycie inicjatorów, takich jak chlor i tetrachlorometan, oraz promotorów: ponieważ chlor lub inne rodzaje rodników są ważne dla rozmnażania łańcucha, chlor lub związki dostarczające chlor, takie jak heksachloroetan, jak również inne rodniki, mogą być dodawane jako promotory i będą hamować tworzenie się chlorku metylu. Chociaż zgodnie z literaturą istnieje kilka promotorów, które nie zawierają chloru (związki bromu i jodu, nitrometan), ich stosowanie może być technicznie niewykonalne ze względu na powstawanie dalszych niepożądanych produktów ubocznych.

Dobre wyniki można osiągnąć, gdy chlor jest podawany do strefy reakcji w różnych punktach, choć może to być trudne do wdrożenia.

Inicjatory/promotory mogą być obecne we wsadzie EDC (np. tetrachlorometan z oksychlorowania) lub dodane. (Uwaga: Ze względu na wysoki potencjał niszczenia warstwy ozonowej, emisja spowodowana dodaniem tetrachlorometanu byłaby sprzeczna z rozporządzeniem WE/1005/2009)

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższe emisje netto do powietrza dzięki mniejszemu zużyciu energii i umiarkowanemu obniżeniu wpływu na pracę pieca. Lepsze wyniki w zakresie ochrony środowiska dzięki zwiększonemu kursowi przeliczeniowemu.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Stwierdzono, że obecność nitrometanu zwiększa konwersję EDC do 92,5 % [17, Rossberg 2006]. Stężenie promotora (mg/kg) we wsadzie 1,2-dichloroetanu może wahać się od kilkuset ppm do 5 %.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Literatura źródłowa

[17, Rossberg 2006]

b) Stosowanie katalizatorów

Opis

Zastosowanie katalizatora prowadzi do podobnej konwersji EDC na VCM przy niższych obciążeniach pieca.

Opis techniczny

Odwodornienie fazy gazowej odbywa się za pomocą katalizatorów w niższych temperaturach (200- 450 °C), które redukują reakcje uboczne i powstawanie koksu. Oprócz węgla aktywnego, który może być domieszkowany promotorami soli amonowej, wiele innych materiałów zostało opatentowanych jako katalizatory, np. krzemiany, tlenek glinu, chlorek sodu i zeolity.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższe emisje netto do powietrza z procesów spalania.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Konwersja 1,2-dichloroetanu nie uległa znaczącej poprawie w porównaniu z procesem niekatalitycznym. Średnio 50-70 %, ale przeważnie 55-60 %, otrzymuje się konwersję na jedno przejście.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Uważa się, że wyższe koszty procesów katalitycznych (wydłużone okresy przestoju) nie rekompensują już nieco większego zapotrzebowania na energię w nowoczesnych, zoptymalizowanych pod względem wydajności i energii procesach niekatalitycznych.

Przykładowe zakłady

Katalityczna dehydrochlorowanie fazy gazowej jest stosowane tylko przez mniejszość producentów chlorku winylu, a obecnie nie jest stosowane w UE.

Literatura źródłowa

[99, Dreher i wsp. 2011]

11.4.1.3 Połączone przetwarzanie gazów odlotowych z jednostek Chlorek etylenu/chlorek winylu poprzez obróbkę termiczną (utleniacz termiczny lub spalarnia) i oczyszczanie

Po wyczerpaniu wszystkich możliwości odzysku dla poszczególnych strumieni, stężenia związków chlorowanych i etylenu w gazie odpadowym są dalej zmniejszane poprzez zastosowanie technik przetwarzania, takich jak opisane poniżej.

Dokument BREF dotyczący emisji lotnych związków organicznych (LVOC) z 2003 r. [190, COM 2003] zawierał najlepsze dostępne techniki (BAT) w zakresie podłączania odpowietrzników z normalnej eksploatacji (zawierających węglowodory chlorowane lub etylen bądź inne substancje organiczne) do systemu odzyskiwania lub oczyszczania gazów wentylacyjnych, jeżeli ich stężenia przekraczają następujące wartości:

VCM	5 mg/Nm ³
EDC	5 mg/Nm ³
Etylen	150 mg/Nm ³
HCl w przeliczeniu na chlor całkowity	30 mg/Nm ³
Chlor	5 mg/Nm ³
Dioxin iTEQ	0,1 ng/Nm ³

Uznano, że w przypadku gdy masa emisji chlorowanych węglodorów wynosi poniżej 0,025 kg/h i poniżej 2 kg/h dla etylenu, korzyści dla środowiska wynikające z podłączenia mogą nie być uzasadnione kosztami.

Zebrane dane potwierdziły, że instalacje Chlorek etylenu/chlorek winylu zazwyczaj kierują otwory wentylacyjne do utleniacza lub spalarni w celu ostatecznego zmniejszenia emisji i że mogą one być współdzielone, np. w celu przetwarzania strumieni z instalacji PCW. Jak wyjaśniono poniżej (zob. efektywność środowiskowa i dane operacyjne), zgodnie z danymi utleniacze katalityczne nie są uznawane za kandydata do kategorii BAT.

Opis

Połączone strumienie gazów odlotowych z produkcji EDC i/lub VCM są przetwarzane za pomocą utleniacza termicznego, a następnie dwustopniowego płukania na mokro. Zamiast stosować specjalny utleniacz termiczny, utlenianie termiczne może być również przeprowadzane w spalarni odpadów płynnych (patrz sekcja 11.4.3.5).

W celu zmniejszenia emisji PCDD/F stosuje się szybkie gaszenie i, w razie potrzeby, wtryskiwanie węgla aktywnego.

Wszystkie strumienie gazów odlotowych, które zawierają związki organiczne, są przetwarzane w procesie łączonym, składającym się z utleniacza termicznego lub spalarni gazów płynnych/odpadowych, absorbera HCl i płuczki żrącej, ewentualnie w połączeniu z płuczką wstępną i/lub końcowym adsorbentem z węgla aktywowanego, w celu zminimalizowania emisji Całkowite LZO, zanieczyszczeń chloroorganicznych, w tym PCDD/F, HCl i Cl₂.

A spalanie jest kontrolowane w celu kontroli emisji NO_x i CO.

Opis techniczny

Wszystkie strumienie gazów odlotowych z instalacji Chlorek etylenu/chlorek winylu, które zawierają związki organiczne, są łączone (następujące środki służące zmniejszeniu obciążenia, jak opisano w sekcji 11.4.1.1.2). Obejmuje:

- odpowietrzniki procesu z bezpośredniego chlorowania i oksychlorowania;
- górne otwory wentylacyjne i ewentualnie lekkie końcówki z oczyszczania i odzyskiwania produktu (mycie, destylacja);
- odpowietrzniki z oczyszczalni wstępnej ścieków;
- gaz odlotowy ze spalania pozostałości płynnych, gdy jest on wysyłany do obróbki połączonej jako druga linia redukcji;
- odpowietrzniki z niskociśnieniowych zbiorników magazynowych, w zależności od lokalizacji zbiornika.

Połączone gazy odlotowe zawierają zazwyczaj HCl, kilka chlorowanych węglowodorów (głównie EDC, czterochlorek węgla, CHCl₃, dichlorometan, C₂HCl₃, C₂H₂, VCM, C₂HCl₃O, acetylen winylu, chloroetan) oraz nieprzereagowany etylen. W zależności od stężenia HCl, pierwszym etapem połączonej obróbki jest wstępne podgrzewanie na mokro w celu zmniejszenia zawartości HCl przed spalaniem/utlenieniem, aby odzyskać HCl i zmniejszyć możliwość tworzenia się PCDD/F. Następne spalanie/utlenianie odbywa się w taki sposób, aby prawie całkowicie zniszczyć chlorowane węglowodory z gazów odlotowych oraz, w przypadku spalania gazu/cieczy, cieczy (w tym zanieczyszczeń takich jak PCDD/F) oraz aby uniknąć powstawania *de novo* PCDD/F (zoptymalizowana konstrukcja obejmująca palniki turbulentne, wystarczający minimalny czas przebywania i temperatura, szybkie gaszenie). Spalanie jest kontrolowane w celu kontroli emisji NO_x i CO. Dalsze szczegóły - zob. sekcja 2.4.3.5.6 dla utleniaczy termicznych oraz dokument referencyjny BREF WI dla spalarni.

Po utlenieniu/spalaniu, gaz odlotowy jest oczyszczany w dwóch etapach w celu usunięcia HCl i chloru, gdzie najpierw większość HCl jest odzyskiwana przez absorber, który jest prowadzony z wodą lub rozcieńczonym HCl, a następnie przez płuczkę żrącą w celu ostatecznego zmniejszenia emisji HCl i chloru. Adsorber z węglem aktywnym może w razie potrzeby służyć do dalszej redukcji emisji PCDD/F.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji Całkowite LZO, węglowodorów chloroorganicznych, PCDD/F, HCl i Cl₂.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Wszystkie zakłady stosują kombinację technik przetwarzania połączonego strumienia gazów odlotowych przed jego uwolnieniem. Prawie wszystkie zakłady oparte są na czteroetapowym procesie oczyszczania:

- Etap 1: fizyczna separacja - KO bęben lub odmgławiacz.
- Etap 2: obróbka termiczna, albo:
 - spalarnia do obróbki cieplnej ciekłych pozostałości, która działa również jako utleniacz termiczny strumieni gazowych; lub
 - utleniacz termiczny, który oczyszcza tylko strumienie gazowe.
- Etap 3: płuczka mokra do odzyskiwania HCl.
- Etap 4: płuczka żrąca do usuwania wszelkich pozostałości HCl.

Dane na temat projektu oczyszczania łączonego zebrane z kwestionariuszy są podsumowane w poniższych tabelach.

Tabela 11.18: Techniki stosowane w urządzeniu do obróbki z wykorzystaniem wspólnej wentylacji

Techniki		Liczba zakładów (1)			
		Szybkie tłumienie	Redukcja kosztów poboru	Absorpcja HCl	Ostateczna płuczka żrąca
Spalarnia	17	9/3/5	13/0/4	14/3/0	15/0/2
Termalny utleniacz	5	1/3/1	5/0/0	3/2/0	3/0/2
Katalityczny utleniacz	2	0/2/0	1/0/1	0/1/1	2/0/0
(1) W następującej kolejności dla następujących przypadków: Technika zastosowana/nie zastosowana/brak informacji.					

Większość zakładów posiada urządzenia do ograniczania porywania (bębny KO, odmgławiacze). Większość zakładów po obróbce termicznej stosuje scrubbing żrący. Niektóre z wyższych wartości HCl są związane z zakładami, które, jak wynika z kwestionariuszy, wydają się nie używać odmgławiaczy lub scrubbingu żrącego.

Dwa zakłady stosują utleniacze katalityczne, jeden w połączeniu z adsorberami z węgla aktywnego. Obiekty te charakteryzują się niską emisją NO_x, ale wysoką emisją związków organicznych (w porównaniu do utleniaczy termicznych i spalarni) (patrz Tabela 11.19 i Tabela 11.20 poniżej). W związku z tym nie są one uznawane za kandydatów BAT.

Tabela 11.19 podsumowuje dane dotyczące emisji zanieczyszczeń, które są związane z procesem spalania. Tabela 11.20 podsumowuje dane dotyczące emisji zanieczyszczeń związanych z procesem technologicznym.

Tabela 11.19: Emisje z obróbki Chlorek etylenu/chlorek winylu na końcach procesu - Całkowite LZO i parametry spalania.

Zakład	Średnia emisja (mg/Nm ³) (1)				Liczba lat	Monitoring (2)		
	NO _x	CO	SO _x	Całkowite LZO		NO _x	CO	Całkowite LZO
Utleniacze katalityczne								
#6	1	0,1	ND	15 (3)	5	M	M	
#11	5		ND	51 (4)	5	S	C	C
Utleniacze termiczne								
#4	36	10	ND	9	2	S	M	M
#5	16	4,9	0,2	0,6	1	S	S	S
#13b	9	1,1	ND	< 2,4 (5)	2			
#15	33	27	ND	ND	1	M	M	
#16	44	8,1	ND	ND	2	W	C	ND
#21	32	1,3	< 2,0	3,7	2	C	C	C
#22	83	6	ND	0,5	1	S	S	C
#22 (6)	ND	ND	ND	0,3	1			C
Spalarnie								
#1	101	1,7	7,1	0,1	1	S	S	C
#2	42	3,3	ND	ND	4	S	C	
#3	78	1	ND	9 (7)	1	S		S
#7	54	1,7	0	0,1	3	C	C	C
#8	65	< 12	< 3,2	2,2	5	C	C	
#9	70	7,4	ND	< 1	5	S	S	M
#10	29	3,2	ND	< 1 (8)	4	S	S	S
#12a	29	0,2	ND	ND	1	ND	ND	ND
#12b	20	0,2	ND	ND	1	ND	ND	ND
#13a	8,1	1,7	ND	< 2,4 (5)	1	ND	ND	ND
#14a	82	0,7	3,5	0,2	2	C	C	C
#14b	16	0,2	1,2	0,2	2	S	ND	C
#17	58	2,1	2	1,6	4	ND	ND	ND
#18	91	5	ND	1	3	S	S	S

(1) Wszystkie dane w mg/Nm³ (z wyjątkiem PCDD/F w ng/Nm³) oraz na 11 % O₂. Średnio przez 1-5 lat.

(2) C: Ciągłe. W: Co tydzień. M: Co miesiąc. S: Pojedyncze pomiary, zazwyczaj 1-4/r.

(3) Od pomiarów rocznych 2013-2016, zakres 10-18 mg/Nm³.

(4) Głównie metan.

(5) Metan 0,1-0,2 mg/Nm³.

(6) Dodatkowe dane z państwa członkowskiego; emisje z obróbki na końcu procesu (spalarnia, płuczka wodna i żrąca, adsorpcyjny węgiel aktywny).

(7) Metan 4 mg/Nm³.

(8) Bez metanu, który wynosi około 5 mg/Nm³.

Uwaga: ND Brak danych.

Tabela 11.20: Emisje z obróbki końcowej Chlorek etylenu/chlorek winylu - zanieczyszczenia z procesu

Zakład	Średnia emisja (mg/Nm ³) (1)						ng TEQ/ Nm ³	Liczba lat	Monitoring (2)	
	VCM	EDC	Eten	Całkowite LZO	HCl	Cl ₂	PCDD/F		EDC/ VCM/ Eten	HCl
Utleniacze katalityczne										
#6	2	2,3	13	15. (3)	6,7	4,4	0,023	5	M	M
#11	0,45	0,66	13,1	51 (4)	0,4	3	0,01	5	C	M
Utleniacze termiczne										
#4	0,32	0,65	0,32	9	0,6	0,6	0,003	2	M	M
#5	0,02	0	5,53	0,6	12,7	7,2	0,053	1	S	S
#13b	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 2,4 (5)	4,2	0,4	0,019	2	S	S
#15	< LOD	< LOD	< LOD	ND	1,9	2,1	0,061	1	S	M
#16	0	0,03	0	ND	0,8	0,1	0,042	2	W	W
#21	ND	ND	ND	3,7	2,9	< 0,2	0,09	2		C
#22	ND	ND	ND	0,5	4	ND	< 0,05	1		C
#22 (6) (7)				0,3	3 (8)		0,04	1		C
Spalarnie										
#1	ND	ND	ND	0,1	5,4	ND	0,002	1		
#2	< 0,2	< 0,2	ND	ND	3,2	ND	0,02	4	S	C
#3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	9 (9)	< 5	ND	< 0,1	1	S	C
#7	< 1	< 1	< 1	0,1	5,7	1	0,006	3	S	C
#8	< 1	< 1	< 1	2,2	2,1	< 5	0,018	5	M	M
#9	< 1	< 1	< 1	< 1	5,7	< 5	0,121	5	M	M
#10	< 2	< 1	< 5	< 1 (10)	12,4	4,4	0,002	4	S	S
#12a	< 0,01	0,02	< 0,43	ND	28,8	n/d	0,003	1	S	S
#12b	0,002	0,01	< 0,48	ND	2,4	n/d	0,008	1	S	S
#13a	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 2,4 (5)	1,9	0,7	0,008	1	S	S
#14a	ND	ND	ND	0,2	2,4	ND	0,006	2		C
#14b	ND	ND	ND	0,2	3	ND	ND	2		C
#17	< 0,11	< 0,17	ND	1,6	13,5	2,5	0,041	4	S	C
#18	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1	0,7	0,8	0,003	3	S	S

(1) Wszystkie dane w mg/Nm³ (z wyjątkiem PCDD/F w ng/Nm³) oraz na 11 % O₂. Średnie dla 1-5 lat.
(2) C: Ciągłe. W: Co tydzień. M: Co miesiąc. S: Pojedyncze pomiary, zazwyczaj 1-4/r.
(3) Od pomiarów rocznych 2013-2016, zakres 10-18 mg/Nm³.
(4) Głównie metan.
(5) Metan 0,1-0,2 mg/Nm³.
(6) Dodatkowe dane z jednego państwa członkowskiego dla jednego zakładu Chlorek etylenu/chlorek winylu; emisje z obróbki na końcu procesu (spalarnia, płuczka wodna i żrąca, adsorpcyjny węgiel aktywny).
(7) Odpowiada 0,18 g TOC, 1,9 g HCl i 25 ng TEQ PCDD/F na t produktu (VCM + EDC sprzedawane).
(8) Chlor całkowity wyrażony jako HCl.
(9) Metan 4 mg/Nm³.
(10) Bez metanu, który wynosi około 5 mg/Nm³.
Uwaga: < LOD: poniżej granicy wykrywalności.
ND Brak danych.

Całkowite LZO: Większość obiektów wyposażonych w utleniacze termiczne lub spalarnie zgłosiła średnie emisje poniżej 5 mg/Nm³. Tylko kilka zgłoszonych emisji powyżej 5 mg/Nm³, które nie przekroczyły 10 mg/Nm³.

Chlorek etylenu/chlorek winylu: Zarówno w przypadku EDC, jak i VCM, zgłoszone wyniki monitorowania były w większości przypadków poniżej granicy wykrywalności lub granicy oznaczalności, które znacznie różniły się w kwestionariuszach (< 0,01 mg/Nm³ do < 2 mg/Nm³). Zgłoszone średnie wartości powyżej granicy wykrywalności były w zakresie 0,002–0,3 mg / Nm³ dla VCM i 0,01–0,7 mg / Nm³ dla EDC. Katalityczne utleniacze zgłosiły wyższe emisje, a dla etenu i Całkowite LZO również.

HCl: Większość zakładów podała średnie stężenia w zakresie 1-10 mg/Nm³. Trzy obiekty zgłosiły wartości poniżej 1 mg/Nm³, a cztery powyżej (trzy z nich w zakresie 12-14 mg/Nm³).

Chlor: Stężenia chloru mieściły się zazwyczaj w zakresie 0,5-5 mg/Nm³, przy czym trzy zakłady znajdowały się poniżej i jedna powyżej tego zakresu.

NO_x: Wysokie temperatury są potrzebne do zniszczenia niektórych związków chlorowanych, a NO_x należy się spodziewać. Zgłoszone średnie emisje mieściły się w przedziale 9-36 mg/Nm³ dla utleniaczy termicznych i 8-101 mg/Nm³ dla spalarni.

CO: Chociaż niektóre spalarnie zgłosiły emisje CO poniżej 1 mg/Nm³, średnie emisje CO dla utleniaczy termicznych i spalarni mieściły się zazwyczaj w zakresie 1-10 mg/Nm³.

Ciągły monitoring VOC prowadzony był w zakładach wykorzystujących adsorber z węglem aktywnym (jeden połączony z utleniaczem katalitycznym, jeden ze spalarnią) oraz w sześciu pozostałych spalarniach.

Częstotliwości monitorowania dla Chlorek etylenu/chlorek winylu i etanu są zazwyczaj takie same (jeśli w ogóle są monitorowane), od monitorowania tygodniowego do pojedynczego pomiaru. Częstotliwość monitorowania chloru, jeśli jest wykonywana, jest na ogół podobna do tej dla HCl, od ciągłego monitorowania do pojedynczego pomiaru. Monitorowanie PCDD/F przeprowadza się zazwyczaj raz lub dwa razy w roku.

W przypadku HCl, dane z ciągłego monitorowania w ciągu jednego roku z dwóch spalarni Chlorek etylenu/chlorek winylu, które wykorzystują płuczki żrące do ostatecznej redukcji emisji, wykazały następujące rozkłady dla HCl, ze średnią emisją 4,4 mg/Nm³ i poniżej 2 mg/Nm³.

Tabela 11.21: Dystrybucja emisji HCl ze spalarni Chlorek etylenu/chlorek winylu

Stężenie (mg/Nm ³) (3 % O ₂)	Odpowiedni percentyl odpowiadający	
	Dzienna średnia	Średnia 2-godzinna
Zakład 1		
2	8	81
5	58	99,5
10	99,7	99,94
Zakład 2		
2	86	99,3
5	99,7	99,98
10	100	100

Efekty między ośrodkami

- Emisje pochodzące ze spalania paliw (CO, NO_x).
- Ścieki z płuczki żrącej.
- W przypadku zastosowania adsorbentu z węglem aktywnym, odpady z zużytego adsorbentu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechnie zastosowanie

Zmiękczacze termiczne będą preferowane, jeśli płynne pozostałości nie będą spalane na miejscu.

Aspekty ekonomiczne

W przypadku istniejącej instalacji wykorzystującej utleniacz katalityczny, znacznie bardziej opłacalne, jeśli jest to technicznie wykonalne, będzie zmodernizowanie utleniacza katalitycznego w celu osiągnięcia podobnej wydajności redukcji VOC (przy jednoczesnym utrzymaniu niskiej emisji NO_x i PCDD/F) niż zastąpienie go nowym utleniaczem termicznym.

Siły napędowe do wdrożenia

Prawodawstwo.

Przykładowe zakłady

Niektóre z zakładów z gromadzenia danych, jak wskazano powyżej: SolVin, Jemeppe-sur-Sambre (BE); Vinnolit, Gendorf (DE); Vinnolit, Knapsack (Hurth) (DE); Ineos Vinyls, Strenungsund (SE); Shin-Etsu, Botlek (NL); Kem One, Lavera (FR).

11.4.1.4 Odkoksowanie

Odkoksowanie, która jest uważana za operację związaną z innymi niż normalne warunki eksploatacji (OTNOC), jest przeprowadzana regularnie, ale z bardzo niską częstotliwością. Emisje z odkoksowania są zmniejszone przez:

- optymalizację termicznego/mechanicznego odkoksowania w celu zmniejszenia wymaganej częstotliwości odkoksowania; oraz
- odpowiednią redukcję zapylenia na mokro lub na sucho.

11.4.1.4.1 Optymalizacja odkoksowania**Opis**

Optymalizacja termicznego/mechanicznego odkoksowania w celu zmniejszenia wymaganej częstotliwości odkoksowania.

Opis techniczny

Tworzenie się koksu w rurach krakingowych zależy od kilku czynników, a istnieje kilka technik mających na celu ograniczenie powstawania koksu i częstotliwości jego uwęglania (patrz punkt 11.4.3.4), które odpowiednio przyczynią się do zmniejszenia emisji z uwęglania.

Odkoksowanie termiczne

Jako zintegrowana technika, obciążenie pyłem i częstotliwość odkoksowania mogą być zmniejszone poprzez optymalizację warunków pracy, tj. przepływu powietrza, temperatury i zawartości pary w całym cyklu odkoksowania, aby zmaksymalizować usuwanie koksu (patrz sekcja 3.4.1.5).

Mechaniczne odkoksowanie

Optymalizacja mechanicznego odkoksowania (np. piaskowanie) w celu maksymalizacji usuwania koksu w postaci pyłu: Odkoksowanie termiczne można zastąpić (lub zmniejszyć potrzebę odkoksowania termicznego) odkoksowaniem mechanicznym (dyszowanie piaskiem lub kulkowanie) za pomocą turbulentnego strumienia cząstek odpornych na uderzenia w gazie nośnym. Wydajność (w celu zmaksymalizowania usuwania koksu) będzie się koncentrować na warunkach pracy (prędkość przepływu) i doborze stosowanego materiału: nie-kątne, nieścieralne cząstki są porywane w stężeniu od około 0,1 kg do około 10 kg na kg gazu (np. azot), a gaz wprowadza się do wlotu rur pieca z prędkością przepływu gazu odpowiadającą prędkości wylotu gazu 25 m/s do prędkości sonicznej tego gazu, najlepiej przy prędkości wylotu gazu od około 70 m/s do 200 m/s, unikając w ten sposób stosowania płuczki wodnej lub wieży natryskowej. Zapobiega to (lub, w połączeniu z termicznym odkoksowaniem, zmniejsza) emisji CO od strony procesu i emisji z pieca (choć zwiększy to ładunek pyłu do redukcji i wynikające z tego odpady do usunięcia).

Technika ta może wymagać wzmocnienia łuków rur i ułożenia ich w celu ochrony elementów termicznych.

11.4.1.4.2 Redukcja pyłu

W przeciwieństwie do pieców krakingowych niższych olefin, gaz odlotowy nie jest kierowany z powrotem do pieca w celu redukcji emisji CO i pyłu z następujących powodów:

- potrzeba dodatkowych urządzeń bezpieczeństwa procesowego i środków kontroli, aby zapobiec blokowaniu się rur i zapewnić całkowite spalanie koksu;
- koks może zawierać chlorowane węglowodory w stężeniu powyżej 1 %, co prowadziłyby do powstania chlorowodoru, który mógłby uszkodzić komorę spalania i cewki konwekcyjne pieca;
- nadal konieczne byłoby oddzielne usuwanie ciał stałych.

Opis

Użycie scrubbingu pyłu na mokro, cyklonów i/lub filtrów tkaninowych do zatrzymywania pyłu z odkoksowania.

Opis techniczny

W wyniku odkoksowania rurek krakingowych powstaje gaz nośny lub mieszanka pary/powietrza obciążona pyłem. Do usuwania pyłu stosuje się suche i mokre urządzenia redukcyjne (patrz również rozdział 3.4.1.5.4 w rozdziale dotyczącym niższych olefin). Podczas zbierania danych większość operatorów nie określiła stosowanej techniki ograniczania emisji na sucho; filtry tkaninowe mogą być stosowane w przypadku suchego pyłu zamiast lub w połączeniu z cyklonami. Zgodnie z zebranymi danymi trzech operatorów zgłosiło, że stosuje ograniczenia zarówno na mokro, jak i na sucho (a trzech nie stosuje ich wcale), dziewięciu stosuje jedynie ograniczenia na sucho, a pięciu - ograniczenia na mokro.

Usunięty pył jest usuwany jako odpad niebezpieczny.

11.4.1.5 Ulotne emisje do powietrza

Kontrola emisji niezorganizowanych do powietrza i związane z nimi BAT w zakresie monitorowania i zapobiegania/ograniczania opisano w dokumencie BREF dotyczącym CWW.

Ponieważ VCM jest znanym czynnikiem rakotwórczym, w ostatnich latach podejmowano usilne starania w celu zminimalizowania emisji zanieczyszczeń do środowiska, zwłaszcza pochodzących z ukrytych źródeł, przede wszystkim jako środek ochrony zdrowia i bezpieczeństwa, mający na celu zminimalizowanie narażenia w miejscu pracy.

11.4.1.5.1 Programy wykrywania i naprawy nieszczelności

Rygorystyczne systemy LDAR (wykrywania i naprawy nieszczelności) okazały się cenne w zapobieganiu emisjom niezorganizowanym i mają szczególne znaczenie dla zakładów Chlorek etylenu/chlorek winylu.

Emisje lotne są redukowane przez zainstalowanie technologii zabezpieczającej przed wyciekami oraz przez częste kontrole w celu sprawdzenia szczelności wszystkich odpowiednich uszczelnień. Może to być wspierane przez zainstalowanie stałych systemów monitorowania do pomiaru stężenia VCM/EDC.

11.4.1.5.2 Zamknięte systemy odprowadzania ścieków i usuwanie ze ścieków lotnych związków organicznych

Lotne składniki zanieczyszczonych ścieków z procesów technologicznych mogą przedostawać się do atmosfery, dlatego też stosuje się zamknięte systemy zbierania, aby zapobiec emisji przed oczyszczeniem przez usunięcie zanieczyszczeń. Jeśli ścieki z procesu są usuwane do poziomu poniżej 1 ppm EDC (patrz sekcja 11.4.2), wówczas zmniejsza to emisję do powietrza z każdego kolejnego oczyszczania ścieków.

11.4.2 Techniki ograniczania emisji do wody

Dokument BREF LVOC dotyczy tylko oczyszczania ścieków u źródła i konkretnych oczyszczalni wstępnych. Kolejne etapy oczyszczania ścieków zostały opisane w dokumencie BREF dotyczącym CWW. Proces zbierania danych wykazał, że większość instalacji wykorzystuje kombinację technik oczyszczania wstępnego. Wszystkie lokalizacje używają alkalicznego usuwania warstw w celu usunięcia lotnych związków chloroorganicznych, a te, które posiadają fluidalne urządzenie do oksychlorowania, przeprowadzają wstępną obróbkę w celu usunięcia miedzi i zawiesiny.

Ustalenia wynikające z gromadzenia danych podsumowano w tabeli 11.24 w odniesieniu do emisji na wylocie z oczyszczalni, w tabeli 11.25 w odniesieniu do oczyszczania wstępnego, w tym usuwania cząstek stałych, oraz w tabeli 11.22 i tabeli 11.23 poniżej w odniesieniu do wylotu z końcowej oczyszczalni biologicznej. Obejmują one obliczenia dotyczące konkretnych emisji, oparte na zgłoszonych przepływach, stężeniach i zdolnościach produkcyjnych.

Tabela 11.22: Zawartość EDC i VCM w odpadach po końcowym oczyszczeniu

Zakład	EDC (mg/l)	VCM (mg/l)	EDC (g/t EDC oczyszczonego) ⁽¹⁾	VCM (g/t wyprodukowanego VCM)
#2	≤ 0,007	< 0,001	0,011 ⁽²⁾	ND
#3	0,0001	< 0,0005	0,001	ND
#5	0,20	0,03	0,12	0,06
#12	0,08	< 0,1	0,03	ND
#13	0,01	< 0,001	0,02	ND
#15	0,03	< 0,0015	0,15	ND
#16	0,08	0,015	0,036	0,01
#17	0,05	< 0,001	0,26	ND
#21	0,02	< 0,1	0,008	ND
#22	0,01	0,01	0,03	0,06

(1) EDC oczyszczony: Całkowita ilość wyprodukowanego EDC oraz EDC zwrócona z produkcji VCM do oczyszczenia.
(2) Od 2015 r.; ≤ 0,05 g/t w normalnych warunkach eksploatacji.
Uwaga: Średnie z 1-5 lat.
ND: Nie dotyczy.

W przypadku zakładów nr 13 i nr 17 obliczone specyficzne obciążenia EDC są wyższe od tych na wylocie odpędzacza (0,01 g/t i 0,05 g/t), a nie znacznie niższe, co wskazuje, że mogą istnieć inne źródła EDC w zakładzie chemicznym.

Tabela 11.23: Zawartość zanieczyszczeń po końcowym oczyszczeniu biologicznym

Zakład	OC Reaktor	Cu	Mon. Cu (1)	PCDD/F	TSS	COD	Cu (2)	PCDD/F (2)	Oczyszczanie wstępne	
									Preci p./Flocc.	Filtracja
	(3)	mg/l		ng TEQ/l	mg/l	mg/l	g/t EDC	µg TEQ/t EDC		
#2	FL	0,04	W	0,02 (4)	25	38	0,35 (5)	0,09 (6)	Tak	Nie
#3	FL	0,001	M	0,0002	ND	50	0,04	0,01	Nie	Tak
#5	FL	0,016	M	0,03	29	63	0,05	0,09	Tak	Nie
#13	FL	0,003	W	ND	20	122	0,03	ND	Tak	Nie
#15	FL	0,075	W	0,08	30	75	0,23	0,19	Tak	tak
#16	FL	0,04	D	0,02	ND	ND	0,07	0,04	Tak	Nie
#17	FX	0,013	M	< LOD	41	169	0,26	0,00	Nie	Nie
#21	FX	0,08	W	0,09	42	150	0,14	0,22	Nie	Nie
#22	FX	0,01	A	0,01	5	ND	0,06	0,08	Nie	Nie
#22 (7)	FX	0,0029	A	< 0,006	ND	ND	0,02	< 0,04	Nie	Nie

(1) Monitorowanie; zgłaszana częstotliwość monitorowania: D: 1/dzień. W: 1–2/tydzień. M: 1–2/miesiąc. A: 1–3/rok. (2) Na tonę EDC wytwarzanego w procesie oksychlorowania.
(3) FL: Złoże fluidalne z oksychlorowaniem. FX: Oksychlorowanie złoże stałe.
(4) Od 2011-2015 dane dla normalnych warunków pracy; zakres 0,0002-0,038 ng i-TEQ/l.
(5) 0,14-0,28 g/t w latach 2012-2015; spodziewana dalsza redukcja ze względu na odnowienie oczyszczania wstępnego.
(6) Od 2011-2015 dane dla normalnych warunków pracy; zakres 0,001-0,28 µg i-TEQ/t.
(7) Dodatkowe dane z jednego państwa członkowskiego; wartości średnie oparte na dziennych próbkach proporcjonalnych do przepływu (z wyjątkiem PCDD/F).
Uwaga: < LOD: Poniżej granicy wykrywalności.
ND Brak danych.

W przypadku ścieków końcowych w obliczeniach nie uwzględnia się faktu, że do emisji mogą przyczynić się inne procesy/źródła poza produkcją Chlorek etylenu/chlorek winylu. Oznacza to, że w tych przypadkach obliczone obciążenia właściwe będą wyższe niż rzeczywiste emisje z procesu Chlorek etylenu/chlorek winylu.

Na przykład w przypadku EDC, w przypadku zakładów nr 13 i 17 ładunki wynikające ze zgłoszonych stężeń są wyższe niż te w ściekach z urządzeń do usuwania odpadów, które mogą być traktowane jako wskazówka istnienia dalszych źródeł. W przypadku miedzi i PCDD/F emisje są również zgłaszane w miejscach, w których EDC jest wytwarzany wyłącznie w procesie ze stałym złożem, bez podania źródeł w kwestionariuszach. W odniesieniu do jednego zakładu ze stałym złożem do chłodzenia, państwo członkowskie dostarczyło dane z pomiarów, które wskazują, że około połowy średniego stężenia w ściekach końcowych wynoszącego około 8 µg/l (na podstawie pomiarów rocznych przez kilka lat) można przypisać do procesu produkcji Chlorek etylenu/chlorek winylu (w tym emisji spowodowanych korozją), co odpowiadałoby średniej emisji 0,025 g/t zdolności do chłodzenia, a reszta pochodziłaby z innych procesów/źródeł (np. produkcji PCW i oczyszczania wody chłodzącej).

11.4.2.1 Techniki zmniejszania ładunku organicznego do bloku WWT

11.4.2.1.1 Odpędzanie w celu usunięcia VOC

Opis

Usuwanie strumieni ścieków zawierających lotne chlorowane węglowodory.

Opis techniczny

Lotne chlorowane związki organiczne, takie jak EDC, VCM, trójchlorometan i czterochlorek węgla mogą być skutecznie usuwane za pomocą pary wodnej lub powietrza do stężeń mniejszych niż 1 mg/l. EDC z górnej części kolektorów ściekowych jest kondensowany przez kondensator wodny. Odebrane związki mogą być poddane procesowi recyklingu.

W zależności od układu instalacji, usuwanie materiału może być wykonywane pod ciśnieniem atmosferycznym lub w próżni. Oczekuje się, że usuwanie izolacji próżniowej zapewni najlepszą wydajność usuwania izolacji, ale wymaga większych kolumn i pomp próżniowych. Ścieki przedostają się do kolumny przy pH > 10 w celu uniknięcia korozji i umożliwienia zniszczenia chloru (patrz następna sekcja). Kolumna posiada dwa lub trzy złoża do pakowania ze stali nierdzewnej lub tworzywa sztucznego, lub posiada tacki.

Kilka zakładów stosuje również usuwanie osadu z usuwania ciał stałych (patrz sekcja 11.3.2), zanim trafi on do prasy filtracyjnej, a także do ścieków z prasy filtracyjnej. Odnosi się to głównie do zakładów, w których usuwanie zanieczyszczeń stałych odbywa się przed usuwaniem ścieków.

Praca odpędzaczy będzie zazwyczaj kontrolowana przez parametry fizyczne. Aby zapewnić skuteczność usuwania, wylot odpędzacza jest monitorowany w krótkich odstępach czasu (np. co 20 minut) pod kątem EDC/węglowodorów chlorowanych za pomocą chromatografii gazowej headspace, która jest podłączona do systemu alarmowego online. Kontrola procesu może być uzupełniona o dodatkowe monitorowanie rozpuszczonego węgla organicznego (DOC).

Usuwanie lotnych związków organicznych ze ścieków zostało opisane bardziej szczegółowo w dokumencie BREF CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji zanieczyszczeń pochodzących ze ścieków.
- Ograniczenie emisji chlorowanych węglowodorów organicznych do wody.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Tabela 11.24: Zawartość zanieczyszczeń w odpływie ze kolumny odpędowej Chlorek etylenu/chlorek winylu

Zakład	EDC (mg/l)	VCM (mg/l) (1)	Monitorowanie (2)	EDC (g/t) (3)(4)	VCM (g/t) (1)(4)(5)
#1	0,09	0	S	0,003	0,000
#2	0,19	< 0,001	W	0,08	0,000
#3	0,03	0	M	0,007	0,000
#4	0,5	*	D	0,11	0,000
#7	0,36	0	W	0,11	0,000
#8	< 0,2	*	M	0,000	*
#9	< 0,2	< 0,1	M	0,000	0,000
#10	0,024	< 0,1	W	0,005	0,000
#11	0,14	*	C	0,09	*
#13	0,09	< 0,01	W	0,01	0,000
#16	0,08	0,014	W	0,05	0,012
#17	0,19	0,001	D	0,45	0,007
#18	0,23	*	W	0,07	*
#21	0,17	0,021	D	0,02	0,011
#22	0,13	0,011	D	0,04	0,07
#22 (6)	0,07	0,017	D	0,04	<0,009

(1) * : Brak danych i/lub brak produkcji VCM.
(2) Raportowana częstotliwość monitorowania:
C: Ciągłe. D: 1–3/dzień. W: 1–3/tydzień. M: 1–2/miesiąc. S: Pojedynczy pomiar.
(3) g/t oczyszczonego EDC (całkowita ilość wyprodukowanego EDC i EDC zwróconego z produkcji VCM do oczyszczenia).
(4) Dane <granica wykrywalności interpretowana jako 0,000.
(5) g/t wyprodukowanego VCM.
(6) Dodatkowe dane z jednego państwa członkowskiego; średnia roczna w oparciu o dzienne próbki proporcjonalne do przepływu.
Uwaga: Średnie z 1-5 lat.

Zgłaszane średnie wartości stężenia na wyjściu odpędzaczów wykazują duże zróżnicowanie (EDC: 0,024–9,5 mg/l; VCM: 0,001–0,23 mg/l). Z 20 zakładów 12 zgłosiło średnie emisje EDC wynoszące < 0,2 mg/l, 14 zakładów wynoszące < 0,4 mg/l i 15 zakładów wynoszące ≤ 0,5 mg/l; tylko te ostatnie są wymienione w tabeli 11.24. Jeśli chodzi o obciążenia właściwe, emisje te odpowiadają zakresowi 0,005-0,45 g EDC/t wydajności oczyszczania EDC dla instalacji o stężeniu EDC na wyjściu z komory usuwania odpadów poniżej 0,5 mg/l.

Można stwierdzić, że większość tych zakładów będzie zazwyczaj spełniać wymogi ELV decyzji OSPAR 98/4, czyli 0,7 g węglowodorów chlorowanych na tonę wydajności oczyszczania EDC (średnia roczna). Zazwyczaj, ze względu na większą lotność i prawdopodobne niższe stężenie na wlocie, stężenia VCM są znacznie niższe niż EDC, zazwyczaj poniżej 0,05 mg/l.

Raportowane częstotliwości monitorowania wahają się od stałych do miesięcznych; może to odnosić się do częstotliwości faktycznie stosowanych do kontroli wydajności procesu lub do (niższych) częstotliwości zalecanych przez organy. W przypadku 5 z 15 zakładów wymienionych w tabeli 11.24 zgłoszone emisje opierają się na codziennym lub ciągłym pobieraniu próbek; obejmują one zazwyczaj górną część zakresu emisji (0,1-0,5 mg EDC/l) (podczas gdy 5 zakładów, które zgłosiły emisje poniżej 0,1 mg/l, prowadziło monitorowanie tygodniowe lub miesięczne).

Zdejmowanie izolacji odbywa się zazwyczaj pod ciśnieniem atmosferycznym. Dwa zakłady zgłosiły użycie próżni. Rozbiórka pod ciśnieniem, która zgodnie z zebranymi danymi jest stosowana tylko w jednym miejscu, wykazuje stosunkowo niską wydajność w zakresie osiągniętego stężenia na wylocie.

Efekty między ośrodkami

- Energia do wytwarzania próżni (pompy).
- Ciepło do wytwarzania pary (dostępne z procesu).

Zużycie pary do usuwania odpadów wymagane do osiągnięcia stężenia EDC wynoszącego 0,16 mg/l w odpływie z urządzenia może być do 25 % wyższe w porównaniu ze zużyciem wymaganym do osiągnięcia 0,32 mg/l.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zgodnie ze zgromadzonymi danymi, wszystkie instalacje EDC i Chlorek etylenu/chlorek winylu używają odpędzaczy do oczyszczania wstępnego.

W przypadku niskich stężeń na wylocie, na skuteczność usuwania izolacji może mieć wpływ twardość wody (zwłaszcza przy recyklingu wody zebranej z płyt).

Siły napędowe do wdrożenia

Prawodawstwo (np. decyzja OSPAR 98/4).

Przykładowe zakłady

Anwil, Włocławek (PL); Ineos ChlorVinilys, Wilhelmshaven (DE); Kem One, Lavera (FR); Solvin, Jemeppe-sur-Sambre (BE); Vinnolit, Gendorf (DE); Ineos ChlorVinilys, Rafnes (NO); Spolana, Neratovice (CZ)

11.4.2.1.2 Hydroliza w celu usunięcia nielotnych substancji organicznych (chloralu)

Opis

Rozkład hydratu chloralu poprzez obróbkę alkaliczną (hydrolizę).

Opis techniczny

Aldehyd trójchlorooctowy (chloral) jest obecny w ściekach z procesu oksychlorowania jako wodzian chloralu. Hydroliza jest przeprowadzana przy zasadowym pH w celu rozkładu wodzianu chloralu z procesu oksychlorowania: w warunkach zasadowych, wodan chloralu rozkłada się w reakcji egzotermicznej na trójchlorometan (który następnie jest usuwany przez odrywanie) i mrówczan (który jest łatwo biodegradowalny).

Żrący środek (np. roztwór wodorotlenku sodu) jest dodawany do ścieków przed usuwaniem, aby zapewnić warunki alkaliczne ($\text{pH} > 10$).

Ta sama reakcja jest używana do usuwania chloru z EDC poprzez płukanie żrące.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji związków chlorowanych do wody.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Wzrost frakcji trichlorometanowej na wyjściu odpędzacza do procesu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Oczekuje się, że koszty będą niskie. W celu usunięcia ciał stałych i tak konieczne byłoby dodanie substancji żrących w dalszej części (patrz sekcja 11.4.2.2.3).

Sily napędowe do wdrożenia

Prawodawstwo.

Przykładowe zakłady

Szeroko stosowane.

11.4.2.2 Techniki ograniczania emisji miedzi, TSS i PCDD/F do jednostki oczyszczalni ścieków

Straty katalizatora są główną przyczyną emisji miedzi do wody. PCDD/F wytwarzane podczas oksychlorowania mają silne powinowactwo do powierzchni cząstek stałych, takich jak katalizator oksychlorowania.

Emisja miedzi i PCDD/F do wody zależy zatem od wyboru procesu i zastosowanego sposobu oczyszczania ścieków. Oksychlorowanie stacjonarne nie ma praktycznie żadnego przeniesienia katalizatora miedziowego. Technologia złoża fluidalnego pozwala na przeniesienie części drobnych cząstek katalizatora do ścieków procesowych. Po oczyszczeniu ścieków (poprzez wytrącanie chemiczne, flokulację i filtrację) konieczne jest ich oczyszczenie, aby zapewnić skuteczne usunięcie PCDD/F i miedzi.

11.4.2.2.1 Wybór procesu: Zastosowanie reaktorów ze stałym złożem do oksychlorowania

Na obecność związków dioksynopochodnych w ściekach z produkcji EDC ma wpływ technologia stosowana w procesie oksychlorowania.

- Oksychlorowanie stacjonarne nie ma praktycznie żadnego przeniesienia katalizatora miedzianego, który potencjalnie mógłby być zanieczyszczony PCDD/F, ale zużyty katalizator musi być regularnie usuwany z reaktorów.
- Technologia złoża fluidalnego pozwala na przeniesienie części drobnych cząstek katalizatora do ścieków procesowych. Ścieki muszą być wstępnie oczyszczone przez odpowiednie połączenie wytrącania chemicznego, flokulacji i filtracji, aby usunąć te drobiny, które następnie muszą być usunięte jako odpady niebezpieczne. Możliwe jest osiągnięcie bardzo niskiej emisji PCDD/F i Cu do wody.

Podczas gdy zastosowanie złoża katalizatora fluidalnego prowadzi do większego porywania katalizatora do systemu przetwarzania gazów procesowych, zapewnia ono lepszą kontrolę temperatury (brak punktów zapalnych) i tym samym ogranicza powstawanie produktów ubocznych.

Opis

Zastosowanie reaktorów stacjonarnych do oksychlorowania (jeżeli korzyści nie są równoważone różnicami w zakresie wydajności procesu na korzyść procesu złoża fluidalnego).

Opis techniczny

Oksychlorowanie **stacjonarne** odbywa się w jednym lub kaskadowych reaktorach z zatkanymi rurkami przepływowymi w temperaturze 230-300 °C z katalizatorem (chlorek miedziowy na tlenku glinu) umieszczonym w rurkach, podczas gdy woda chłodząca płynie po stronie płaszcza w celu kontroli temperatury. Złoże katalizatora składa się zazwyczaj z chlorku miedziowego na tlenku glinu i dodatków takich jak grafit (jako rozcieńczalniki) w celu zróżnicowania aktywności katalizatora. Wielkość reaktorów rurowych waha się od 2 m do 5 m średnicy i od 4 m do > 10 m długości. Mogą one składać się z kilku tysięcy rurek na katalizator.

Ze względu na wysoce egzotermiczną reakcję oksychlorowania konieczna jest szczególna ostrożność w celu zapewnienia kontroli temperatury, która jest osiągana poprzez różne poziomy aktywności katalizatora na różnych etapach reaktora i dzielone dodawanie tlenu. Aby osiągnąć różne poziomy aktywności, stosuje się rozcieńczalniki (zazwyczaj grafit) lub katalizatory stopniowe (np. z CuCl_2 i KCl). Tak więc aktywność katalizatora na wlocie do reaktora jest zwykle niska i wzrasta do maksimum na wylocie. Rozcieńczanie katalizatora wymaga dokładnych technik mieszania i odpowiednich procedur ładowania w celu uniknięcia demixingu, tj. oddzielenia rozcieńczalnika od aktywnego katalizatora, gdy używane są różne materiały. W kaskadach reaktora można stosować dzielony dodatek tlenu, który może również służyć do łatwiejszego unikania mieszanek wybuchowych na wlocie do reaktora i ewentualnie do redukcji produktów ubocznych utleniania.

W celu poprawy transferu ciepła i selektywności, etylen może być podawany w nadmiarze; nieprzereagowany etylen w gazie odlotowym z reaktora jest wysyłany do bezpośredniego reaktora chlorowania w celu konwersji na EDC.

Reaktory utleniające ze **złożem fluidalnym** są zazwyczaj pionowymi zbiornikami cylindrycznymi wyposażonymi w siatkę nośną i układ napowietrzania, zaprojektowanymi w celu zapewnienia dobrej fluidyzacji i dobrego rozprowadzenia wsadu. Reakcja jest przeprowadzana na nieco niższej temperaturze (zwykle w okolicach $220\text{-}260^\circ\text{C}$). Reaktory fluidalne oferują korzyści w postaci lepszego przekazywania ciepła i niemalże izotermicznej pracy, a reakcja może przebiegać w granicy wybuchowości, co sprawia, że kontrola zasilania jest mniej krytyczna. Nie można jednak uniknąć efektu backmixingu, który wpływa na konwersję i selektywność. Ciepło z reakcji jest wykorzystywane do wytwarzania pary lub jest przekazywane do układu gorącego oleju przez wewnętrzne węzownice chłodzące umieszczone w złożu fluidalnym.

W przeciwieństwie do reaktorów ze stałym złożem, reaktory fluidalne cierpią na ciągłą utratę katalizatora. Jest ona częściowo odzyskiwana z gazu procesowego przez cyklony i/lub systemy filtracji; reszta znajduje się głównie w ściekach z systemu tłumienia, a następnie jest prawie całkowicie usuwana przez wstępne oczyszczanie ścieków w celu zmniejszenia emisji miedzi i PCDD/F, przy czym wyprodukowany osad jest usuwany jako odpad niebezpieczny.

Tabela 11.25 przedstawia porównanie procesów. Jednak wiele problemów każdego z tych procesów można zminimalizować dzięki umiejętnemu działaniu i odpowiednim środkom:

- Na przykład, zmiana katalizatora w złożu nieruchomym nie musi wymagać długiego przestoju, ponieważ katalizator może być ładowany w reaktorze zapasowym, co umożliwia szybką zmianę.
- Dobre przenoszenie ciepła można również osiągnąć w złożu stałym, a nawet blisko izotermicznej pracy jest możliwe, gdy stosuje się kombinację wzoru obciążenia katalizatora i właściwej kontroli reaktora.
- W przypadku reaktora ze złożem fluidalnym emisja do wody pochodząca z porywania katalizatora może być zminimalizowana poprzez częściowe odzyskanie z gazu technologicznego (cyklon lub filtracja), a następnie usunięcie części stałych ze ścieków i właściwe postępowanie z osadem.

Tabela 11.25: Porównanie systemów oksychlorowania ze złożem fluidalnym i ze złożem stałym

Kwestia techniczna	Złoża fluidalne	Stale złożo
Wymiana ciepła	Dobre przenoszenie ciepła	Problemy z kontrolą temperatury z powodu ogólnie słabej wymiany ciepła
	Blisko izotermiczna operacja	Rozkład temperatur w złożu katalizatora nie jest jednolity
	Dobra kontrola temperatury	Niejednolita temperatura może mieć wpływ na selektywność produktu
	Zawsze dobre mieszanie cząstek katalizatora	Statyczne cząstki katalizatora prowadzą do zatykania się porów lub koksowania, co zwiększa ryzyko przebicia się przez nieprzereagowane substancje
Parametry użytkowe		
Czystość EDC	Wysokie	Niższe
Wydajność etylenu	Brak informacji	Więcej produktów ubocznych, ale zrekomensowanych przez mniejsze utlenianie etylenu
Spadek ciśnienia	Niższy i bardziej stabilny	Wyższy - spadek ciśnienia wzrasta z powodu tworzenia się koksu i degradacji właściwości mechanicznych złoża stałego
Wydajność katalizatora	Stabilne osiągi	Szybsza dezaktywacja katalizatora
Serwis		
Zmiana katalizatora	Tylko szybkie wytwarzanie katalizatora	Dłuższe wyłączenie w celu zmiany - każda kompletna zmiana katalizatora
Bezpieczeństwo		
Mieszanki łatwopalne	Tlen jest zwykle wprowadzany oddzielnie od etylenu i dlatego reaktory są zwykle tylko mieszane w złożu. Złożo fluidalne działa następnie jako przerywacz płomienia, co wyklucza lub zmniejsza ryzyko wybuchu w zależności od konstrukcji sieci dystrybucyjnej i rozpylacza	Wszystkie reaktory (HCl, etylen i tlen) są mieszane przed wprowadzeniem do reaktorów, stąd większe ryzyko gromadzenia się palnych mieszanin
Emisje		
Oksychlorowanie generuje PCDD/F niezależnie od rodzaju złoża. PCDD/F są częściowo adsorbowane na cząsteczkach katalizatora	Pewne porywanie cząstek katalizatora	Brak porywania podczas normalnej pracy. Szczególnej uwagi wymaga jednak wymiana katalizatora (co rok do trzech lat). Po tej operacji często następuje operacja mycia. Technologia ta generuje odpadowy katalizator obciążony PCDD/F, który musi być odpowiednio traktowany
Źródło: [126, ECVN 2013].		

Niektóre firmy (poza Europą) łączą oba procesy, najpierw reagując na gazy w izotermicznym złożu fluidalnym, a następnie przepuszczając je przez złożo stałe w celu uzyskania optymalnych wydajności i konwersji.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Istnieje niski potencjał emisji miedzi i PCDD/F do ścieków. Nie ma więc żadnych odpadów (osadów) z usuwania miedzi i PCDD.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dane z jednego państwa członkowskiego w odniesieniu do miedzi w ściekach z jednostki Chlorek etylenu/chlorek winylu z oksychlorowaniem na złożu stałym, przed połączonym końcowym oczyszczaniem (pomiarów rocznych przez siedem lat): zakres: 31-222 µg/l i średnia: 126 µg/l, co odpowiada ładunkowi właściwemu około 0,09 g/t wydajności oksychlorowania. Te emisje miedzi mają pochodzić częściowo ze stopów miedzi używanych w materiale, z którego wykonane są rury.

Efekty między ośrodkami

W porównaniu z procesem złoża fluidalnego, większe zużycie katalizatora i większa ilość odpadów ze zużytego katalizatora.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ponieważ wybór procesu (złożo stałe w porównaniu ze złożem fluidalnym) determinuje podstawowy układ całej instalacji oksychlorowania, technika ta ma zastosowanie tylko w przypadku nowych instalacji.

Jak opisano, wybór procesu będzie miał wpływ na wyniki w zakresie ochrony środowiska w kilku aspektach. W zależności od rozwoju technicznego, korzyści płynące z procesu ze złożem stałym w zakresie zapobiegania emisji do ścieków mogą zostać zrównoważone przez korzyści płynące z procesu ze złożem fluidalnym w zakresie ogólnej wydajności procesu.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Względy ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Technologia złoża stacjonarnego jest wykorzystywana i licencjonowana przez różne firmy, np. INEOS.

Przykładowe zakłady w gromadzeniu danych: Spolana, Neratovice (CZ); Ineos Vinyls, Stenungsund (SE).

11.4.2.2 Odzysk drobnych cząstek katalizatora z fazy gazowej**Opis**

Cyklon lub system filtracji suchych katalizatorów jest stosowany w celu zmniejszenia strat katalizatorów z reaktora fluidalnego, a więc również ich przenoszenia do ścieków.

Opis techniczny

Cyklony lub filtracja są stosowane do zatrzymywania cząstek katalizatora przed kontaktem gazu procesowego z wodą.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja odpadów niebezpiecznych z oczyszczania wstępnego ścieków.
- Ograniczenie możliwości emisji miedzi i PCDD/F do wody.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Cyklony są szeroko stosowane do zatrzymywania katalizatora z reaktora fluidalnego, a technika ta polega na maksymalizacji odzysku poprzez odpowiednią konstrukcję. Filtracja jest dostępna jako cecha licencjonowanych procesów oksychlorowania.

Siły napędowe do wdrożenia

Względy ekonomiczne i środowiskowe.

Literatura źródłowa

Do filtracji: [16, Uhde.ThyssenKrupp 2011].

11.4.2.2.3 Obróbka wstępna w celu usunięcia drobnych cząstek katalizatora (TSS), miedzi i PCDD/F ze ścieków

Opis

Usuwanie drobnych cząstek katalizatora (zawiesiny całkowitej (TSS)), miedzi i PCDD/F poprzez odpowiednie połączenie wytrącania chemicznego, koagulacji i flokulacji oraz filtracji membranowej.

Opis techniczny

Miedź z porywanego katalizatora miedziowego z procesu oksychlorowania może być częściowo rozpuszczona w ściekach z procesu kwasowego. Rozpuszczona miedź może być usunięta przez alkaliczne wytrącanie przy pH 8-9 lub wyższym. Zawieszony katalizator i wytrącona miedź mogą być następnie oddzielone przez flokulację i usuwanie ciał stałych, zazwyczaj przez sedimentację i filtrację. Filtracja jest zazwyczaj przeprowadzana jako filtracja membranowa (mikro- lub ultrafiltracja), oczyszczająca zawiesinę po dekantacji lub całkowity ściek z usuwania ciał stałych. Osad jest odwadniany, zwykle za pomocą komorowej prasy filtracyjnej, przed usunięciem go jako odpadu niebezpiecznego.

W większości przypadków oczyszczanie wstępne w celu usunięcia ciał stałych odbywa się za pomocą odpływu z instalacji oksychloracji. Jednak w niektórych przypadkach odbywa się to przed odpędzaniem. Następnie należy zadbać o to, aby uniknąć emisji lotnych, a osady ściekowe muszą być odpowiednio oczyszczone. Techniki, które zmniejszają TSS, zmniejszają również zawartość PCDD/F.

Poza pomiarem pH dla działania oczyszczalni, w celu zapewnienia dobrego działania wymagane jest monitorowanie zawartości substancji stałych w wylocie.

Opady chemiczne, flokulacja i filtracja membranowa zostały opisane bardziej szczegółowo w dokumencie BREF CWW.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji zanieczyszczeń do wody (miedź i PCDD/F) oraz w odpadach (osady ściekowe z oczyszczania biologicznego).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Tabela 11.26 zawiera zestawienie średnich stężeń z zebranych danych i odpowiadających im ładunków specyficznych dla miedzi, TSS i PCDD/F po obróbce wstępnej. W tabeli 11.27 podano zakresy średnich rocznych dla tych parametrów.

Tabela 11.26: Średnia zawartość zanieczyszczeń w ściekach z Chlorek etylenu/chlorek winylu po obróbce wstępnej

Zakład	Miedź (mg/l)	PCDD/F (ng TEQ/l)	pH	TSS (mg/l)	COD (mg/l)	Miedź (g/t EDC) (1)	PCDD/F (µg TEQ/t z EDC) (1)
#1	0,6	ND	ND	17	ND	0,05	ND
#6	0,4	0,8	8,6	47	763	0,2	2,8
#7	0,6	0,6	8,8	20	1296	0,5	0,5
#8	0,4	ND	8,2	33 (2)	529	0,3	ND
#9	0,3	0,2	7,5	7	ND	0,2	0,1
#10	0,2	0,2	10,4	10	2978	0,1	0,1
#11	0,4	1,5	10,4	ND	3129	0,2	0,7
#15	0,5	0,8	8,7	75	425	0,9	1,3

(1) Obciążenie na tonę zdolności do oksychlorowania EDC.
(2) Trend: TSS 37-64 mg/l przez pierwsze trzy lata, 9 mg/l przez ostatnie dwa lata.
Uwaga:
Wszystkie zakłady wykorzystują do procesu oksychlorowania złożę fluidalne.
Wszystkie zakłady łączą flokulację/recypitację i filtrację do oczyszczania wstępnego.
ND Brak danych.

Tabela 11.27: Zawartość zanieczyszczeń w odpadach Chlorek etylenu/chlorek winylu po oczyszczeniu wstępnym – zakresy średnich rocznych

Zakład	Liczba lat	Stężenie			Monitoring (1)	
		Cu mg/l	PCDD/F ng TEQ/l	TSS mg/l	Cu	TSS
#1	< 1	0,6	ND	17	S	ND
#6	5	0,34–0,53	0,28–1,8	40–52	W	W
#7	3	0,58–0,6	0,04–1,58	16–26	W	W
#8	5	0,3–0,6	ND	9–64 (2)	W	W
#9	5	0,27–0,71	0,04–0,61	6–9	M	M
#10	5	0,12–0,36	0,05–0,42	8–15	W	D
#11	5	0,16–0,61	0,34–4,17	ND	M	ND
#15	1	0,54	0,8	75	W	D

(1) D: 1–2/dzień. W: 1–3/tydzień. M: 1/miesiąc. S: Pojedynczy pomiar.
(2) Trend: TSS 37-64 mg/l przez pierwsze trzy lata, 9 mg/l przez ostatnie dwa lata.
Uwaga:
Wszystkie zakłady wykorzystują do procesu oksychlorowania złożę fluidalne.
Wszystkie zakłady łączą flokulację/recypitację i filtrację do obróbki wstępnej. ND Brak danych.

Wszystkie zakłady, w których zastosowano flokulację/recypitację i filtrację. Oczekuje się, że filtracja membranowa ścieków doprowadzi do bardzo niskich poziomów TSS i PCDD/F, co potwierdzają dane PCDD/F dla zakładu nr 3 (tabela 11.23). Wyższe wartości podane dla oczyszczania wstępnego wskazują, że w tych przypadkach filtracja nie jest w pełni stosowana.

Średnie emisje zawiesin (TSS) wahają się od 7 mg/l do 75 mg/l, co odzwierciedla głównie różnice w działaniu procesu oczyszczania, ponieważ dotyczą one podobnych ścieków z tego samego procesu. Dane wskazują na korelację stężeń TSS i PCDD/F.

W przypadku TSS dwa z siedmiu zakładów zgłosiły średnie stężenia TSS (średnio od roku do pięciu lat) wynoszące ≤ 10 mg/l (przy czym maksymalna średnia roczna wynosi 15 mg/l), a w trzecim zakładzie (zakład nr 8) odnotowano poprawę ze stężeń wynoszących około 60 mg/l (pierwsze trzy lata) do 9 mg/l (ostatnie dwa lata).

Dwa inne miejsca zgłosiły średnie stężenia ≤ 20 mg/l (przy czym maksymalna średnia roczna wynosi 26 mg/l).

Dla PCDD/F zakłady te mieszczą się w zakresie 0,2-0,6 ng TEQ/l (lub 0,2-1,6 ng TEQ/l w odniesieniu do maksymalnych średnich rocznych), co odpowiada ładunkowi specyficznemu 0,1-0,5 $\mu\text{g TEQ/t}$ wydajności oksychlorowania (lub 0,2-2,1 $\mu\text{g/t}$ w odniesieniu do maksymalnych średnich rocznych), który dla większości zakładów/lat jest mniejszy niż ELV 1 $\mu\text{g/t}$ dla ścieków końcowych podanych w decyzji OSPAR 98/4.

Średnie stężenie miedzi znajduje się w wąskim zakresie 0,2-0,6 mg/l dla wszystkich zakładów. Odrzucając najgorsze wyniki w zakresie usuwania ciał stałych (zakład nr 15), wszystkie zakłady znajdują się w zakresie 0,05-0,5 g/t wydajności utleniania (lub 0,1-0,6 g/t w odniesieniu do maksymalnych średnich rocznych), która jest mniejsza niż ELV 1 g/t dla ścieków końcowych podanych w decyzji OSPAR 98/4.

W odniesieniu do zawartości zanieczyszczeń po łącznym końcowym oczyszczaniu biologicznym (patrz tabela 11.23), jeżeli odnoszą się one do oksychlorowania (złoża fluidalnego) jako hipotetycznego jedyne źródła, odpowiadające im ładunki właściwe wahałyby się od 0,03 g/t do 0,08 g/t zdolności do oksychlorowania miedzi (odrzucający zakład nr 2 i ponownie zakład nr 15) oraz 0,01-0,19 $\mu\text{g TEQ/t}$ zdolności do oksychlorowania PCDD/F, co jest korzystne w porównaniu z ELV z wyżej wymienionej decyzji OSPAR 98/4.

Efekty między ośrodkami

Osady z usuwania ciał stałych (odpady niebezpieczne).

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechnie zastosowanie

Sily napędowe do wdrożenia

Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska (np. decyzja OSPAR 98/4).

Przykładowe zakłady

Anwil, Włocławek (PL); Ercros, Vila-Seca (ES); SolVin, Jemeppe-sur-Sambre (BE); Innovyn, Martorell (ES); SolVin, Rheinberg (DE); SolVin, Tavaux (FR); SolVin, Zandvliet (Antwerpia) (BE); Ineos ChlorVinyls, Tessenderlo (BE)

11.4.3 Techniki zmniejszania zużycia surowców i wytwarzania odpadów

Zużycie surowców i wytwarzanie odpadów są ograniczane przez działania mające na celu:

- zwiększyć selektywność i tym samym zmniejszyć powstawanie niepożądanych związków w wyniku reakcji ubocznych;
- odzyskać materiał do ponownego użycia;
- oczyścić materiał, aby umożliwić jego ponowne użycie;
- ograniczyć konieczność stosowania środków ograniczających, które zużywają surowce i wytwarzają odpady.

Ponowne wykorzystanie produktu ubocznego HCl na drodze oksychlorowania stanowi główny element zrównoważonego procesu, ale może być również wprowadzone do obrotu w celu wykorzystania go do innych celów. Recykling jest również nieodłącznie związany z tym procesem. Odnosi się to głównie do nieprzereagowanego etylenu z instalacji VCM, a często także do procesu oksychlorowania, ale także do kilku innych strumieni procesowych.

11.4.3.1 Chlorowanie bezpośrednie

Wydajność i selektywność są wysokie (> 99 %) i są zapewnione dzięki stosowaniu wsadów o wysokiej czystości i odpowiednich warunkach reakcji. Uważa się, że ulepszenia katalizatorów (np. zastąpienie chlorku żelaza innymi solami nieorganicznymi) jeszcze bardziej zmniejszają powstawanie produktów ubocznych przy chlorowaniu w wysokiej temperaturze (patrz broszura Uhde/Vinnolit [16, Uhde.ThyssenKrupp 2011]).

W przeciwieństwie do procesu HTC, w procesie LTC katalizator musi być usunięty z produktu przez płukanie, co oznacza utratę katalizatora i prowadzi do wytwarzania osadów jako odpadów (patrz: sekcje 11.2.2.1 i 11.4.2.2).

11.4.3.2 Oksychlorowanie

Optymalizacja procesu w celu zmniejszenia zużycia materiału wsadowego, poprawy wydajności procesu i zmniejszenia ilości odpadów uwzględni między innymi następujące kwestie:

- Kontrola temperatury reakcji: powyżej 325°C katalizator jest dezaktywowany i zwiększa się produkcja produktów ubocznych, co prowadzi do wytwarzania CO i CO₂. Praca w wyższej temperaturze prowadzi do zwiększonego powstawania produktów ubocznych.
- Optymalna konstrukcja układu katalitycznego (rozcieńczenie, wielkość cząstek, przygotowanie, itp.) może zapobiec przegrzaniu i powstawaniu zanieczyszczeń.
- Reaktory fluidalne prowadzą do powstania mniejszej ilości produktów ubocznych ze względu na bardziej jednorodną temperaturę. Reaktory fluidalne wytwarzają ciągłe odpady niebezpieczne z oczyszczania wstępnego ścieków (osad z zanieczyszczonym katalizatorem i środkami flokulacyjnymi), podczas gdy reaktory stałonośne wykazują wyższe wskaźniki zużycia katalizatora, które powstają podczas okresowej wymiany katalizatora. Patrz sekcja 11.4.2.2.
- Oksychlorowanie wsadu: tlen prowadzi do wyższych wydajności niż powietrze. Patrz: sekcja 11.4.1.1.2.
- Środki mające na celu zminimalizowanie strat wentylacyjnych EDC (takie jak skraplacze lub absorpcja EDC lub chłodzenie chłodzone) znacznie poprawiają wydajność.
- Czystość HCl (świeżego i poddanego recyklingowi): W większości przypadków jako źródło chloru stosowany jest HCl z sekcji krakingu EDC. Zawartość organiczna musi być kontrolowana (np. VCM, acetylen), aby uniknąć reakcji ubocznych, które obniżą wydajność procesu w zakresie zużycia surowców. Zob. również sekcja 11.4.1.1.1. Selektywne uwodornienie na etylen jest często stosowane do usuwania acetyleny z odzyskanego HCl.

11.4.3.3 Krakowanie EDC i oczyszczanie VCM

Optymalizacja procesu w celu zmniejszenia zużycia materiału wsadowego, poprawy wydajności procesu i zmniejszenia ilości odpadów uwzględni między innymi następujące kwestie:

- Czystość wsadu EDC jest ważna, ponieważ związki śladowe we wsadzie hamują reakcję krakingu. Bardziej rygorystyczna kontrola czystości posuwu EDC może zmniejszyć zanieczyszczenie i powstawanie produktów ubocznych.
- Ulepszona konstrukcja pieca: przepływ przeciwpądowy, unikanie gorących punktów, itp.
- Korzystanie z promotorów lub inicjatorów: Patrz: sekcja 11.4.1.2.3.
- Tłumienie: Szybkie chłodzenie pirolizy gazów na wylocie z pieca odbywa się w celu uniknięcia/zatrzymania reakcji ubocznych i tworzenia się koksów/tars w wysokich temperaturach. Patrz: sekcja 11.4.3.4.2.
- Zastosowanie palników z płaskim płomieniem w piecach do krakowania elektroerozyjnego. Zastosowanie tych palników może zmniejszyć ilość gorących punktów na ściankach rur technologicznych, a w konsekwencji produkcję produktów ubocznych z powodu wysokich temperatur. Alternatywnie, ściennie jednostki do krakingu na tarasach (np. Foster Wheeler Design) mogą uzyskać jednorodne profile strumienia ciepła bez użycia palników płaskopłomieniowych. Zobacz również: sekcja 11.4.3.4.4.

- EDC z oczyszczania VCM jest recykulowane z powrotem do oczyszczania EDC.
- Aby ponownie wykorzystać HCl do oksychlorowania, zawartość acetyleny musi być kontrolowana (patrz oksychlorowanie powyżej).

11.4.3.4 Redukcja koksu pochodzącego z krakowania EDC

Zapobieganie tworzeniu się koksu jest głównym problemem w eksploatacji pieca do krakowania EDC, głównie ze względu na negatywny wpływ nagromadzenia się koksu na selektywność reakcji. Tworzenie się koksu zwiększa się pod wpływem wysokich temperatur ścianek (w tym gorących punktów) oraz obecności silnie chlorowanych węglowodorów, np. trichloroetyleny.

Podczas normalnej pracy, koks jest usuwany z VCM, np. przez filtrację lub przez sedymentację. Opuszcza on również proces poprzez porywanie w ciężkich końcówkach. Koks, który pozostaje w reaktorze krakingu, jest od czasu do czasu usuwany przez odkoksowanie (patrz sekcja 11.2.3.1). Z każdego źródła koks kończy się jako odpad stały i jest zwykle spalany.

Oprócz wymaganej wysokiej czystości wsadu (> 99,5 % wag.), istnieje szereg technik ograniczających powstawanie koksu. Wszystkie wymienione poniżej techniki przynoszą wspólne korzyści dla środowiska (choć w niektórych przypadkach efekty mogą być niewielkie):

- zwiększona selektywność krakingu EDC;
- mniejsza produkcja/odpady koksu na tonę produktu;
- niższe zużycie energii ze względu na mniejszą izolację przez nagromadzenie się koksu;
- niższe zużycie energii do odkoksowania.

Korzyści ekonomiczne będą wynikać ze zmniejszonej częstotliwości odkoksowania i wynikającego z tego wydłużenia cykli produkcyjnych i lepszych parametrów procesu, a także stanowią główną siłę napędową wdrażania tych technik.

11.4.3.4.1 Korzystanie z promotorów

Utrzymanie temperatury reakcji poniżej 500°C zapobiega tworzeniu się koksu, ale zmniejsza szybkość reakcji. Wysokie współczynniki reakcji w niższych temperaturach można osiągnąć dzięki zastosowaniu promotorów (patrz punkt 11.4.1.2.3). Będzie to jednak tylko jeden z kilku czynników (takich jak rozkład ciśnienia i obciążenia cieplnego) decydujących o optymalnym profilu temperatury pirolizy.

11.4.3.4.2 Redukcja koksu poprzez szybkie gaszenie

Szybkie chłodzenie gazu procesowego z krakingu ogranicza powstawanie produktów ubocznych. Przy zbyt wolnym tempie chłodzenia mogą wystąpić znaczne straty wydajności do ciężkich frakcji końcowych i smoły. Dlatego też gorący gaz technologiczny jest zwykle tłumiony i częściowo kondensowany w bezpośrednim kontakcie z zimną elektrodą EDC w wieży tłumiącej. Alternatywnie, gaz technologiczny może być najpierw schłodzony przez wymianę ciepła z zimną cieczą podawaną do pieca EDC w wymienniku linii przesyłowej (TLE) przed tłumieniem w wieży tłumiącej. W tym przypadku zastosowanie TLE do wstępnego podgrzewania i odparowania wsadu pieca EDC pozwala zaoszczędzić energię poprzez zmniejszenie ilości gazu opałowego potrzebnego do rozpalenia pieca do krakingu i/lub pary potrzebnej do odparowania wsadu.

11.4.3.4.3 Redukcja koksu poprzez wstępne odparowanie

Opis

Tworzenie się koksu jest redukowane przez odparowanie EDC przed reaktorem w celu usunięcia wysokowrzących prekursorów koksu.

Opis techniczny

Wstępne odparowanie EDC z góry ogranicza powstawanie koksu w piecu, ponieważ wysoko wrzące zanieczyszczenia w EDC zasilającym (które są prekursorami powstawania koksu) są w większości przypadków zatrzymywane w parowniku i uniemożliwiają przedostanie się do pieca.

W parowniku powstanie jednak pewna ilość koksu i musi on zostać stamtąd usunięty.

Literatura źródłowa

[16, Uhde.ThyssenKrupp 2011].

11.4.3.4.4 Zastosowanie palników płaskopłomieniowych

Polega to na zastosowaniu w piecach do krakowania palników z płaskim płomieniem lub palników ściennych tarasowych. Zastosowanie tych palników może zmniejszyć ilość gorących punktów na ściankach rur technologicznych i związanych z tym reakcji ubocznych w wysokich temperaturach.

Zastosowanie palników z płaskim płomieniem w piecach do krakowania elektroerozyjnego zapewni niższy stopień tworzenia się koksu. Alternatywnie, ścienne jednostki do krakingu na tarasach (np. Foster Wheeler Design) mogą uzyskać jednorodne profile strumienia ciepła bez użycia palników płaskopłomieniowych.

Zastosowanie palników płaskich ma zasadnicze znaczenie dla ochrony rur przed uszkodzeniem przez płomień palnika / temperaturę płomienia (temperatura płomienia wynosi $> 1\ 000^{\circ}\text{C}$, ale temperatura projektowa ścianki rury wynosi około 650°C).

Zmiany w konfiguracji palnika spowodują zmianę układu całego pieca i dlatego mają zastosowanie tylko do nowych pieców lub dużych modernizacji instalacji.

11.4.3.4.5 Ograniczenie powstawania koksu poprzez zastosowanie odpowiedniej konstrukcji

Opis

Wybór materiałów rurowych, które opóźniają tworzenie się koksu.

Opis techniczny

Każdy nikiel (w tym wszelkie miejsca tlenku niklu) w materiałach używanych do budowy rur krakingowych ma potencjał do katalizowania tworzenia się koksu. Technika ta odnosi się zatem do stosowania materiałów o niskim poziomie niklu lub z odpowiednią powłoką powierzchniową, która blokuje dostęp do dostępnych miejsc z niklem (tlenkiem).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

W przypadku jednostek do krakingu EDC odnotowano, że kilka metali działa podobnie i z praktycznego doświadczenia wynika, że nie ma oznak różnych poziomów tworzenia się koksu. Efekty mogą być niskie w porównaniu z tymi z warunków procesu.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zastosowanie mniej odpornych metali w rurach do krakingu może zwiększyć ryzyko wycieków i zagrozić bezpieczeństwu.

11.4.3.5 Zastosowanie spalarni do usuwania pozostałości płynnych i odzyskiwania chloru jako chlorowodoru

Opis

Użycie spalarni do usuwania pozostałości płynnych i odzyskiwania chloru jako chlorowodoru. HCl jest odzyskiwany ze spalarni gazów odlotowych (poprzez płukanie na mokro wodą lub rozcieńczonym HCl) i ponownie wykorzystywany (np. w zakładzie oksychlorowania).

Opis techniczny

Płynne pozostałości, które nie mogą być ponownie wykorzystane lub wprowadzone do obrotu jako produkty uboczne (głównie z jednostki oczyszczania EDC), są spalane (zazwyczaj za pomocą powietrza) i całkowicie przekształcane w CO₂, HCl i wodę. Spalarnia może być współdzielona z innymi instalacjami, które wytwarzają odpady chloroorganiczne.

Często spalarnia jest zaprojektowana jako połączona spalarnia gazów odlotowych/cieczowych w celu odbierania gazów wentylacyjnych jako część wsadu i przetwarzania połączonych strumieni gazów odlotowych z procesu Chlorek etylenu/chlorek winylu oraz ewentualnie odpowietrzników z innych instalacji wytwarzających związki chloroorganiczne (zob. sekcja 11.4.1.3).

Temperatura spalania musi być wystarczająco wysoka, aby zapewnić całkowite zniszczenie związków chlorowanych (w tym zanieczyszczeń takich jak PCDD/F, które mogą być obecne w ciężkich końcówkach procesu oksychlorowania). Musi on być prowadzony w taki sposób, aby uniknąć tworzenia się *de novo* PCDD/F, które zazwyczaj obejmuje gaszenie bezpośrednio po komorze spalania (wykonywane jako obwód z pewnym oczyszczaniem jako ścieki). Ciepło jest odzyskiwane w postaci pary. Więcej informacji można znaleźć w dokumencie BREF WI.

W przypadku pracy pod ciśnieniem, powstający strumień technologiczny może być kierowany bezpośrednio do oksychlorowania fluidalnego. Jednak w większości przypadków HCl jest odzyskiwany z gazów odlotowych przez płuczki wodne (absorbery), co prowadzi do uzyskania 25-35 % roztworu kwasu solnego do użytku wewnętrznego (np. do neutralizacji ścieków, demineralizacji wody) lub do sprzedaży zewnętrznej; pozostałości HCl i Cl₂ są dodatkowo ograniczane przez płukanie żrące.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Utylizacja/niszczenie niebezpiecznych pozostałości.
- Odzyskiwanie chloru jako HCl.
- Redukcja emisji do powietrza (w przypadku stosowania do skojarzonego przetwarzania gazów odlotowych).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Zgodnie z rozdziałem IV IED, aby zapewnić całkowite zniszczenie związków chloru organicznego, na ostatnim etapie spalania wymagana jest temperatura > 1 100 °C przez co najmniej dwie sekundy.

Emisje do powietrza - patrz sekcja 11.4.1.3.

Odzyskiwanie ciepła ze spalarni: Zgodnie z zebranymi danymi, zgłoszone odzyskiwanie/oszczędności energii mieszczą się w przedziale od 180 GJ/rok do 540 GJ/rok.

Efekty między ośrodkami

Emisja NO_x z procesu spalania.

Siły napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe. Zastosowanie będą miały wymogi określone w rozdziale IV dyrektywy 2010/75 UE do tych zakładów. Ustanawia to dopuszczalne wielkości emisji dla szerszego zakresu substancji i wymaga ich ciągłego monitorowania.

Przykładowe zakłady

Zgodnie z gromadzonymi danymi większość zakładów prowadzących działalność w zakresie Chlorek etylenu/chlorek winylu w UE posiada na miejscu spalarnię cieczy, która jest zazwyczaj wykorzystywana również do obróbki końcowej połączonych strumieni gazów odlotowych Chlorek etylenu/chlorek winylu.

Z zebranych danych wynika, że w UE:

- osiem instalacji wykorzystuje spalanie cieczy *in situ* do odzyskiwania HCl;
- dwie instalacje posiadają spalanie cieczy *ex situ* ;
- cztery z nich zgłosiły, że odpowietrzniki z tej spalarni cieczy są kierowane do wspólnego urządzenia wentylacyjnego;
- jedna z instalacji zgłosiła, że spalarnia cieczy jest zintegrowana z jednostką uzdatniania ze wspólnym odpowietrznikiem;
- inne zakłady zgłosiły, że otwory wentylacyjne są kierowane do reaktora OC.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

11.4.3.6 Odzyskiwanie chlorowanych produktów ubocznych pochodzenia organicznego**Opis**

Izolacja i oczyszczanie związków chlorowanych do dalszego wykorzystania.

Opis techniczny

W niektórych zakładach główne produkty uboczne, takie jak chloroetan i 1,1,2-trichloroetan, są odzyskiwane i ponownie wykorzystywane (lub wprowadzane do obrotu w celu wykorzystania) jako surowiec do innych procesów z wykorzystaniem węglowodorów chlorowanych. Na przykład 1,1,2-trichloroetan może być stosowany do produkcji 1,1-dichloroetylenu, a monochloroetan może być poddany recyklingowi w sekcji oksychlorowania lub stosowany jako surowiec do produkcji etylocelulozy.

Niektóre z lekkich i ciężkich frakcji mogą być wykorzystywane jako surowiec do innych procesów chlorowania, ale ta opcja maleje ze względu na zmniejszoną produkcję rozpuszczalników chlorowanych.

Zastosowanie tej techniki zależy od wystarczająco niezawodnego popytu lub dostępności dalszych użytkowników.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Technika ta zmniejsza ilość wytwarzanych odpadów i emisji do powietrza pochodzących ze spalania odpadów.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta może pociągać za sobą poważne zmiany w jednostce destylacyjnej.

Aspekty ekonomiczne

Bilans ekonomiczny obejmuje niższe koszty operacyjne związane z unieszkodliwianiem/obróbką odpadów oraz korzyści ze sprzedaży lub wewnętrznego ponownego wykorzystania w porównaniu z inwestycjami w dodatkowe instalacje destylacyjne i związane z tym koszty operacyjne (głównie energii).

11.4.4 Techniki zmniejszania zużycia energii

Techniki umożliwiające zmniejszenie zużycia energii w procesach (np. HTC) w celu zmniejszenia zapotrzebowania na energię lub zwiększenia odzysku, a także wykorzystanie kilku możliwości odzysku ciepła w procesie Chlorek etylenu/chlorek winylu.

Bezpośrednie reakcje chlorowania i oksychlorowania są wysoce egzotermiczne. Proces krakingu EDC jest jednak reakcją endotermiczną, a separatory EDC i VCM są odbiornikami energii (pary). Stwarza to możliwości odzyskiwania i ponownego wykorzystania energii. Chociaż zależy to od projektu jednostki i integracji procesu wewnątrz całego zakładu chemicznego, niektóre z powszechnych praktyk stosowanych w jednostkach Chlorek etylenu/chlorek winylu są następujące:

- odzyskiwanie ciepła z gazów spalinowych pieca;
- odzyskiwanie ciepła z gazu procesowego opuszczającego piec do krakingu;
- wytwarzanie pary wodnej lub odzyskiwanie ciepła do układu gorącego oleju w reaktorze oksychlorowania;
- w przypadku wysokotemperaturowego chlorowania, wykorzystanie niskiego poziomu ciepła reakcji do odparowania/dystylowania EDC lub do zagotowania niektórych kolumn destylacyjnych;
- odzyskiwanie ciepła z gazów odpadowych ze spalarni i utleniaczy.

Energia elektryczna jest potrzebna głównie do sprężania. W przypadku oksychlorowania zużycie zmniejsza się poprzez zastosowanie czystego tlenu (zamiast powietrza) jako utleniacza (patrz sekcja 11.4.1.1.2).

11.4.4.1 Zastosowanie reaktora wrzącego do bezpośredniego chlorowania

Opis

Bezpośrednie chlorowanie etylenu odbywa się za pomocą wrzących reaktorów.

Opis techniczny

Zastosowanie reaktora wrzącego, który umożliwia destylację EDC z ciekłej mieszaniny reakcyjnej, jest podstawowym elementem procesu HTC (zob. pkt 11.2.2.1) w celu osiągnięcia korzyści dla środowiska wymienionych poniżej (w porównaniu z procesem LTC).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszone zużycie energii w zakresie chlorowania bezpośredniego i zintegrowanego procesu Chlorek etylenu/chlorek winylu.
- Zmniejszone zużycie katalizatora.
- Zapobieganie/ograniczanie zużycia wody i wytwarzania ścieków.
- Brak odpadów z separacji katalizatorów.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ze względu na podstawowe różnice w układzie i interfejsie do zintegrowanego procesu, zastąpienie jednostki LTC jednostką HTC oznacza budowę nowej instalacji do bezpośredniego chlorowania, z dodatkowymi środkami umożliwiającymi dostosowanie strumienia procesu i połączeń energetycznych z innymi jednostkami procesu Chlorek etylenu/chlorek winylu.

Aspekty ekonomiczne

Inwestycja jest wyższa w porównaniu z LDT, ale istnieją korzyści w zakresie kosztów operacyjnych (energia, katalizator, usuwanie odpadów).

Budowa nowej jednostki DC to poważna inwestycja.

Sily napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Podczas gromadzenia danych około połowa instalacji zgłosiła wykorzystanie reaktorów we wrzącej wodzie.

Literatura źródłowa

[17, Rossberg 2006], [18, Cowfer i wsp. 2006].

11.4.4.2 Techniki zmniejszania zużycia energii na kraking EDC

Optymalizacja procesu w celu zmniejszenia zużycia energii w jednostce do krakingu EDC będzie uwzględniać między *innymi* następujące kwestie:

- Ciepło odzyskane z gazu technologicznego opuszczającego piec do krakingu może być wykorzystane do odparowania wsadu EDC do pieca lub do wytworzenia pary, w zależności od sytuacji energetycznej zakładu. Zgodnie z zebranymi danymi, większość zakładów odzyskuje ciepło z gazu technologicznego wychodzącego z pieca
- Wybór procesu krakowania EDC: Często stosuje się procesy wysokociśnieniowe (2,0-3,0 MPa), ponieważ wysokie ciśnienie zmniejsza wielkość pieca, poprawia przenoszenie ciepła i ułatwia separację za piecem. Średnie ciśnienie (1,0-2,0 MPa) prowadzi do mniejszego powstawania produktu ubocznego, podczas gdy rozdzielanie za nim jest nadal możliwe. Jednak w nowych instalacjach zazwyczaj stosuje się krakowanie niskociśnieniowe, ponieważ znacznie ogranicza ono powstawanie produktów ubocznych.
- W przypadku jednostek do krakingu zasilanych parą wodną stosuje się przedmuch przed krakowaniem EDC, aby uniknąć gromadzenia się żelaza (i zmniejszenia wymiany ciepła).
- Wykorzystanie promotorów w krakingu EDC (patrz rozdział 11.4.3.4.1) zmniejszy zapotrzebowanie na energię.
- Bardziej surowe warunki krakowania będą prowadziły do wyższej konwersji EDC do VCM (w porównaniu z typową konwersją 50-65 %). Im wyższa konwersja na krakowanie, tym niższy poziom recyklingu EDC i tym samym mniejsze zużycie energii na oczyszczanie EDC. Jednakże wyższe temperatury i większe przemiany krakowania mają tendencję do zwiększania ilości produktów ubocznych i powstawania koksu.

11.5 Nowo powstające techniki

11.5.1 Produkcja VCM na bazie etanu

Opis

Nowa technologia procesu katalitycznego, oparta raczej na etanie niż na surowcu etylenowym, jest na etapie testowania w zakładzie pilotażowym o wydajności 1 000 t/r w Wilhelmshaven, Niemcy, od maja 1998 r.

Opracowany komercyjnie

Do chwili obecnej nie podjęto żadnej komercyjnej produkcji przemysłowej.

Poziom ochrony środowiska

Nie podano informacji.

Oszczędność kosztów w porównaniu z istniejącymi BAT

Obniżenie kosztów produkcji w całym łańcuchu PCW o 20-30 %.

Szansa na uzyskanie statusu BAT w przyszłości

Nie podano informacji.

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Nie podano informacji.

Bibliografia

[101, Khoo 2013]

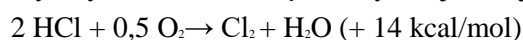
11.5.2 Bezpośrednie utlenianie HCl w celu zastąpienia oksychlorowania

Opis

Oksychlorowania unika się poprzez bezpośrednie utlenianie HCl do Cl₂ (proces Sumitomo).

Koncepcja, na której opiera się reakcja OC, polega na osiągnięciu zrównoważonego procesu poprzez ponowne wykorzystanie HCl wytworzonego w procesie krakingu EDC bezpośrednio do produkcji EDC.

Alternatywnie, HCl można by przetwarzać bezpośrednio na Cl₂, co pozwoliłoby uniknąć wad reakcji OC (np. wytwarzania większej ilości produktów ubocznych w porównaniu z bezpośrednim chlorowaniem). Byłoby to możliwe dzięki klasycznej reakcji Deacona:



Jedną z alternatyw mogłoby być elektrolityczne utlenianie HCl stosowane na przykład w kontekście produkcji TDI (zob. rozdział 10 niniejszego dokumentu BREF).

Inne podejście polegałoby na wykorzystaniu pierścieniowego procesu utleniania. Prawdopodobnie najbardziej znana aplikacja została zaproponowana przez Kellogga (A.G.). Oblad (1969) „The Kel-Clor process” Ind. Eng. Chem. 16 (7), str. 23-26). Cykliczny proces utleniania przy użyciu kwasu nitrozosiarczkowego (HNSO₅) do utleniania HCl pod ciśnieniem 4 barów i w temperaturze 260-320°C. Jednak proces ten jest stosowany na dużą skalę zaledwie od kilku lat i nie okazał się jeszcze ekonomicznie opłacalny.

Aby wykorzystać reakcję Deacona, opracowano ulepszone katalizatory, które wykazują większą aktywność i pozwalają na obniżenie temperatury reakcji, przesuując w ten sposób równowagę w kierunku wyższej wydajności chloru.

Sumitomo opracowało następujący proces: Chlorowódor i tlen reagują w reakcji w fazie gazowej w reaktorze stacjonarnym zawierającym katalizator Ru/Ti. Ciepło reakcji jest usuwane za pomocą soli kuchennej i odzyskiwane jako para wodna. Gaz technologiczny jest schładzany, a woda i nieprzereagowany HCl są usuwane przez absorpcję.

HCl jest poddawany recyklingowi. Gaz technologiczny jest suszony za pomocą stężonego kwasu siarkowego. Chlor jest oddzielany przez sprężanie i kondensację.

Opracowany komercyjnie

Zakład o wydajności chloru 100 000 t/rok uruchomiono w 2003 r.

Poziom ochrony środowiska

W procesie tym zużywa się 1,05 tony HCl, 163 Nm³ O₂ i 165 kWh na tonę chloru. Zużycie energii byłoby znacznie mniejsze w porównaniu z zastosowaniem elektrolizy (1 100 kWh/t).

Jeśli chodzi o produkcję EDC, korzyści płynące z zastosowania bezpośredniego utleniania HCl zamiast oksychlorowania polegają na jego wykorzystaniu:

- podnosi ogólną wydajność EDC do ponad 99 % (zob. chlorowanie bezpośrednie);
- unika emisji do powietrza i wody związanych z procesem OC (tzn. unika większości emisji związków chlorowanych w zrównoważonej jednostce Chlorek etylenu/chlorek winylu) (w tym przetwarzania produktów ubocznych);
- unika odpadów związanych z procesem OC.

Oszczędność kosztów w porównaniu z istniejącymi BAT

Koszty procesu Sumitomo będą musiały zostać porównane z kosztami procesu OC oraz powiązanego z nim obiektu będącego następnym ogniwem łańcucha produkcyjnego, pomniejszone o koszty związane z mocą prądu stałego potrzebną do zastąpienia OC.

Oszczędności kosztów związane z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT) to głównie koszty związane z zastąpieniem procesu OC:

- oczyszczanie gazów odlotowych;
- oczyszczanie ścieków: odpędzacz oraz, w przypadku reaktorów fluidalnych, usuwanie ciał stałych, w tym usuwanie osadów;
- spalanie odpadów;
- unieszkodliwianie odpadów (stałonośny OC: zużyty katalizator).

Szansa na uzyskanie statusu BAT w przyszłości

Wysoka Sam proces wydaje się generować jedynie niskie poziomy emisji i oczekuje się, że również mieć znaczenie handlowe dla innych procesów, w których wykorzystuje się chlor i wytwarza HCl jako produkt uboczny, np. produkcji TDI/MDI.

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Dostępne do licencjonowania.

Bibliografia

[102, Iwanaga i wsp. 2004].

12 NADTLENEK WODORU

12.1 Informacje Ogólne

Nadtlenek wodoru (H_2O_2) jest szeroko stosowany w wielu dziedzinach przemysłu, szczególnie w przemyśle chemicznym i ochronie środowiska. Jedynym produktem degradacji wynikającym z jego stosowania jest woda, dlatego też odegrał on znaczącą rolę w przyjaznych dla środowiska metodach produkcji w przemyśle chemicznym.

W Europie 50 % nadtlenku wodoru jest wykorzystywane w syntezie chemicznej. Nadwęglan sodu, stosowany w detergentach, jest największym pojedynczym wylotem nadtlenku wodoru w Europie Zachodniej. Nadtlenek wodoru jest również używany do produkcji innych związków wybielających, np. nadwęglanu sodu. Do innych ważnych produktów wytwarzanych w Europie Zachodniej, w których stosuje się nadtlenek wodoru, należą: tlenek propylenu, oleje epoksydowane (plastyfikatory specjalistyczne), katechol/hydrochinon (przemysł fotograficzny, inhibitory polimeryzacji, przeciwutleniacze, półprodukty chemiczne), hydrazyna, nadtlenki organiczne i nieorganiczne, kwas nadoctowy i kaprolakton. Nadtlenek wodoru jest również szeroko stosowany w produkcji związków farmaceutycznych.

Następnym najbardziej znaczącym zastosowaniem w Europie jest bielenie papieru; wykorzystuje się w ten sposób 41 % nadtlenku wodoru. Stosuje się go do bielenia masy celulozowej chemicznej, mechanicznej i odbarwiania papieru z recyklingu. W szczególności to ostatnie zastosowanie zużywa coraz większe ilości nadtlenku wodoru.

Ponieważ 8 % nadtlenku wodoru jest wykorzystywane w przemyśle włókienniczym, jest on obecnie dominującym wybielaczem w tym przemyśle, chociaż rynek wszystkich środków do wybielania tkanin w Europie Zachodniej znajduje się w stagnacji spadkowej.

Inne zastosowania nadtlenku wodoru obejmują oczyszczanie ścieków przemysłowych i wody komunalnej. Stosuje się go również do dezynfekcji, bielenia włosów, kosmetyków, przetwórstwa spożywczego, opakowań aseptycznych, paliwa raketowego, bielenia drewna, czyszczenia wytrawionych mikrochipów itp.

Chociaż nadtlenek wodoru nie jest chemikalią organiczną, jest on uwzględniony w niniejszym dokumencie BREF, ponieważ jest produkowany przy użyciu głównie substancji organicznych. Jest on produkowany na skalę przemysłową w procesie utleniania alkiloantrachinonu (AO). Proces ten obejmuje sekwencyjne uwodornienie i utlenianie alkilantrachinonu rozpuszczonego w mieszaninie rozpuszczalników organicznych, a następnie ekstrakcję cieczo-cieczową w celu odzyskania produktu utleniania, H_2O_2 .

W 2010 r. zdolności produkcyjne nadtlenku wodoru w Europie wynosiły 1,4 mln ton, co stanowiło 35 % światowych zdolności produkcyjnych. Europejska produkcja nadtlenku wodoru jest podsumowana w Tabeli 12.1 poniżej.

Tabela 12.1: Europejscy producenci nadtlenu wodoru

Kraj	Miejscowość	Operator	Możliwości (kt/rok)
Austria	Weissenstein	Evonik	50
Belgia	Zandvliet (Antwerpia)	Solvay	230
Belgia	Jemeppe-sur-Sambre	Solvay	70
Belgia	Antwerpia	Evonik	110
Finlandia	Oulu	Kemira	75
Finlandia	Voikkaa	Solvay	65
Francja	Jarrie	Arkema	115
Niemcy	Bernburg	Solvay	70
Niemcy	Rheinfelden	Evonik	50
Niemcy	Leuna	Arkema	40
Włochy	Rosignano	Solvay	35
Holandia	Delfzijl	Peroxychem (teraz Evonik)	60
Holandia	Europoort	Kemira	46
Norwegia	Rjukan	Akzo Nobel	21
Polska	Puławy	Zakłady Azotowe Puławy	10
Portugalia	Povoia de Santa Iria	Solvay	14
Słowenia	Ljubljana	Belinka Perkemija	18
Hiszpania	Sabinanigo	ERCROS	12
Hiszpania	La Zaida	Peroxychem	52
Szwecja	Helsingborg	Kemira	60
Szwecja	Alby	Akzo Nobel	100
Szwecja	Bohus	Akzo Nobel	70
Wielka Brytania	Warrington	Solvay	50

Kluczowe kwestie środowiskowe

Kluczowe kwestie środowiskowe dotyczące produkcji nadtlenu wodoru są następujące:

Główne emisje VOC do powietrza w procesie AO (głównie rozpuszczalniki takie jak benzen alkilowany) są generowane w sekcji utleniania. Do wody z różnych sekcji procesu odprowadza się kilka ścieków. Resztki i odpady powstają w procesie rewersji roztworu roboczego i regeneracji katalizatora. W wyniku tego procesu może powstać strumień odpadów z produktów ubocznych pochodzących z chinonu, który wymaga usunięcia w sposób przyjazny dla środowiska.

Chociaż reakcje procesowe są egzotermiczne, proces ten wymaga znacznego nakładu energii.

12.2 Stosowane procesy i techniki

12.2.1 Opcje procesu

Przemysłowa produkcja nadtlenu wodoru przeszła od mokrych procesów chemicznych, poprzez procesy elektrochemiczne, do organicznych procesów autoutleniania.

Wielkoskalowe zakłady powstały w wyniku organicznych procesów autoutleniania, zwłaszcza procesu alkilantrachinonu. W 2002 r. światowe moce produkcyjne z wyłączeniem Chin zostały oszacowane na 2 800 kt/r (obliczone jako 100 % H₂O₂) i od tego czasu uległy dalszemu zwiększeniu.

Organicznym procesem autoutleniania, który tylko w ograniczonym stopniu przyczynił się do całkowitej produkcji, był proces na bazie 2-propanolu (Shell), w którym utlenianie 2-propanolu z tlenem doprowadziło do powstania nadtlenu wodoru i acetonu, przy czym ten ostatni był uwodorniony z powrotem do 2-propanolu. Inny proces autoutleniania oparty na utlenianiu alkoholu metylobenzylowego do nadtlenu wodoru i acetofenonu został opracowany przez ARCO (Lyondell), ale nie został skomercjalizowany.

Obecnie praktycznie cały nadtlenek wodoru jest wytwarzany w procesie alkilantrachinonu (tzw. autoutlenianie lub proces AO).

Tendencja w produkcji nadtlenu wodoru zmierza w kierunku dużych zakładów, które generują oszczędności w kosztach kapitałowych i stałych kosztach operacyjnych. Niektóre z tych zakładów są bezpośrednio związane z procesami produkcyjnymi niższego szczebla, takimi jak wytwarzanie tlenu propylenu w procesie HPPO.

Niniejszy dokument obejmuje wyłącznie produkcję H₂O₂ i nie obejmuje pochodnych dalszych.

[2, Goor i wsp. 2007], [3, Fierro i wsp. 2006].

12.2.2 Proces autoutleniania

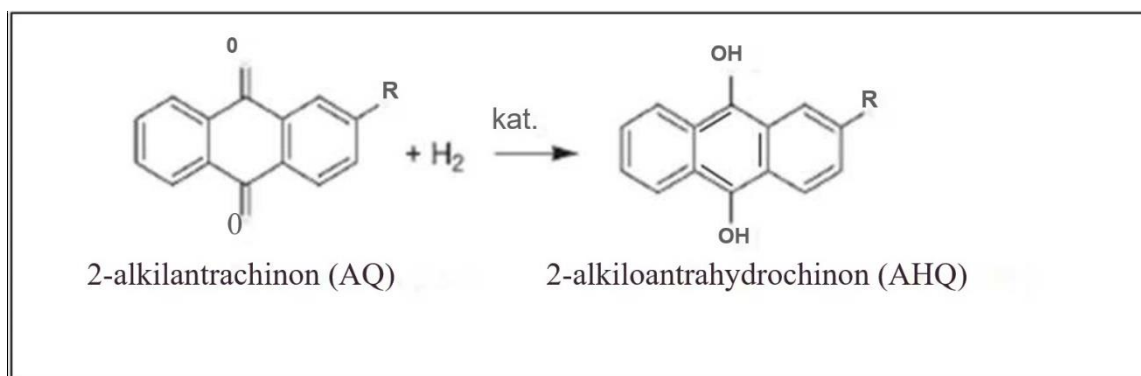
[2, Goor i wsp. 2007], [3, Fierro i wsp. 2006].

12.2.2.1 Chemia autoutleniania i wybór roztworu roboczego

Dominującą przemysłową metodą wytwarzania nadtlenu wodoru jest autoutlenianie (AO) alkilantrachinonu. Proces składa się z pierścieniowych etapów uwodornienia i utleniania. Reakcje wykonywane są w roztworze rozpuszczalników i chinonów/hydrochinonów (roztwór roboczy (WS)).

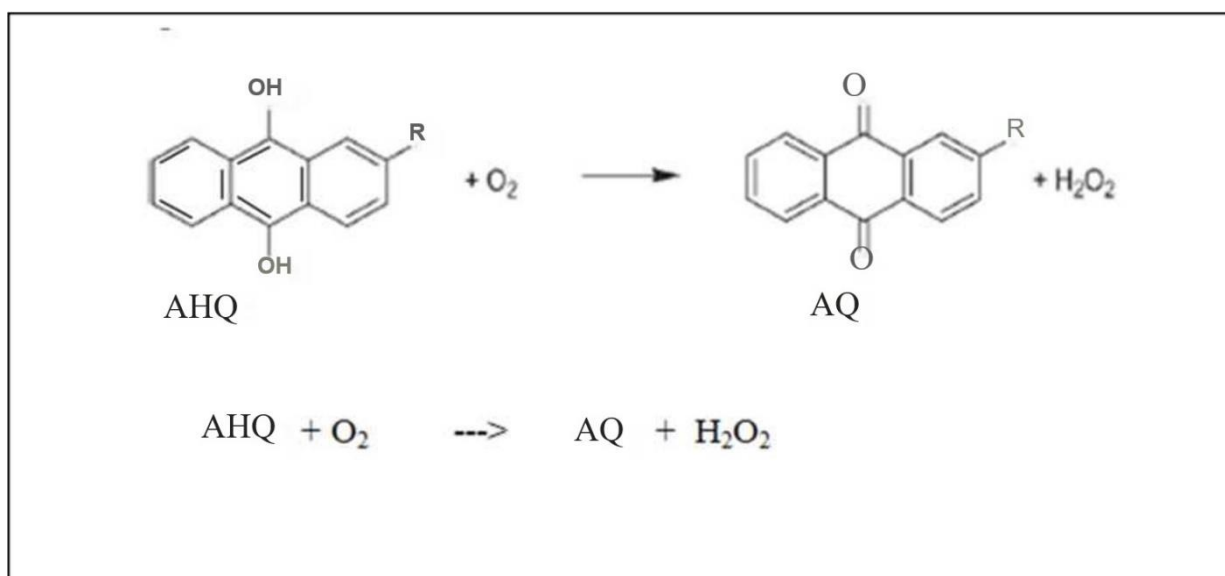
Wybór rozpuszczalnika: Rozpuszczalnik jest zawsze mieszaniną, ponieważ alkilantrachinony łatwo rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach aromatycznych, takich jak alkilowane benzyny, natomiast hydrochinony dobrze rozpuszczają się w polarnych rozpuszczalnikach, takich jak alkohole i estry. Podobnie jak w przypadku układu chinonu, który opisano poniżej, mieszanina rozpuszczalników musi również spełniać szereg kryteriów, a mianowicie dobrą rozpuszczalność zarówno chinonu, jak i hydrochinonu, dobrą odporność na uwodornienie i utlenianie, niską rozpuszczalność w wodzie i wodnych roztworach nadtlenu wodoru, niższą gęstość niż w wodzie w celu zapewnienia rozdzielenia dwóch faz podczas ekstrakcji, niską lotność, wysoki współczynnik rozkładu nadtlenu wodoru w wodzie w stosunku do układu wodnego rozpuszczalnika oraz niską toksyczność. Oprócz rozpuszczalnika i alkilantrachinonu, WS może zawierać dodatki (np. aminy organiczne) poprawiające selektywność.

Hydrogenacja: Pochodna alkilantrachinonu jest uwodorniona do odpowiadającego jej antrahydrochinonu (AHQ) za pomocą katalizatora palladowego.



Rycina 12.1: Redukcja AQ do AHQ

Utlennianie: H₂O₂ tworzy się, gdy roztwór AHQ jest utleniany z powrotem do AQ poprzez pęcherzyki powietrza lub tlenu w roztworze. W następnym etapie H₂O₂ jest ekstrahowany wodą z roztworu organicznego, która następnie jest zwracana do pierwszego etapu uwodornienia, co powoduje pierścieniowy proces. Wyekstrahowany surowy roztwór wodny zawiera 20-50 % H₂O₂ i jest oczyszczany, np. poprzez przemywanie rozpuszczalnikiem organicznym. Na koniec, roztwór wodny jest zagęszczany w celu uzyskania 50-70 % roztworu H₂O₂.



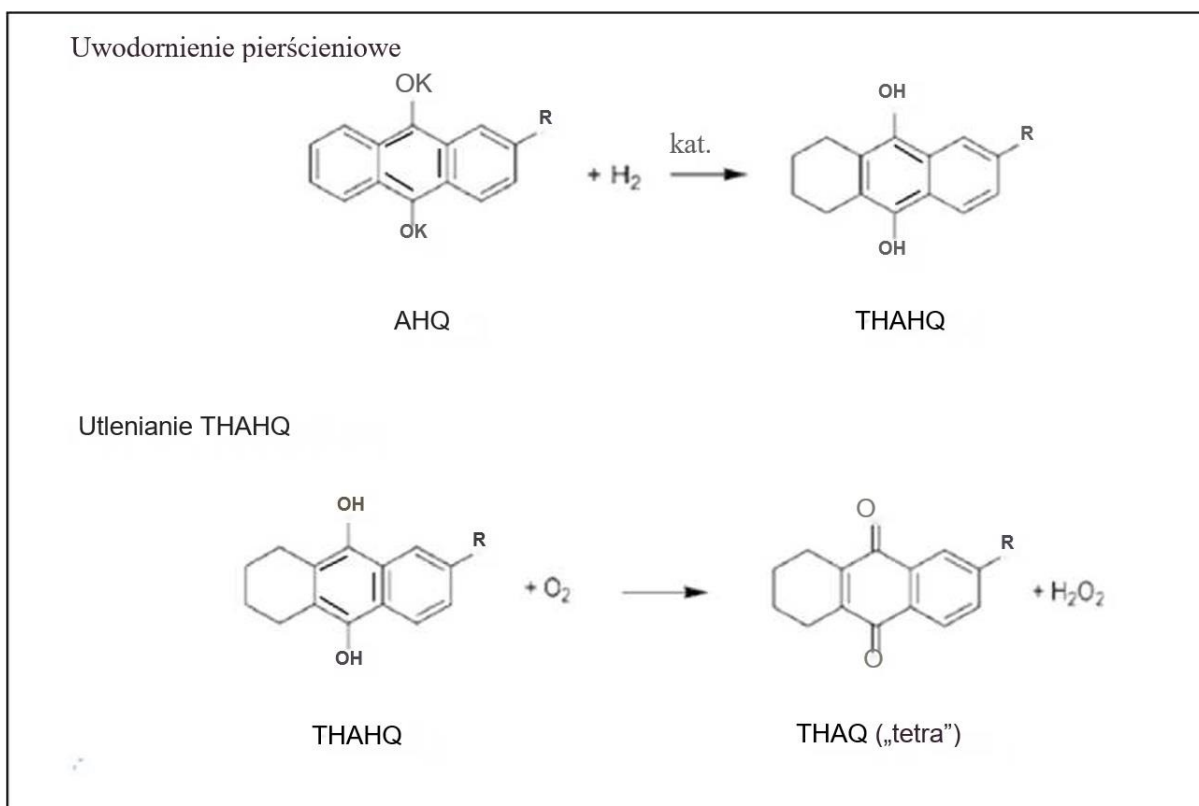
Rycina 12.2: Utlennianie AHQ do AQ i nadtlenu wodoru

Wybór elementów roboczych: Wybór chinonu zależy głównie od jego właściwości, zwłaszcza od rozpuszczalności produktów powstających w procesie AO. Przykładami powszechnie stosowanych związków chinonu są: 2-etyloantrachinon, 2-tert-butyloantrachinon, 2-neopentyloantrachinon, 2-izoheksenyloantrachinon, dietyloantrachinony, mieszaniny 2-amyloantrachinonów i mieszaniny różnych alkantrachinonów. Chinon lub mieszanina chinonów stosowana jako związek roboczy w roztworze roboczym musi spełniać pewne zasadnicze kryteria, np:

- dobra rozpuszczalność formy chinonu w celu zapobiegania wytrącaniu się utlenionego roztworu roboczego;
- dobra rozpuszczalność formy hydrochinonu w celu zmaksymalizowania wydajności roztworu roboczego; wydajność roztworu roboczego definiowana jest jako ilość nadtlenu wodoru, która może być wyprodukowana na m³ odzyskanego roztworu roboczego;
- zdolność do regeneracji produktów uwodornienia i degradacji utleniania do aktywnych chinonów;

- dostępność i cena.

Jak wspomniano powyżej, tworzenie się produktów degradacji i ich zdolność do regeneracji do aktywnych chinonów odgrywają rolę w wyborze chinonu. Oprócz tworzenia hydrochinonu, podczas etapu uwodornienia zachodzi szereg reakcji wtórnych. W wyniku uwodornienia pierścieniowego powstaje 2-alkilo-5,6,7,8-tetrahydro-9,10-dihydroksyantracen (THAHQ), który jest również utleniany przez tlen w celu regeneracji 2-alkilo-5,6,7,8-tetrahydroantrachinonu (THAQ, znany jako „tetra”), przy jednoczesnym ilościowym tworzeniu nadtlenu wodoru. Chociaż „tetra” jest łatwiej uwodorniony niż 2-alkiloantrachinon, to powstały w ten sposób hydrochinon ‘tetra’ jest znacznie trudniejszy do utlenienia.



Rycina 12.3: Reakcje uboczne podczas uwodornienia i utleniania

Powstanie „tetra” w pętli syntezy zależy od warunków procesu i doprowadziło do powstania dwóch metod prowadzenia tego procesu.

a) System „antra”

Gdy zawartość „tetra” w roztworze roboczym jest utrzymywana na niskim poziomie (tzn. gdy AHQ powstaje prawie wyłącznie podczas uwodornienia), proces jest określany jako system „antra”. Tworzenie strony „tetra” jest tłumione przy użyciu różnych technik, w tym katalizatorów selektywnych, specjalnych rozpuszczalników, specjalnych związków roboczych i łagodnych warunków uwodornienia (np. do stałego odwodornienia strony „tetra” zalecono stosowanie olefin).

Specyficzne wady tej drogi: przy zastosowaniu systemu „antra” podczas uwodornienia powstaje również tautomeryczny 2-alkilo-10-hydroksy-9-antron (oksantron), a następnie dimeryzowanie oksydacyjne antonu może prowadzić do powstania diantronów, które stanowią utratę chinonu.

Specyficzne techniki tej drogi: tworzenie się antonów i oksantronów może być zminimalizowane przez dodanie aromatycznej aminy trzeciorzędowej do roztworu roboczego lub przez wstępną obróbkę halogenkiem katalizatora uwodornienia.

b) System „All-tetra”

Jeśli podczas uwodorniania nie zostanie zahamowana formacja „tetra” lub „tetra” nie zostanie odwodorniona, osiągnięta zostanie równowaga, w której hydrochinon naładowany do utleniacza składa się wyłącznie z THAHQ. Taki system nazywany jest systemem „all-tetra”. Oznacza to, że hydrochinon opuszczający etap uwodornienia jest zawsze hydrochinonem THAHQ „tetra”.

Specyficzne wady tej drogi: tworzenie diantronu nie występuje w układzie „all-tetra”, ale utlenianie THAHQ prowadzi do produktu ubocznego, „epoksydu”. Epoksyd nie bierze udziału w tworzeniu nadtlenu wodoru i musi zostać ponownie przekształcony w „tetra” w sektorze rewersji.

Do regeneracji „tetra” z epoksydu zaproponowano różne środki.

12.2.2.2 Etapy procesu: Hydrogenacja

Roztwór roboczy (WS) jest zazwyczaj uwodorniony w obecności katalizatora palladowego (który w porównaniu z poprzednio stosowanym katalizatorem niklowym oferuje korzyści w zakresie współczynnika konwersji wodoru, wymiany i regeneracji katalizatora oraz jest niepiroforyczny). Reaktor uwodorniania jest eksploatowany przy lekko podwyższonym ciśnieniu (do 5 barów) i temperaturze zwykle poniżej 100°C. Uwalniane ciepło reakcji można usunąć przed, podczas lub po uwodornieniu. Aby zminimalizować powstawanie produktów ubocznych, konwersja antrachinonu jest zwykle utrzymywana poniżej 60 % chinonu ogółem.

Katalizator palladowy może być stosowany jako zawieszony czarny pallad lub podparty na nośniku do pracy w gnojowicy lub na złożu stałym. O ile nie jest to złożo stałe, etap uwodornienia obejmuje etap filtracji wstępnej, który zatrzymuje katalizator i pozwala na jego powrót do reaktora uwodornienia poprzez okresowe przepłukiwanie zwrotne. Konstrukcja reaktora uwodornienia zależy od typu zastosowanego katalizatora. Czarny pallad podwieszany jest najczęściej stosowany w reaktorach pętlowych wykonanych z rurek. Utrzymanie stałej wydajności katalizatora jest łatwe do osiągnięcia poprzez wycofanie zużytego katalizatora i dodanie świeżego katalizatora; regeneracja katalizatora może być przeprowadzona na miejscu. Podparte katalizatory mają wielkość cząsteczek 0,05-0,2 mm; te duże cząsteczki są znacznie łatwiej filtrowane niż drobny czarny pallad. Aby utrzymać katalizator w stanie płynnym, reaktor jest mieszany mechanicznie lub z gazem. W przypadku wzburzenia gazowego, nadmiar wodoru jest rozpylany na dole, a nieprzereagowany wodór w górnej części reaktora jest poddawany recyklingowi.

W reaktorach uwodornienia ze złożem fluidalnym uzyskuje się dobry kontakt pomiędzy trzema fazami reakcji, dzięki czemu wydajność i selektywność są na ogół wysokie. Cząsteczki katalizatora mogą być jednak rozkładane przez ścieranie i mogą blokować filtry potrzebne do oddzielenia zawieszonego katalizatora od uwodornionego roztworu roboczego. Ten rodzaj reaktora jest również poddawany mieszaniu wstecznemu. Dlatego też zastosowanie katalizatora w postaci zawiesiny często wymaga użycia większego reaktora uwodornienia i drogiej sekcji filtracyjnej w celu uzyskania formy całkowicie uwodornionej.

Reaktory ze stałym złożem (patrz poniżej), o wielkości cząsteczek katalizatora 0,5-10 mm, nie wymagają filtracji katalizatora.

Katalizator jest regenerowany np. za pomocą pary lub przemywania kwasem. W większości zakładów zużyty katalizator nie jest regenerowany na miejscu, ale jest zwracany do dostawcy poza zakładem i tam regenerowany.

Istnieje kilka konfiguracji reaktorów uwodornienia różniących się między innymi wyborem katalizatora. Przykłady są następujące [2, Goor i wsp. 2007]:

- Używając czarnego palladu: Roztwór roboczy i wodór są podawane do kaskady reaktora pętlowego, wodór jest prawie całkowicie przekształcany za pomocą czerni palladowej, a pozostały wodór jest upuszczany z separatora po reakcji; część uwodornionego roztworu roboczego jest zwracana do zasilania reaktora. Opracowany przez Degussa.

- Użycie wspieranego katalizatora: Mogą być stosowane różne konstrukcje reaktorów (reaktor rurowy, kolumnowy, reaktor z ciągłym mieszaniem). Wodór jest podawany w nadmiarze do roztworu roboczego jako odczynnik, a także do mieszania. Reakcja jest przeprowadzana przy użyciu wspomaganego katalizatora palladowego. Nadmiar wodoru jest sprężany i zawracany do reaktora. Strumień wodoru pozbawiony gazu może powstać w wyniku obniżenia ciśnienia w roztworze roboczym (jeśli nie został poddany recyklingowi). Opracowany przez Laporte.
- Zmiana opiera się na koncepcji systemu pianek opracowanej przez Solvay. Reakcję uwodornienia prowadzi się w umiarkowanej temperaturze (50-70°C) z prędkością powierzchniową gazu uwodorniającego w zakresie 3-10 cm s⁻¹ i prędkością powierzchniową cieczy w zakresie 0,5-1,0 cm s⁻¹, przy czym stosunek ilości cieczy do gazu jest utrzymywany poniżej 0,15. W tych warunkach nie obserwuje się degradacji roztworu roboczego przez nadmierne uwodornienie, pomimo osiągania wysokich wskaźników uwodornienia [3, Fierro i wsp. 2006].
- Przy użyciu katalizatora ze stałym złożem: Wodór i roztwór roboczy są podawane współbieżnie do reaktora. W ten sposób uzyskuje się praktycznie całkowitą konwersję wodoru. Część uwodornionego roztworu roboczego jest zawracana przez wymiennik ciepła do zasilania reaktora. Pierwszy opracowany przez FMC. Zob. również patent Solvay EP 1.051.352.B1 [9, Vandenberg 2003].
- Zamiast cząstek można użyć monolitów o strukturze plastra miodu jako nośnika. Monolity zawierają równoległe kanały o otwartej średnicy 1-2 mm. Monolit łączy w sobie dużą powierzchnię geometryczną z niskim spadkiem ciśnienia i wysokim stopniem jednorodności, co sprawia, że nadaje się do procesu charakteryzującego się dużym przepływem i potrzebą wysokiej selektywności. Wodór i roztwór roboczy są rozprowadzane przez równoległe małe kanały, tworząc przepływ Taylora. Ulepszona charakterystyka przenoszenia masy przepływu Taylora czyni go atrakcyjnym wzorcem przepływu do wykonywania operacji gaz-ciecz w małych kanałach. Chociaż struktura katalizatora jest stała, warunki reakcji są bliższe reaktorowi ze złożem fluidalnym niż reaktorowi ze złożem stałym wykorzystującym cząsteczki katalizatora. Opracowany przez AkzoNobel.

12.2.2.3 Etapy procesu: Utlenianie

Zanim uwodorniony roztwór roboczy zostanie doprowadzony do etapu utleniania, musi przejść przez bezpieczny etap filtracji, aby zapobiec przedostaniu się palladu do utleniacza i ekstraktora, co mogłoby spowodować rozkład nadtlenku wodoru.

Uwodorniony roztwór roboczy bez katalizatora jest zwykle utleniony przy pomocy lekko utlenionego powietrza, które czasami jest wzbogacone tlenem. Stechiometryczne zużycie tlenu wynosi 659 Nm³ na tonę nadtlenku wodoru, ale zwykle używa się go w ilości przekraczającej 20-40 %. Utlenianie za pomocą powietrza odbywa się w temperaturze 40-70°C i ciśnieniu od atmosferycznego do 10 barów. Reakcja jest egzotermiczna i nie katalizowana (autoutlenianie), a jej ogólne tempo zależy od temperatury, ciśnienia cząstkowego tlenu i powierzchni międzyfazowej cieczy i gazu. Temperatura pracującego roztworu wzrośnie w stosunku do reaktora. Wyższa temperatura robocza oznacza większą szybkość reakcji lub większą szybkość produkcji na jednostkę objętości reaktora, ale także więcej produktów ubocznych.

Obecnie stosowanych jest kilka typów utleniaczy: roztwór roboczy i powietrze mogą przepływać w układzie jedno- lub wielokolumnowym z lub bez elementów wewnętrznych. Reaktory są zazwyczaj kolumnami pęcherzykowymi, albo z płytkami uszczelniającymi, albo z sitem.

Gaz z utleniania z powietrzem jest kierowany przez skraplacze do jednostki adsorpcyjnej, gdzie rozpuszczalnik jest odzyskiwany przez adsorpcję na węglu aktywnym, a następnie uwalniany do atmosfery.

12.2.2.4 Etapy procesu: Ekstrakcja i oczyszczanie produktów

Nadtlenek wodoru jest odzyskiwany z utlenionego roztworu roboczego przez ekstrakcję wodną. Najczęściej stosowaną techniką ekstrakcji jest kolumna ekstrakcyjna sitowo-płytkowa, ale opisano szereg innych ekstraktorów, takich jak kolumny upakowane, kolumny pulsacyjne, kolumny natryskowe i ekstraktory mechaniczne.

Roztwór roboczy opuszczający jednostkę ekstrakcyjną zawiera rozproszone kropelki wody i jest podawany do koaleserów w celu oddzielenia wolnej wody. Zanim roztwór roboczy zostanie poddany recyklingowi w reaktorze uwodornienia, można dostosować zawartość wilgoci w roztworze. Dalsze szczegóły dotyczące suszenia roztworu roboczego są podane w sekcji 12.3.1.5. Ekstraktor jest eksploatowany w stosunkowo niskiej temperaturze. Odciągany roztwór roboczy jest wymieniany na ciepło z uwodornionym roztworem roboczym; pomaga to również w obniżeniu zawartości wilgoci wolnej.

Surowy wodny nadtlenek wodoru z ekstraktora ma stężenie H_2O_2 20–50% wag.

Ilość rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych może być zmniejszona poprzez przemywanie rozpuszczalnikami (np. rozpuszczalnikiem chinonu) i/lub obróbkę żywicami adsorbera.

Zanieczyszczenia nieorganiczne mogą być usuwane za pomocą żywic jonowymiennych lub odwróconej osmozy. Powstały w ten sposób oczyszczony produkt surowy jest przechowywany w zbiorniku magazynowym produktu surowego.

12.2.2.5 Regeneracja roztworu roboczego (rewersja)

Podczas pierścieniowej redukcji i utleniania roztworu roboczego powstają produkty degradacji (zarówno z chinonu, jak i rozpuszczalników), które mogą pogorszyć jakość surowego nadtlenu wodoru lub negatywnie wpłynąć na właściwości roztworu roboczego, takie jak rozpuszczalność aktywnego chinonu, gęstość, lepkość i napięcie międzyfazowe. Ponadto, te produkty degradacji zmniejszają również aktywność i żywotność katalizatora uwodornienia.

Dwa różne procesy są wykorzystywane do usuwania tych produktów degradacji lub przekształcania ich w aktywny chinon:

- oczyszczanie wodnym roztworem żrącym;
- oczyszczanie ciałami stałymi (krzemianami glinu sodu lub aktywowanym korundem).

Oczyszczanie odbywa się za pomocą uwodornionego lub utlenionego roztworu roboczego lub mieszaniny obu tych środków. Krzemian glinu sodu i aktywowany tlenek glinu tracą swoją aktywność podczas regeneracji zdegradowanego roztworu roboczego i dlatego muszą być co jakiś czas wymieniane. Rozpuszczalniki adsorbowane na ciałach stałych są odzyskiwane za pomocą pary.

12.2.2.6 Stężenie produktu

Opcjonalnie oczyszczony produkt surowy może być dalej zagęszczany na drodze destylacji próżniowej do stopnia handlowego do 70 % wag., a w razie potrzeby nawet wyższe stężenia. Woda i nadtlenek wodoru nie tworzą azeotropu; ich różnica temperatur wrzenia przy ciśnieniu atmosferycznym wynosi 50,2 °C. Produkt końcowy jest stabilizowany i przechowywany. Para wodna, powstająca podczas koncentracji, ulega kondensacji i może być zwracana do zbiornika magazynującego wodę.

12.2.3 Inne niż normalne warunki eksploatacji

12.2.3.1 Szczególne, inne niż normalne warunki eksploatacji

Poniższe operacje odbiegają od stabilnych i normalnych procedur operacyjnych:

- wadliwe działanie lub niepowodzenie oczyszczania poza gazem;
- wyczerpywanie się pochłaniaczy z węgla aktywnego: zwykle ma miejsce co trzy do pięciu lat;
- awaria adsorbera;
- uruchomienie uwodornienia: częstotliwość tego zdarzenia waha się od 1 do 20 razy w roku;
- awaria dekantera z węglem aktywnym;
- zdarzenia, w których katalizator uwodornienia przedostaje się do sekcji utleniania, w wyniku awarii filtracji bezpieczeństwa, co powoduje rozkład H_2O_2 i w konsekwencji wyłączenie instalacji.

Wymienione poniżej operacje są traktowane w niniejszym dokumencie jako normalne warunki eksploatacji:

- regeneracja katalizatora;
- mycie stałego środka regenerującego: częstotliwość tego zdarzenia wynosi od 26 do 355 dni w roku.

12.2.4 Urządzenia istotne dla ochrony środowiska

Następujące systemy wykonują operacje krytyczne dla ochrony środowiska i powinny mieć możliwie najdłuższy czas sprawności:

- adsorbery z węglem aktywnym: adsorpcja, monitorowanie wylotu i program regeneracji;
- kontrola temperatury wody chłodzącej (skraplacze utleniacza);
- separacja faz (wydajność i kontrola);
- wydajność pracy rewersyjnej roztworu roboczego.

12.2.4.1 Ogólne inne niż normalne warunki eksploatacji

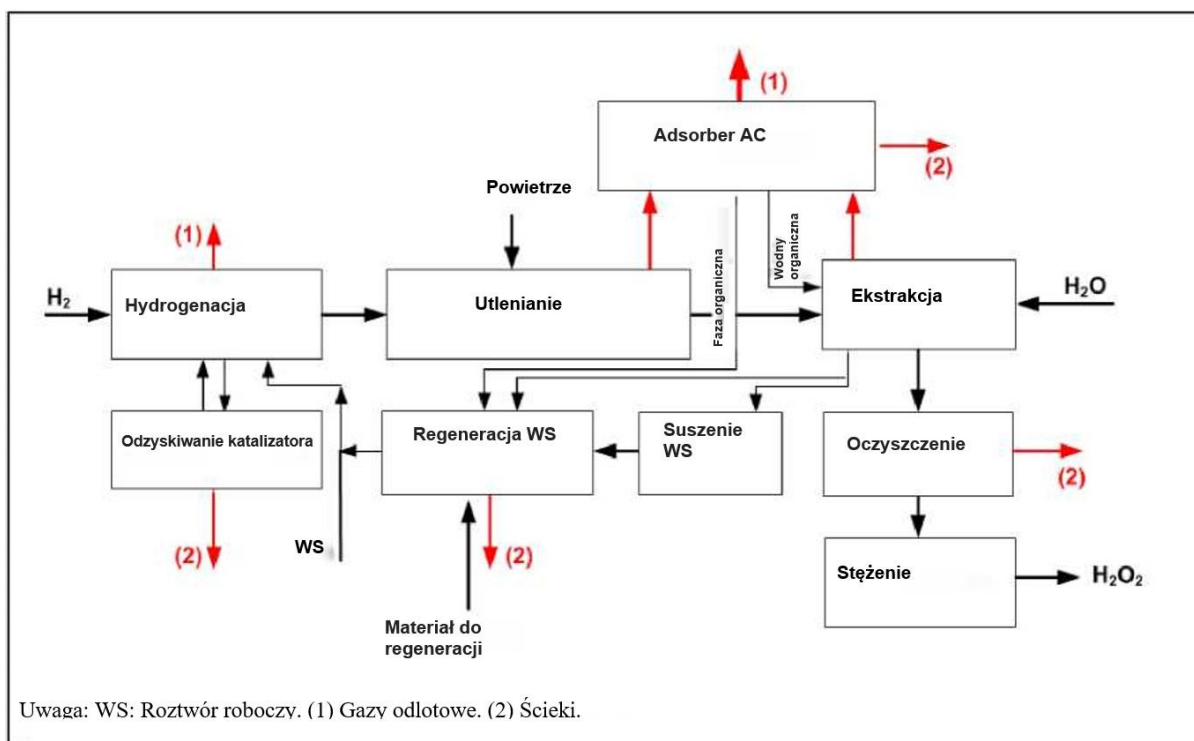
Poniższe operacje odbiegają od standardowych procedur operacyjnych w instalacjach H_2O_2 :

- Rutynowy rozruch: częstotliwość tego wydarzenia wynosi od 1 do 13 dni w roku.
- Wyłączenie w celu przygotowania konserwacji: płukanie urządzeń, większe obciążenie WWT, potencjalna emisja do kolektora wody powierzchniowej (wody deszczowej). Częstotliwość tego wydarzenia waha się od 1 do 10 dni w roku.
- Niska wydajność zakładu spowodowana siłą wyższą, np. przerwami w zużyciu produktu końcowego lub dostawie surowców.
- Problemy z zaopatrzeniem w wodór lub tlen. Częstotliwość tego wydarzenia waha się od 1 do 7 razy w roku.

12.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Główne emisje środowiskowe procesu AO do powietrza są generowane w sekcjach utleniania, suszenia roztworów roboczych i uwodorniania. Emisje te to VOC (rozpuszczalniki takie jak alkilowany benzen). Istnieje kilka strumieni wodnych z różnych sekcji procesu, które są przetwarzane i/lub ponownie wykorzystywane. Pozostałości i odpady wytwarzane są w układach pomocniczych, takich jak rewersja roztworu roboczego i regeneracja katalizatorów.

Proces autoutleniania do produkcji nadtlenu wodoru składa się z kilku etapów. Schemat blokowy na Rycinie 12.4 przedstawia główne emisje.



Rycina 12.4: Schemat blokowy procesu wytwarzania nadtlenu wodoru

12.3.1 Emisje do powietrza

12.3.1.1 Emisje do powietrza z sekcji utleniania

Reakcja jest przeprowadzana w mieszaninie rozpuszczalników, więc gaz wylotowy z reakcji utleniania będzie zawierał jeden lub więcej tych rozpuszczalników. Obciążenie organiczne jest jednak ograniczone przez umiarkowane temperatury reakcji.

Po utlenieniu, proces oddziela się od gazu i roztworu roboczego. Gazy z procesu są nasycone rozpuszczalnikiem i wodą; zazwyczaj przechodzą przez kondensator(y), gdzie duża część rozpuszczalników i wody jest kondensowana i zwracana do procesu. Przed skraplaczem można zastosować demineralizator w celu ograniczenia porywania cieczy. Strumień gazu jest oczyszczany za pomocą węgla aktywnego, który jest okresowo regenerowany, zwykle za pomocą pary, w celu odzyskania adsorbowanego rozpuszczalnika. Każda para wodna kondensująca się w złożach węgla aktywnego jest odprowadzana i zazwyczaj jest to ściek wodny.

Skład przetworzonych gazów odlotowych: Poza azotem i nadmiarem tlenu, gaz odlotowy nadal będzie zawierał niektóre lotne związki organiczne; mogą to być rozpuszczalniki lub związki robocze. Większość związków roboczych, takich jak chinony, ma bardzo niską prężność par i dlatego nie mają one znaczenia dla emisji do powietrza.

Stosując powietrze o stechiometrycznej ilości tlenu, specyficzna objętość zużytego powietrza wynosiłaby około 2 600 Nm³/t. Stosując 20-40 % nadmiaru tlenu, odpowiednia specyficzna objętość zużytego powietrza mieściłaby się w zakresie 3 300-4 000 Nm³/t.

Metan może być czasem obecny ze źródła wodoru. Rozpuszcza się on w roztworze roboczym na etapie uwodornienia i jest usuwany przez powietrze procesowe w urządzeniu do utleniania.

Emisja w wylocie adsorbera: Patrz: sekcja 12.4.1.1.4.

Okresy uśredniania: Różne obiekty mogą mieć różne profile emisji ze względu na różne cykle adsorpcji/regeneracji, a okresy uśredniania powinny być wybierane w taki sposób, aby umożliwić ocenę całego cyklu.

Metoda analityczna: Normalny FID, często zgodny z normą EN-12619. Ponad połowa instalacji, które zgłaszały dane, posiadała system ciągłego pomiaru (opcjonalnie współdzielony kolejno przez kilka adsorberów, przełączanie z jednego adsorbera na drugi w celu monitorowania końca cyklu adsorpcji).

12.3.1.2 Emisje do powietrza z sekcji uwodornienia

Układ procesu: Chociaż w niektórych zgłoszonych instalacjach w ogóle nie dochodzi do uwolnienia z jednostki uwodorniania, większość instalacji posiada odpowietrznik procesowy (do odgazowania lub kontroli/uwolnienia pod ciśnieniem), który rzadko jest kierowany do zbiornika odpowietrznika lub urządzenia redukującego emisje i składa się głównie z elementów obojętnych (np. azotu) i wodoru. Ze względów bezpieczeństwa nie może być on kierowany do wspólnego adsorbera z węglem aktywowanym. Większość instalacji wysyła obecnie do atmosfery (w niektórych przypadkach poprzez śluzy wodne) strumień, którego przepływ zależy od kilku czynników, a zebrane dane wskazują na podobne zakresy dla instalacji z i bez recyklingu wodoru:

- 0-75 Nm³/h dla tych, którzy przetwarzają nadmiar wodoru;
- 2-100 Nm³/h (z wyjątkiem jednej jednostki z odmulaniem 250-300 Nm³/h) dla tych operatorów, którzy nie dokonują recyklingu H₂ do wsadu.

Dane z gromadzenia danych (2012 r.) podsumowano w Tabeli 12.2; niektóre ze zgłoszonych emisji VOC nie są oparte na monitorowaniu, lecz na obliczeniach opartych na teoretycznym ciśnieniu pary.

Tabela 12.2: Emisja VOC z uwodornienia

Recykling wodoru	Przepływ (Nm ³ /h)	VOC (mg C/Nm ³)	Obciążenie VOC (g C/h)
Tak	0-75	450-5 100	0-330
Nie	2-300	7-3 500	0,02-210

Kompozycja: Reakcje prowadzone są w mieszaninie rozpuszczalników, więc gazy wylotowe z reakcji uwodornienia będą zawierać jeden lub więcej tych rozpuszczalników. Metan może być obecny w strumieniu wentylacyjnym H₂, ze źródła wodoru.

12.3.1.3 Emisje do powietrza z jednostek ekstrakcyjnych

Ekstraktor jest eksploatowany w stosunkowo niskiej temperaturze i ma niewielkie połączenie oddechowe z atmosferą, które może być kierowane do jednostki adsorpcji węgla aktywnego.

Kompozycja: Emisje mogą być parami rozpuszczalników o stosunkowo wysokim stężeniu. Niemniej jednak, objętość jest bardzo mała (poziom oddychania), z wyjątkiem bardzo dużych zakładów, w których emisja spalin z ekstrakcji może być znaczna. Zawartość VOC może wynosić około 250 mg C/Nm³.

- Ten strumień jest rzadko mierzony. Dane z gromadzenia danych wskazują na emisje jednostkowe w wysokości 0,5-10 g/t produktu.

12.3.1.4 Emisje do powietrza z sekcji oczyszczania i koncentracji

Sekcja oczyszczająca usuwa rozpuszczone substancje organiczne z surowego nadtlenku wodoru. Stężenie zwiększa następnie stężenie wodnego H₂O₂ przed składowaniem i dystrybucją (z 20-50 % do 50-70 %). Te kolejne sekcje obejmują wiele operacji, z których część jest wykonywana w próżni w celu obniżenia temperatury i zminimalizowania rozkładu produktu.

Techniki zintegrowane z procesem: skraplacze i dekantery są włączone do systemów próżniowych, ale wszystkie one mają strumień odpowietrzający netto, który jest zazwyczaj kierowany do adsorbera w celu redukcji lub uwalniania bezpośrednio do atmosfery.

12.3.1.5 Emisje VOC do powietrza z układów pomocniczych

Istnieją co najmniej trzy systemy pomocnicze, które mogą generować emisje do powietrza. Poziom emisji z tych źródeł jest na ogół niski (w sumie ze wszystkich trzech źródeł, zgodnie ze zgromadzonymi danymi, wartości VOC wahały się od < 0,1 g do 30 g na tonę produktu). Są one opisane poniżej.

- Suszenie WS: istnieją różne opcje suszenia roztworu roboczego.
 - Roztwór roboczy opuszczający jednostkę ekstrakcyjną zawiera rozproszone kropelki wody i jest wprowadzany do koaleserów w celu oddzielenia wolnej wody. Zanim roztwór roboczy zostanie poddany recyklingowi w reaktorze uwodornienia, wilgotność w roztworze może być regulowana w suszarce.
 - W celu wyeliminowania wody stosuje się podciśnienie, a następnie skraplacze i dekantery do oddzielania lotnych związków organicznych od gazów wentylacyjnych w celu ich ponownego wykorzystania i recyklingu, pozostawiając jedynie bardzo mały netto strumień gazów wentylacyjnych.
 - W wieży suszarniczej (nie używanej w Europie) wykonuje się płukanie przeciwpądowe (skruber) za pomocą K₂CO₃ na surowym roztworze roboczym z wieży ekstrakcyjnej.

Zgodnie z zebranymi danymi, VOC są głównie związane z systemami próżniowymi i są zazwyczaj kierowane do adsorbera z węglem aktywnym.

- Regeneracja roztworów roboczych: istnieją tu również możliwości projektowe.
 - Z wykorzystaniem substancji stałych (krzemianów glinu sodu lub aktywowanego korundu). Regeneracja ta spowoduje emisję lotnych związków organicznych (VOC) do powietrza podczas ponownego ładowania adsorbera.
 - Roztwór alkaliczny. Może to również generować emisje VOC do powietrza (mogą być kierowane do adsorbera w celu ograniczenia emisji VOC).
- Regeneracja katalizatora. Niektórzy operatorzy regenerują katalizator na miejscu. Na przykład katalizatory stacjonarne mogą być regenerowane za pomocą pary i nadtlenku wodoru lub płukania kwasem [2, Goor i wsp. 2007]. Zanieczyszczenia wymienione w zbiorze danych to VOC (rozpuszczalniki polarne takie jak aceton) i HCl. Zgłoszona emisja gazowego HCl po oczyszczeniu wynosiła 0,05 g/t produktu na podstawie próbek punktowych.

12.3.1.6 Emisje VOC i H₂O₂ do powietrza pochodzące z emisji niezorganizowanych

Etapy reakcji muszą być obsługiwane pod ciśnieniem. Możliwe są zatem emisje lotne (zwłaszcza rozpuszczalników). Chociaż proces ten może być prowadzony przy niskim ciśnieniu, nadal będzie istniała możliwość emisji ulotnych do powietrza, co będzie zależało od wieku zakładu, ciśnienia roboczego, charakteru rozpuszczalników, uwagi poświęconej konserwacji itp. Mogą też wystąpić małe przecieki. Wycieki mogą być wykrywane wizualnie, ponieważ parowanie rozpuszczalnika może pozostawić kryształy roztworu roboczego.

Nadtlenek wodoru ma znaczne ciśnienie pary (1,2 kPa przy 50°C) i narażenie na jego działanie jest potencjalnie niebezpieczne.

12.3.1.7 Emisje VOC do powietrza ze składowania

Zbiorniki i inne aktywa magazynowe wykorzystywane są do przechowywania surowców, rozpuszczalników i produktów. Magazyn roztworu roboczego, zbiornik zasilający do uwodorniania, zbiornik regeneracji roztworu roboczego, zbiornik dozujący roztwór roboczy, zbiornik magazynujący rozpuszczalniki itp. są typowymi atmosferycznymi zbiornikami magazynującymi. Zbiorniki te mogą dzielić techniki redukcyjne (np. adsorpcję) z głównymi strumieniami procesów. Pary są w niektórych przypadkach częściowo odzyskiwane przez kondensację (z wodą chłodzącą). W innych procesach używa się zbiorników magazynowych pokrytych azotem, w których gazy wentylowane są wysyłane do atmosfery lub do adsorbera w celu usunięcia węglowodorów.

12.3.2 Emisje do wody

Większość ścieków z procesu składa się z fazy wodnej i organicznej. Faza organiczna jest oddzielana i poddawana recyklingowi do procesu. Jednakże, niskie stężenia substancji rozpuszczalnych i niektórych substancji stałych mogą pozostać w fazie wodnej. Niektóre z tych strumieni wodnych są zazwyczaj odzyskiwane z powrotem do procesu, np. z regeneracji adsorberów, sekcji zagęszczania i systemów próżniowych. Inne, np. z odwracania zasadowego, są kierowane do ostatecznej obróbki biologicznej, czasami po obróbce wstępnej w celu usunięcia słabo bioeliminowalnych związków.

Połączone ścieki z instalacji nadtlenu wodoru mają następujące właściwości przed końcowym biologicznym oczyszczaniem ścieków.

Tabela 12.3: Ścieki z procesu nadtlenu wodoru (1)

Parametr	Jednostka	Średnia	Mediana	Min.	Maks.	Liczba miejsc
Przepływ	(m ³ /t H ₂ O ₂)	1,5	1,5	0,1	3,0	17 (2)
TSS	(mg/l)	61	56	6	126	4
TOC	(mg/l)	279	217	2	900	18
	kg/t H ₂ O ₂)	0,6	0,6	0,01	1,4	13 (2)
COD	(mg/l)	1277	1112	215	2425	11
	kg/t H ₂ O ₂)	2,0	1,8	0,06	5,4	10 (2)

(1) Średnie przepływy i stężenia, z gromadzenia danych; całkowita ilość ścieków z procesu przed ostatecznym oczyszczeniem.
(2) Jeden odpadek odrzucony (wysoki specyficzny przepływ ścieków z małego zakładu).

a) Odwracanie alkalicznego roztworu roboczego

Istnieje szereg alternatywnych procesów obróbki roztworu roboczego w celu usunięcia zanieczyszczeń zarówno ze związku roboczego, jak i rozpuszczalnika.

Większość z tych procesów obejmuje oczyszczanie ze związkami alkalicznymi, a następnie przemyc wodą. Generuje to główne ścieki procesowe.

Płyn do mycia z rewersji jest nasycony rozpuszczalnikami i produktami degradacji rozpuszczalników (plus bardzo mała ilość pochodnych chinonu i chinonu).

Zgodnie z zebranymi danymi, ładunek organiczny przed ostatecznym oczyszczeniem całkowitych ścieków procesowych z instalacji nadtlenu wodoru przy zastosowaniu rewersji alkalicznej mieści się w zakresie 0,5-1,4 kg TOC lub 1,6-5,4 kg ChZT na tonę wyprodukowanego H_2O_2 .

b) Odwracanie roztworu roboczego z ciałami stałymi

W przypadku stosowania substancji stałych do odwracania WS, substancja stała musi być okresowo wymieniana. Przed usunięciem jest on poddawany działaniu pary wodnej w celu odzyskania rozpuszczalnika. W wyniku separacji faz powstaje ściek wodny.

Zgodnie z zebranymi danymi, ładunek organiczny przed ostatecznym oczyszczeniem całkowitych ścieków procesowych z instalacji nadtlenu wodoru za pomocą rewersji z ciałami stałymi mieści się w zakresie 0,01- 0,8 kg TOC lub 0,06-2,9 kg COD na tonę wyprodukowanego H_2O_2 .

c) Regeneracja adsorberów

Desorpcja adsorbera z węglem aktywnym używanego do oczyszczania gazów odlotowych z jednostki utleniającej wytwarza pewną ilość ścieków wodnych z kondensatu pary wodnej, które będą zawierać rozpuszczone rozpuszczalniki. Projekt powinien w idealnym przypadku obejmować skraplacze przed adsorberami w celu zmniejszenia ilości rozpuszczalnika docierającego do adsorberów, a tym samym zmniejszenia ilości pary potrzebnej do regeneracji i odzysku. Kiedy para wodna jest wprowadzana do załadowanego węgla aktywnego na początku etapu regeneracji, powstaje ograniczona ilość kondensatu pary, ponieważ węgiel nagrzewa się do temperatury pary. Kondensat ten wydostaje się ze spustów na dnie złoża. Może być zanieczyszczony drobnym węglem, a zatem nie może wrócić do procesu, ponieważ może zakłócić interfejsy fazowe na etapie ekstrakcji produktu. Ilość używanej pary wodnej mieści się zazwyczaj w zakresie 4-6 kg/kg adsorbowanego rozpuszczalnika. Para z desorpcji jest skondensowana; skondensowana faza wodna jest oddzielona od skondensowanej fazy organicznej (głównie rozpuszczalnika) w separatorze lub dekanterze. Obie fazy są zazwyczaj poddawane procesowi recyklingu.

d) Strumienie wodne z ekstrakcji

Roztwór roboczy opuszczający jednostkę ekstrakcyjną zawiera rozproszone kropelki wody i przepływa przez koalesery w celu oddzielenia fazy wodnej, która może być ponownie użyta lub skończyć jako ścieki.

e) Systemy próżniowe

Oczyszczanie i zagęszczanie H_2O_2 może odbywać się w próżni wytwarzanej przez wyrzutniki pary i/lub pompy z pierścieniem cieczowym, które będą wytwarzać ścieki wodne.

f) Kondensaty z sekcji zagęszczania

W niektórych instalacjach destylacja rozcieńczonych roztworów jest wykorzystywana do produkcji komercyjnych roztworów nadtlenu wodoru o stężeniu 50-70 % wagowych. Woda destylowana jest skondensowana i zazwyczaj poddawana procesowi AO.

g) Ścieki z regeneracji katalizatorów

Stopień uwodornienia jest katalizowany przez pallad, który powoli traci swoją aktywność i musi być okresowo regenerowany. Etapy regeneracji i recyklingu przeprowadzane są w oddzielnych jednostkach, które w niektórych przypadkach mogą być związane z procesem produkcyjnym, ale często są one przeprowadzane przez firmy zewnętrzne.

Jeśli regeneracja jest przeprowadzana na miejscu, powstają niewielkie ilości ścieków zawierających sole nieorganiczne i środki kompleksujące.

12.3.3 Zużycie surowców

Poniższa tabela przedstawia ogólne wykorzystanie surowców w tych zakładach. W tej części omówione są zastosowania kluczowych surowców.

Tabela 12.4: Wkład instalacji nadtlenku wodoru

Surowiec	kg/t wyprodukowanego H ₂ O ₂ (100 %)
Wodór	60–70
Tlen	1 000–1 300 (1)
Chinon	0,5–2,5 (2)
Rozpuszczalniki	2–5
Środek odwracający	4–20
Wodorotlenek sodu	1,5–4
Kwas cytrynowy	2,5–7
Stabilizatory	
Woda demineralizowana	1–2 m ³ /t
Woda chłodząca, jednokrotne przejście	45–350 m ³ /t
Woda chłodząca, wieża chłodnicza parowa	3–15 m ³ /t
(1) Odpowiadające 3 300–4 600 Nm ³ powietrza.	
(2) Zbiór danych (2013) ujawnia wartości w zakresie 0,7–1,6 kg/t.	

a) Zużycie rozpuszczalników

Rozpuszczalniki stosowane w roztworze roboczym do rozpuszczania alkiloantrachinonów i hydrochinonów dobierane są z uwzględnieniem kilku kryteriów (patrz sekcja 12.2.2.1):

Rozpuszczalniki alkiloantrachinonowe:

- ksylen;
- tert-butylobenzen;
- trimetylobenzen;
- tetrametylobenzen (izoduren);
- mieszaniny polialkilowanych benzenów, np. rozpuszczalników aromatycznych C9-C11;
- metylonaftalen.

Rozpuszczalniki Hydrochinonu:

- fosforany alkilowe, np. tris-(2-etyloheksylo)-fosforan;
- alkohole nonylowe, np. diizobutylokarbinol;
- estry alkilocykloheksanolu, np. 2-metylo-cykloheksylooctan;
- tetraalkilowe moczniki, np. tetra-n-butylurea;
- cykloalkilowe moczniki, np. diheksylo-propylenomocznik lub oktylkaprolaktam.

Mieszaniny rozpuszczalników:

- polialkilowane benzeny i dowolne z rozpuszczalników hydrochinonu lub mieszaniny rozpuszczalników hydrochinonu.
- Rozpuszczalniki mogą być również stosowane do oczyszczania produktu końcowego.

b) Katalizator uwodornienia

Etap uwodornienia jest katalizowany przez pallad, który powoli traci swoją aktywność i dlatego jest regularnie poddawany recyklingowi u producenta katalizatora w celu regeneracji lub jest regenerowany na miejscu. Aby utrzymać aktywność uwodornienia, część katalizatora jest usuwana, regenerowana w obszarze regeneracji katalizatora i zwracana do reaktora uwodornienia. Każdy układ uwodornienia, z wyjątkiem reaktora ze stałym złożem, posiada stopień filtracji (wychwytywania) katalizatora na dole, stopień regeneracji i stopień recyklingu.

W przypadku niektórych zakładów odnotowano straty palladu rzędu 0,1-0,3 g/t dla procesów ze stałym podłożem i około 1 g/t dla procesów z osadem.

12.3.4 Zużycie energii

Energia jest zużywana jako ciepło/para i energia elektryczna.

Para wodna jest używana do pośredniego ogrzewania (np. destylacji), wyrzutników pary, regeneracji adsorberów z węglem aktywnym i regeneracji stałego czynnika rewersyjnego. Ponieważ zarówno utlenianie jak i uwodornienie są reakcjami egzotermicznymi, zużycie netto jest w dużym stopniu zmniejszone przez odzyskiwanie ciepła. Bilans energetyczny będzie również zależał od tego, czy odzyskane ciepło zostanie wykorzystane w procesie, czy też na zewnątrz, np. do innych procesów chemicznych lub do ogrzewania budynków.

Energia elektryczna jest potrzebna do napędzania sprężarek powietrza procesowego, sprężarek z recykulacją gazów do uwodornienia, pomp obiegowych roztworu roboczego i wielu małych napędów. Całkowite zużycie energii elektrycznej zależy głównie od ciśnienia utleniania, nadmiaru powietrza i wydajności roztworu roboczego.

Tabela 12.5 poniżej podsumowuje dane zgłoszone z trzech zakładów nadtlenku wodoru i daje wyobrażenie o stopniu, w jakim całkowite zużycie netto może zależeć od zapotrzebowania na energię dla destylacji produktu (oczyszczanie/stężenie) i sprężarek oraz o korzyściach z odzysku ciepła.

Tabela 12.5: Dane dotyczące energii z gromadzenia danych (2012)

	Energia (GJ/t z H₂O₂)
Całkowite zużycie netto	2,9–5,7
Zużycie netto w procesie destylacji	0,3–1,5 (1)
Kompresja powietrza	1,4 (2)
Odzysk ciepła z procesu (głównie rekompresja pary wodnej i wymenniki ciepła)	1,7–4,2
(1) Odnosząca się do stężenia produktu nadtlenku wodoru 50 % wag.	
(2) W przypadku użycia tlenu lub powietrza wzbogaconego tlenem zużycie jest mniejsze.	

Koszty energii i wodoru stanowią trzy czwarte zmiennych kosztów produkcji.

a) Energia zużywana w procesach frakcjonowania

Stężenie H₂O₂ w celu wytworzenia w procesie destylacji próżniowej roztworu o stężeniu 50-70 % wagowych w handlu jest znaczącym konsumentem energii.

b) Zużycie energii w sprężarkach

Zużycie energii na sprężanie rośnie wraz z wymaganym ciśnieniem reakcji (< 1-10 barów dla utleniania, < 1-5 barów dla uwodornienia). Jest to częściowo równoważone przez ulepszone możliwości odzysku ciepła przy wyższym ciśnieniu.

d) Odzyskiwanie energii w procesie utleniania

Utlenianie hydroantrachinonów jest egzotermiczne, o reakcji cieplnej 75-80 kJ/mol, lub 2,20–2,35 GJ/t z H₂O₂.

Możliwości odzyskiwania energii z gazu ziemnego są większe, gdy ciśnienie jest wyższe. Technologia ta oferuje niewiele możliwości w zakresie odzyskiwania energii i wymaga dużych zbiorników i rur technologicznych. Niskie ciśnienie oznacza również, że potrzebne jest bardziej wydajne rozwiązanie. Dzięki zastosowaniu procesu średnio- lub wysokociśnieniowego (1-10 barów) można zastosować mniejszy sprzęt i mniej roztworu roboczego. Z drugiej strony, potrzebne wielostopniowe turbosprężarki wymagają większych inwestycji. Ze wzrostu kosztów operacyjnych sprężania powietrza w celu utleniania pod wyższym ciśnieniem, 75-80 % można odzyskać przy zwiększonych inwestycjach kapitałowych, przepuszczając gaz z reaktora utleniania przez turbo-rozprężarkę, która napędza jeden z etapów sprężarki, lub niezależny generator elektryczny. Im wyższe ciśnienie w procesie, tym ważniejsze jest odzyskanie energii zawartej w gazie.

e) Odzyskiwanie energii w procesie destylacji

Zarówno stężenie wsadu, jak i stężenie produktu końcowego są ważne dla zużycia energii w procesie destylacji. Nadtlenek wodoru, który zasila destylację, ma zwykle stężenie od 20 do 50 % wagowych nadtlenu wodoru. Stężenie surowe zależy od rodzaju użytej w procesie mieszaniny rozpuszczalników oraz od stężenia nadtlenu w roztworze roboczym.

Istnieje kilka opcji odzyskiwania ciepła w celu zmniejszenia zużycia energii (patrz rozdział 12.4.3.1).

12.3.5 Zużycie wody

Proces produkcji H₂O₂ charakteryzuje się co najmniej następującym zużyciem wody:

- woda zdeminielizowana używana do ekstrakcji H₂O₂ z roztworu roboczego (około 1-2 m³/t nadtlenu wodoru);
- woda zasilająca kocioł do wytwarzania pary, która jest następnie wykorzystywana do regeneracji i zagęszczania węgla aktywnego;
- woda chłodząca: straty wynikające z parowania w zamkniętych obiegach wody chłodzącej do chłodzenia pośredniego wynoszą 3-15 m³/t nadtlenu wodoru.

12.3.6 Wytwarzanie odpadów

Dane ze zbioru danych podsumowano w Tabeli 12.6.

Tabela 12.6: Odpady/pozostałości powstające w instalacjach nadtlenu wodoru

Reszta	Ilość (kg/t H ₂ O ₂)
Pozostałości płynne (smoła żrąca)	0,78–2,4 (i)
Zużyty środek rewerysyjny	0,5–16 (zwykle 7–10)
Zużyty adsorbent	0,01–0,34
Zużyte żywice jonowymienne	0,005–0,027 (i)
(i) Tylko ograniczone dane (5 zakładów).	

Regeneracja środka rewerysyjnego generuje strumień w zależności od konstrukcji instalacji.

a) Zużyty środek rewerysyjny

Kiedy aktywowany tlenek glinu jest używany w procesie odwracania roztworu roboczego, zużyty materiał może być dostarczony jako surowiec do produkcji cementu, aby uniknąć usuwania odpadów. W pewnych sytuacjach praktyczna może okazać się termiczna regeneracja tlenku glinu w zakładzie pozazakładowym obsługującym przemysł rafinacji ropy naftowej.

b) Związek roboczy

Selektywność procesu wynosi 99,99 % w odniesieniu do antrachinonu (baza molowa), co oznacza, że mniej niż 1 kg zdegradowanego chinonu jest odrzucany na tonę wyprodukowanego H₂O₂ (baza 100 %). Ten zdegradowany chinon jest usuwany poprzez obróbkę rewerysijną, jako część ciekłej pozostałości (smoła żrąca) lub zużytego środka rewerysyjnego. Zużycie chinonu bezpośrednio wpływa na ilość zdegradowanych odpadów chinonu, które muszą być usunięte przez spalanie.

c) Zużyty katalizator uwodornienia

Zużyty katalizator będzie musiał być okresowo wymieniany i odsyłany do dostawcy w celu recyklingu.

d) Zużyty adsorbent

Węgiel aktywny stosowany w oczyszczaniu gazów odlotowych jednostki utleniającej powoli ulega degradacji i musi być wymieniony. Podawane częstotliwości wymiany wynoszą od jednego roku do ponad 10 lat.

Zużyty adsorbent może również wynikać z odzysku rozpuszczalnika.

e) Żywice jonowymienne

Żywice jonowymienne mogą być używane do oczyszczania nadtlenu wodoru. Wymagają one wymiany co najmniej co pięć lat. Zasadniczo, wymienniki jonowe są organicznymi polielektrolitami (na bazie polistyrenu lub poliakrylanu).

f) Wkłady filtrujące i koalescencyjne

Wkłady filtracyjne i koalescencyjne stosowane są w produkcji nadtlenu wodoru głównie do oddzielania katalizatora od roztworu roboczego, a także do oddzielania roztworów organicznych i wodnych. Wkłady służą do filtrowania roztworu roboczego na wyjściu z sekcji uwodornienia oraz do fizycznego oddzielenia porwanej wody od roztworu roboczego na wyjściu z sekcji ekstrakcyjnej. Po użyciu zwykle zawierają one śladowe ilości substancji organicznych lub stałych materiałów nieorganicznych. Elementy wykonane są z włókien szklanych z rdzeniem nośnym z perforowanej płyty ze stali nierdzewnej lub polipropylenu.

12.4 Techniki do rozważenia przy ustalaniu BAT

W niniejszej sekcji opisano techniki (lub ich kombinacje) oraz związane z nimi monitoring, uznane za mogące potencjalnie osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w działalności objętej zakresem niniejszego rozdziału. Opisane techniki będą obejmowały zarówno stosowane technologie, jak i sposób projektowania, budowy, konserwacji, eksploatacji i likwidacji instalacji.

Obejmuje on techniki zintegrowane z procesem i środki stosowane na końcu procesu. Rozważa się również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie nimi, w tym minimalizację odpadów i procedury recyklingu, jak również techniki ograniczające zużycie surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisane techniki obejmują również środki stosowane w celu zapobiegania wypadkom i incydentom lub ograniczania ich skutków dla środowiska, jak również środki zaradcze na miejscu zdarzenia. Obejmują one również środki podejmowane w celu zapobiegania emisjom lub ograniczania ich w innych niż normalne warunki eksploatacji (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji). W stosownych przypadkach stosuje się odsyłacze do innych rozdziałów, aby uniknąć powtórzeń.

W załączniku III do dyrektywy wymieniono szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje zawarte w niniejszym rozdziale będą dotyczyły tych kwestii. W miarę możliwości standardowa struktura w tabeli 2.6 jest wykorzystywana do przedstawienia w zarysie informacji dotyczących każdej techniki, aby umożliwić porównanie technik i ocenę w odniesieniu do definicji BAT w dyrektywie.

Niniejszy rozdział nie musi zawierać wyczerpującej listy technik, które mogłyby być stosowane. Mogą istnieć lub mogą zostać opracowane inne techniki, które można uwzględnić przy ustalaniu BAT dla danej instalacji.

12.4.1 Techniki ograniczania emisji VOC do powietrza

12.4.1.1 Emisje z sekcji utleniania

Strumień gazu z instalacji do utleniania jest przetwarzany w celu odzyskania węglowodorów. Powszechnie stosowanymi technikami oczyszczania/regeneracji jest stosowanie wyrobów w celu uniknięcia lub ograniczenia porywania, a także stosowanie kondensacji i adsorpcji. Do systemu adsorberów mogą być również kierowane inne mniejsze strumienie.

12.4.1.1.1 Optymalizacja procesu utleniania

Opis

Optymalizacja procesu w celu zmniejszenia stężenia oparów rozpuszczalnika w gazach odlotowych z procesu.

Optymalizacja procesu obejmuje podwyższone ciśnienie utleniania i obniżoną temperaturę utleniania.

Opis techniczny

Stężenie pary rozpuszczalnika opuszczającej proces utleniania jest odwrotnie proporcjonalne do ciśnienia utleniania i jest obniżane poprzez obniżenie temperatury utleniania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji VOC do powietrza.
- Niższe zużycie energii do regeneracji (korzyści mogą być zmniejszone przez wyższe zużycie energii do sprężania powietrza procesowego).

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii na zwiększenie ciśnienia procesowego.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

W przypadku istniejących instalacji, zmiany w procesie (ciśnienie, temperatura) będą ograniczone do większych modernizacji instalacji.

Aspekty ekonomiczne

Korzyści płyną z odzysku materiału i zmniejszenia wydajności adsorbera lub wymaganej częstotliwości regeneracji.

Siły napędowe do wdrożenia

Aspekty ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Szeroko stosowane.

Literatura źródłowa

Nie podano informacji.

12.4.1.1.2 Techniki ograniczania porywania substancji stałych i/lub płynów**Opis techniczny**

Najczęściej stosowanymi środkami są oczka, separatory (KO) oraz powiększenie rury w celu zmniejszenia prędkości strumienia gazu. Większość instalacji wykorzystuje urządzenia zapobiegające porwaniu (separator lub odmgławiacz KO) oraz skraplacze przed adsorberami z odzyskiem rozpuszczalnika.

Powietrze i roztwór roboczy opuszczający górną część kolumny utleniającej są podawane razem do separatora. Doprowadzenie fazy ciekłej do układu napowietrznego jest zredukowane, np. przez separatory KO lub oczka.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji VOC do powietrza.
- Odzyskanie działającego rozwiązania.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Techniki ograniczania porywania są ogólnie dostępne.

12.4.1.1.3 Kondensacja

Zob. dokument referencyjny CWW BREF dotyczący skraplaczy.

Opis techniczny

Po utlenieniu, gaz odlotowy i roztwór roboczy są oddzielane. Gaz odlotowy, nasycony rozpuszczalnikiem i wodą, zazwyczaj przechodzi przez skraplacz(-e), gdzie część rozpuszczalników i wody jest kondensowana i poddawana recyklingowi do procesu.

Większe natężenie kondensacji zmniejszy obciążenie adsorberów z węglem aktywnym, a tym samym zużycie pary do ich regeneracji. Drugi skraplacz z wodą chłodzoną (schłodzoną do 2-12°C zgodnie z danymi), po skraplaczu z wodą chłodzącą, może być użyty do dalszej redukcji obciążenia rozpuszczalnikiem.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji do powietrza.
- Odzyskiwanie materiału organicznego do ponownego wykorzystania.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Emisje z zakładów tlenowych, w których kondensacja jest stosowana jako ostateczne ograniczenie emisji, są wymienione w Tabeli 12.7 (w oparciu o monitoring okresowy).

Tabela 12.7: Emisje VOC do powietrza z zakładów na bazie tlenu za sekcją utleniania

Zakład	Kwestionariusz	Przepływ (Nm ³ /h)	Zakres VOC (mg C/Nm ³)
14	S	100–150	800–1 200
18	X	38–44	0,4–34

W przypadku instalacji powietrznych, ponieważ zmniejszenie obciążenia przez kondensację jest tylko jednym z wielu czynników decydujących o wydajności jednostki adsorpcyjnej w zakresie stężenia VOC, nie stwierdzono korelacji pomiędzy zastosowaniem skraplaczy wody lodowej a emisją z jednostki adsorpcyjnej.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii na chłodzenie.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Powszechne zastosowanie

Aspekty ekonomiczne

Korzyści płyną z odzysku materiału i zmniejszenia wydajności adsorbera lub wymaganej częstotliwości regeneracji.

Koszty są związane ze zużyciem energii (głównie do chłodzenia).

Sily napędowe do wdrożenia

Ekonomia i ochrona środowiska.

Przykładowe zakłady

Według zebranych danych ogromna większość zakładów stosuje kondensację z wodą chłodzącą, np. Evonik, Antwerpia (BE); Evonik, Weissenstein (AT); Evonik, Rheinfelden (DE); Solvay, Voikkaa (FI), Solvay, Warrington (UK), Kemira, Oulu (FI).

Pięć zakładów potwierdziło również zastosowanie kondensacji wody lodowej: Arkema, Jarrie (FR); Arkema, Leuna (DE); Kemira, Helsingborg (SE); Kemira, Oulu (FI); Kemira, Rozenburg (NL).

Literatura źródłowa

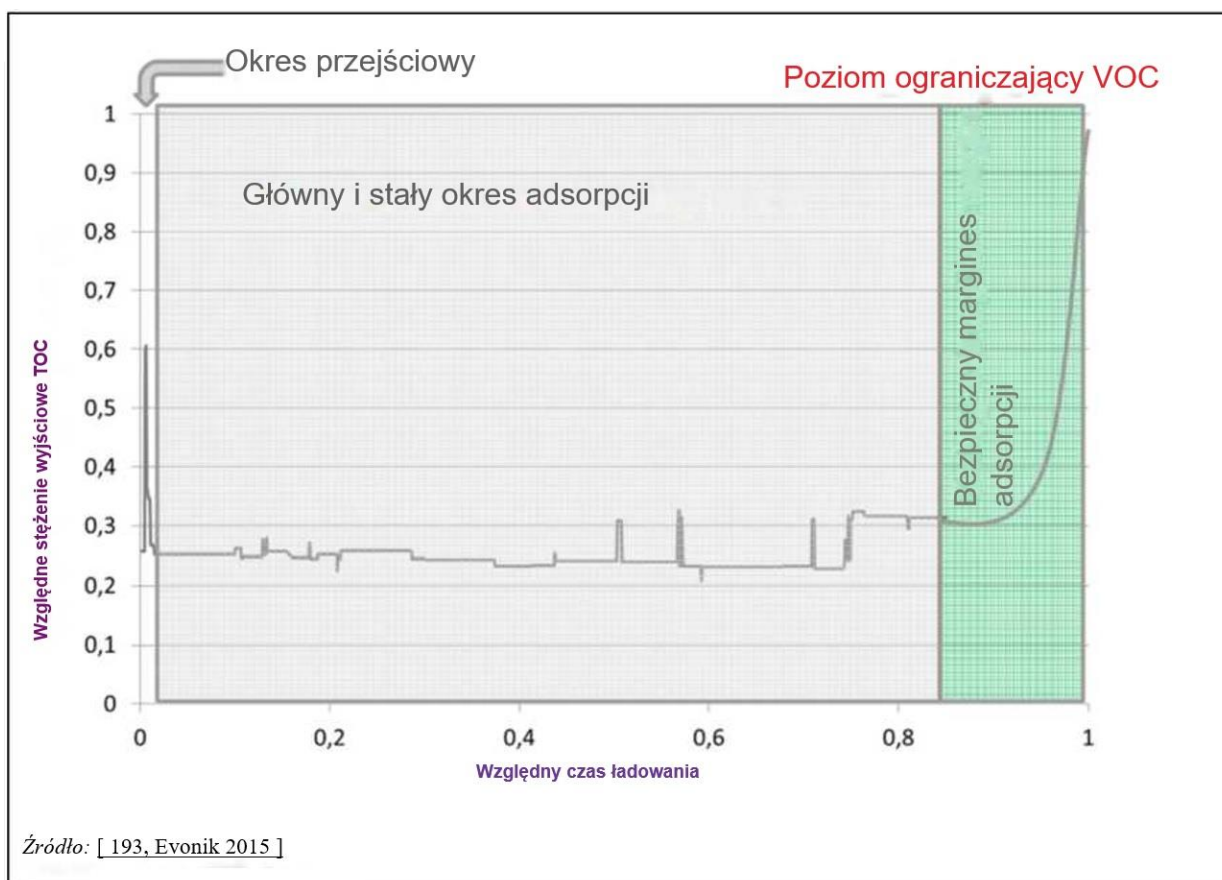
[2, Goor i wsp. 2007],

12.4.1.1.4 Adsorpcja regeneracyjna**Opis techniczny**

Szereg złożów adsorberów jest połączonych równolegle w celu usunięcia zawartości organicznej do odzysku i zmniejszenia emisji organicznych do powietrza w ramach końcowego przetwarzania. Adsorbery oczyszczają również strumienie gazowe z innych sekcji procesu nadtlenku wodoru. Wydajność usuwania jest zależna od takich parametrów jak:

- właściwości zastosowanego adsorbentu (zwykle węgiel aktywny, ale zeolity mogą być również skuteczne);
- objętość złoża w porównaniu z obciążeniem organicznym;
- czas kontaktu;
- temperatura adsorbentu;
- starzenie się adsorbentu.

Stężenie Całkowite LZO w wylocie adsorbera jest niskie w pierwszej części cyklu adsorpcji, a następnie rośnie coraz bardziej podczas ładowania adsorbera. Emisja szczytowa zależy od tego, kiedy adsorber jest zdejmowany z linii produkcyjnej w celu desorpcji. Desorpcja może być wywołana przez wartość progową stężenia przy zastosowaniu ciągłego monitorowania. Alternatywnie, adsorpcja przeprowadzana jest w cyklach adsorpcyjnych o stałej długości, która została ustalona (i jest okresowo korygowana) w celu uwzględnienia marginesu bezpieczeństwa dla zapewnienia niskich emisji (patrz Ryc. 12.5). Desorpcję przeprowadza się zwykle za pomocą pary nisko- lub średniociśnieniowej w celu regeneracji adsorbentu i odzyskania rozpuszczalnika do ponownego użycia. Para wodna kondensująca się w złożu węgla aktywnego jest odprowadzana jako ścieki wodne. Podczas desorpcji zwiększa się obciążenie wejściowe pozostałych adsorberów, różnica zależy od całkowitej liczby złożów adsorpcyjnych.



Rycina 12.5: Profil emisji VOC Adsorbera

Węgiel aktywny okazał się skuteczny w przypadku związków organicznych powstających przy produkcji nadtlenu wodoru, ale może być mniej skuteczny w usuwaniu metanu, który, w zależności od źródła wodoru, może być wprowadzany do procesu poprzez etap uwodornienia i może być nadal obecny w gazach odpadowych z utleniania.

W celu utrzymania niskich poziomów emisji, czynniki mające negatywny wpływ na wydajność adsorbera mogą być w dużej mierze zrekompensowane poprzez zwiększenie częstotliwości desorpcji (choć oznacza to wzrost zużycia energii w postaci pary).

Jednym z tych czynników jest starzenie się węgla aktywnego, który musi być co pewien czas zastępowany świeżym materiałem.

Konstrukcja i działanie adsorberów mogą być zoptymalizowane pod względem odzyskiwania lub redukcji. W przypadku zastosowania ostatecznego zmniejszenia emisji podejmowane są środki mające na celu utrzymanie emisji na niskim poziomie i uniknięcie emisji szczytowych. Środki te obejmują:

- Projekt: Zwiększenie liczby złoż adsorbera spowoduje zmniejszenie wzrostu stężenia na wlocie przy wyłączaniu adsorberów (np. w przypadku desorpcji); związane z tym zmniejszenie objętości pojedynczego złoża adsorbera może ułatwić chłodzenie po desorpcji (patrz poniżej).
- Zarządzanie adsorpcją: Funkcja ta obejmuje wszystkie działania podejmowane przez operatora w celu optymalizacji wydajności adsorpcji. Obejmują one: intensywne (quasi-ciągłe) monitorowanie wydajności adsorpcji w celu optymalizacji czasu życia lub regeneracji w fazie początkowej; procedury obejmujące środki (takie jak wyłączenie zakładu), które należy podjąć w przypadku osiągnięcia wartości progowej emisji; zapewnienie dostępności wystarczającej ilości świeżego adsorbentu (na miejscu) dla nieplanowanych zdarzeń po zakończeniu eksploatacji; system optymalizacji procesu w celu ciągłej poprawy wydajności adsorpcji (takie jak modele procesu lub metodyka 6 sigma).
- Funkcja chłodzenia przed wyrównaniem: Przy powrocie do sieci po regeneracji, z powodu gorącego/mokrego złoża węgla aktywnego, może wystąpić krótki okres, kiedy VOC nie są optymalnie adsorbowane: stężenie VOC byłoby wtedy wysokie, ale tylko przez kilka minut na etapie adsorpcji trwającym kilka godzin. Opcją redukcji emisji szczytowych na początku adsorpcji jest chłodzenie złoża AC za pomocą powietrza recyrkulowanego z gniazdka, ale potrzebne jest dodatkowe wyposażenie i energia elektryczna.

Zob. dokument BREF CWW dotyczący odzysku urządzeń służących do redukcji emisji zanieczyszczeń z rury.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Redukcja emisji do powietrza.
- Odzyskiwanie materiału organicznego do ponownego wykorzystania.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

W Tabeli 12.8 podsumowano ustalenia kwestionariuszy z wylotu jednostki adsorbera, który może być również wykorzystywany do oczyszczania innych otworów wentylacyjnych z instalacji nadtlenu wodoru, oprócz otworów wentylacyjnych z sekcji utleniania. W zależności od dostarczonych danych średnie odnoszą się do średnich z pomiarów okresowych (zazwyczaj dla jednego roku) lub średnich z pomiarów ciągłych (które zostały zgłoszone jako średnia roczna lub seria średnich emisji w krótszych okresach, np. w miesiącu lub kwartale). Monitorowanie ciągłe może odnosić się do wspólnego wylotu jednostki adsorpcyjnej lub do monitorowania sekwencyjnego poszczególnych adsorberów pod koniec okresu adsorpcji.

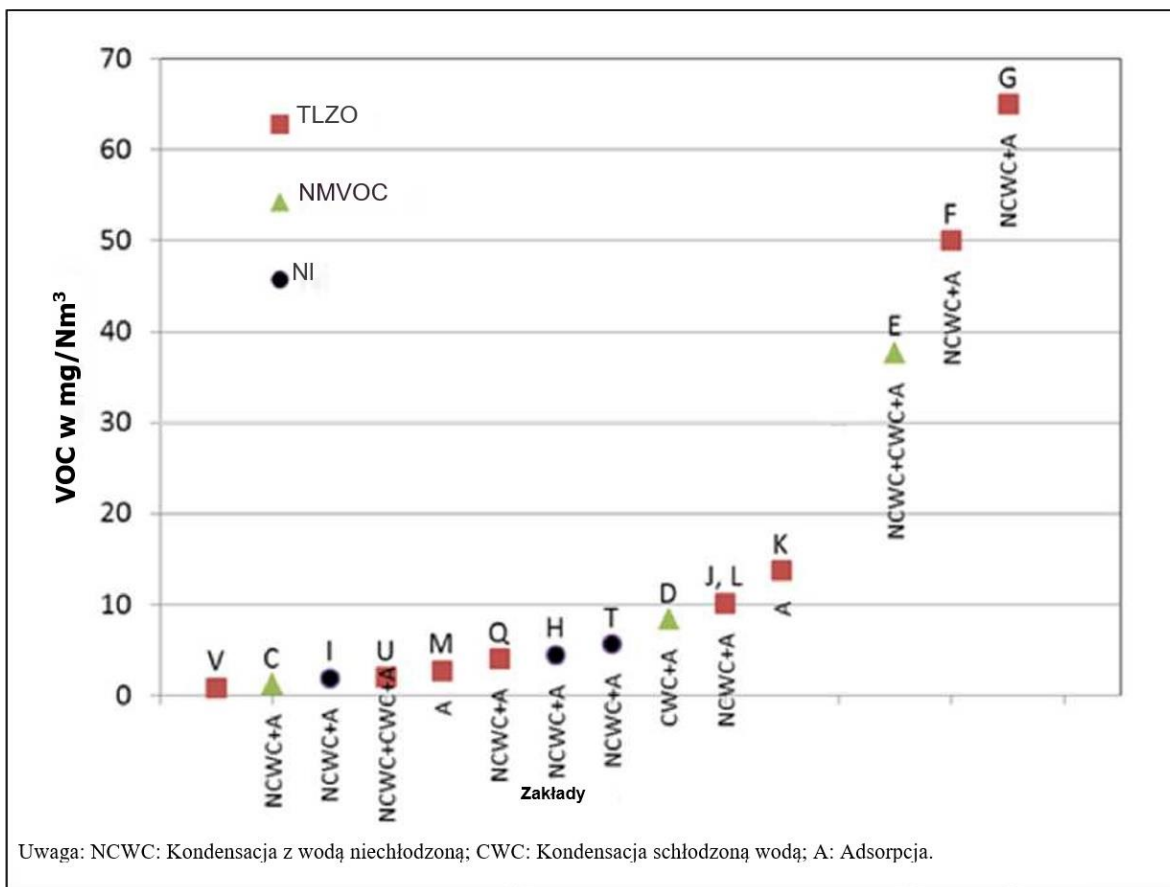
Tabela 12.8: Emisje VOC do powietrza z jednostki adsorbera za sekcją utleniania

Zakład	Kwestionariusz	Powietrze/O ₂	Monitoring ciągły (tak/nie)	Przepływ (Nm ³ /h)	VOC Średnia/zakres (mg C/Nm ³)	VOC Maks. (mg C/Nm ³)	Ograniczona det. (LOD) (mg C/Nm ³)
1	D	Powietrze	Nie	20 691	8,42	14	5 ppm
2	E	Powietrze	Nie	19 700	37,7	ND	0,1 ppm
3	F	Powietrze	Tak	36 000	50	ND	0,05
4	G	Powietrze	Tak	22 000	65	100	20 ppm
5	K	Powietrze	Tak	28 100	12,05	13,8	0,1
6	L	Powietrze	Tak	6500	9,76	24	1
7	M	Powietrze	Tak	23 700	2,15	ND	0,1
8	N	Powietrze	Nie	6480	7,1	ND	ND
9	O	Powietrze + O ₂	Nie	10 631	< 0,34–37,1	37,1	< 0,18
10	P	Powietrze	Tak	ND	1,9–2,8	< 20	0,1
11	Q	Powietrze	Tak	22 774	4,0–4,1	< 20	1
12	R	Powietrze	Tak	66 450	17,5–35,6	< 50	4
13	U	Powietrze	Tak	23 000	2	> 160	ND
15	H	Powietrze	Tak	34 900	0,1–2,3 ppm	ND	0,1 ppm
16	T	Powietrze	Nie	28 000	< 1–2,9 ppm	2,9	1 ppm
17	I	Powietrze + O ₂	Nie	3800	<1 ppm	ND	1 ppm
19	V	Powietrze/O ₂	Tak	9000–10 500	0,8–1,0	1,0	0,8
20	A	Powietrze	Tak	24 000	4,1–5,7	ND	ND
21	B	Powietrze	Nie	25 000	4,6	ND	ND
22	C	Powietrze	Tak	49 000	0,6–1,2	ND	ND

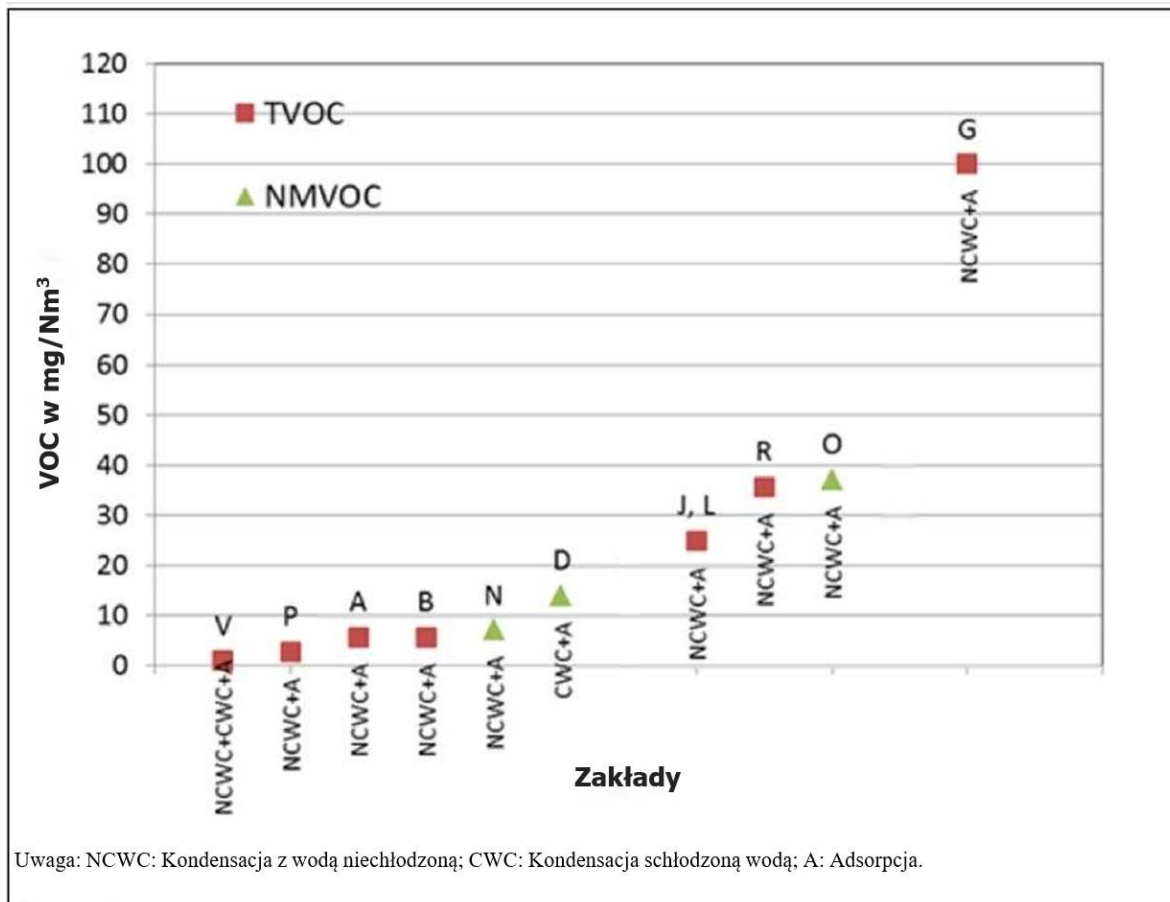
Uwaga: ND Brak danych.

Zgodnie z zebranymi danymi, częstotliwość wymiany zużytego węgla aktywnego waha się od jednego do dwóch lat do ponad 10 lat.

Dane dotyczące emisji długoterminowych i krótkoterminowych przedstawiono na Rycinach 12.6 i 12.7.



Rycina 12.6: Długoterminowe emisje VOC (maksymalne średnie) na wylocie z jednostki adsorbera



Rycina 12.7: Krótkoterminowe emisje VOC na wylocie jednostki adsorbera

Długoterminowe średnie wartości VOC są zazwyczaj poniżej 15 mg C/Nm³. Zakłady o wyższych wartościach stężeń były stosunkowo niskie zarówno pod względem liczby komór adsorpcyjnych (od dwóch do trzech), jak i ilości adsorberów na wydajność produkcyjną (0,1-0,5_{m3} na rok/kt). Inne ważne czynniki wpływające na emisję to częstotliwość desorpcji i kontrola ładunku organicznego kierowanego do adsorbera.

Efekty między ośrodkami

Zużycie pary do desorpcji.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ze względu na wysoką zawartość tlenu w procesie off-gazu, adsorpcja nie może być stosowana ze względów bezpieczeństwa, gdy utlenianie odbywa się z użyciem tlenu zamiast powietrza.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Prawodawstwo w zakresie ochrony środowiska i korzyści gospodarcze z odzysku materiałowego.

Przykładowe zakłady

Zgodnie ze zbiorem danych wszystkie zakłady wykorzystujące powietrze do utleniania używają adsorberów z węglem aktywnym do ostatecznego zmniejszenia, np. Kemira, Oulu (FI); Solvay, Voikkaa (FI); Evonik, Rheinfelden (DE); Evonik, Weissenstein (AT); Solvay, Póvoa de Santa Iria (PT); Evonik, Antwerpia (BE); AkzoNobel, Rjukan (NO); Solvay, Jemeppe-sur-Sambre (BE); Kemira, Helsingborg (SE)

Literatura źródłowa

[2. Goor i wsp. 2007]

12.4.1.1.5 Zastosowanie tlenu zamiast powietrza do reakcji utleniania

Opis

Zastosowanie tlenu zamiast powietrza lub wzbogacenie powietrza tlenem w celu przeprowadzenia autoutleniania.

Opis techniczny

Do reakcji utleniania zamiast powietrza stosowany jest tlen. W razie potrzeby, np. ze względów bezpieczeństwa, można dodać azot. Zarówno nieprzereagowany tlen jak i azot mogą być poddane recyklingowi.

Ponieważ z utleniacza wynikają jedynie bardzo małe ilości składników obojętnych, które muszą zostać oczyszczone, strumień gazów procesowych może być znacznie mniejszy. Oznacza to, że inwentarz reaktora i wyposażenie reaktora (roztwór roboczy) oraz urządzenia do przetwarzania gazu mogą być również mniejsze, a odzyskiwanie bardziej wydajne.

Analogicznie, w przypadku instalacji opartych na powietrzu, pewną redukcję przepływu gazów odlotowych i ładunków można osiągnąć poprzez wzbogacenie powietrza w tlen.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższa emisja netto VOC do powietrza w przeliczeniu na ładunki.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Emisje do powietrza są zmniejszone, ponieważ utlenianie tlenem prowadzi do mniejszego przepływu gazów odlotowych (np. około 10 Nm³/t wyprodukowanego H₂O₂, w porównaniu z 3 000-4 000 Nm³/t wyprodukowanego H₂O₂ do utleniania z powietrzem).

Zgodnie z zebranymi danymi, zakłady używające tlenu zamiast powietrza nie stosują adsorpcji.

Średnie stężenie VOC po kondensacji z wodą chłodzącą wynosi około 1 000 mg/Nm³; w przypadku kondensacji z wodą chłodzoną, zgłoszone stężenia na wyjściu mieszczą się w zakresie 0,4-34 mg/Nm³. Patrz Tabela 12.7.

Efekty między ośrodkami

W odniesieniu do cyklu życia tlenu, ogólne zużycie energii wzrasta, ponieważ produkcja tlenu poprzez skraplanie i destylację powietrza wymaga więcej energii niż sprężanie powietrza atmosferycznego. Równowaga ulega poprawie, gdy stosowany jest również azot uzyskany z destylacji powietrznej.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Technika ta jest zazwyczaj stosowana w nowych instalacjach (do utleniania z użyciem tlenu) lub przy większych modernizacjach (do wzbogacania powietrza tlenem). Zgodnie z zebranymi danymi, utlenianie tlenem jest stosowane tylko w mniejszych zakładach (< 40 kt/r).

Aspekty ekonomiczne

Koszty operacyjne mogą być podobne do kosztów procesów opartych na powietrzu (wyższe koszty tlenu w porównaniu z korzyściami w zakresie zużycia energii i oczyszczania gazów), ale koszty inwestycyjne mogą zostać zmniejszone (mniejszy reaktor, brak jednostki adsorbera).

Sily napędowe do wdrożenia

Ekonomiczne: Niższe koszty inwestycyjne dla nowych zakładów (czysty tlen) i usuwanie wąskich gardeł (wzbogacanie powietrza).

Przykładowe zakłady

Zakład 14 i Zakład 18.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

12.4.1.2 Emisje z sekcji uwodornienia

Uwodornianie może być przeprowadzane ze znacznym nadmiarem wodoru, który jest poddawany recyklingowi (zob. sekcja 12.4.1.2.1 poniżej). Inne konstrukcje nie prowadzą do recyklingu wodoru i ograniczają do minimum jego wykorzystanie (brak lub niewielki nadmiar wodoru z prawie całkowitą konwersją).

Zwykle małe strumienie gazów odlotowych powstają w wyniku obniżenia ciśnienia uwodornionego roztworu roboczego oraz w wyniku przedmuchiwania i mogą wymagać obróbki, w zależności od zawartości VOC (patrz sekcja 12.4.1.2.2 poniżej).

12.4.1.2.1 Recykulacja wodoru

Opis

Recykling nadmiaru wodoru do strumienia zasilającego.

Opis techniczny

Jest to normalna cecha konstrukcyjna reaktorów uwodorniających pracujących z nadmiarem wodoru. Wymagana jest sprężarka z recykulacją. Recykulacja wodoru prowadzi również do recykulacji lotnych związków organicznych do roztworu roboczego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Zmniejszone zużycie wodoru.
- Redukcja emisji VOC do powietrza.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Zakresy emisji podano w Tabeli 12.2.

Efekty między ośrodkami

Zużycie energii na kompresję.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Ma zastosowanie do jednostek uwodorniania wykorzystujących nadmiar wodoru.

Aspekty ekonomiczne

Niższe koszty surowców dzięki mniejszemu zużyciu wodoru.

Siły napędowe do wdrożenia

Niższe koszty surowców.

Przykładowe zakłady

Zgodnie z zebranymi danymi, większość instalacji korzysta z tej techniki.

Literatura źródłowa

[2, Goor i wsp. 2007].

12.4.1.2.2 Ograniczenie emisji VOC: Spalanie lub adsorpcja

Nawet jeśli nie stosuje się nadmiaru wodoru, małe otwory wentylacyjne powstają w wyniku obniżenia ciśnienia, a w bardzo nielicznych przypadkach przy użyciu wodoru z innych procesów o niższej czystości, w wyniku przedmuchiwania. Zwykle nie są one poddawane recyklingowi lub spalaniu ze względu na niską zawartość wodoru i wartość opałową, lecz są uwalniane do powietrza.

Jednakże, w zależności od przepływu objętościowego i zawartości VOC, gaz odlotowy może być kierowany do jednostki spalania lub przetwarzany w specjalnym małym adsorberze z węglem aktywowanym w celu redukcji VOC.

Doprowadzenie uwodornienia gazów odlotowych do jednostki spalania

Technika ta polega na wtryskiwaniu wytworzonego strumienia odpadów do kolektora paliwa gazowego w celu odzyskania energii.

Możliwość zastosowania spalania strumienia gazu z dekompresji może być ograniczona przy porównywaniu korzyści z energią potrzebną do sprężania. Możliwość zastosowania może być ograniczona ze względów bezpieczeństwa.

Adsorpcja

- VOC mogą być zredukowane w specjalnym adsorberze z węglem aktywnym, który ze względu na mniejsze obciążenie będzie znacznie mniejszy niż jednostka adsorbująca dla jednostki utleniającej (zob. również przetwarzanie gazów odlotowych z uwodornienia w produkcji fenolu).
- Zob. pkt 2.4 i dokument BREF CWW.

12.4.1.3 Kondensacja podczas rozruchu

Podczas uruchamiania reaktora uwodornienia mogą powstawać strumienie gazów o wyższej zawartości VOC. Strumienie te są kierowane do urządzenia kondensacyjnego (o odpowiedniej konstrukcji pod względem temperatury kondensacji i pracy skraplacza) w celu odzyskania skondensowanej zawartości organicznej (głównie rozpuszczalnika). Alternatywnie, stosuje się adsorpcję (patrz punkt 12.4.1.2.2 powyżej).

12.4.1.4 Emisje z innych sekcji

Strumienie gazów wentylacyjnych z innych sekcji (ekstrakcja, oczyszczanie, suszenie, odwracanie, stężenie produktu), które zawierają VOC, są kierowane do adsorbera i przetwarzane razem z gazem z sekcji utleniania.

12.4.2 Techniki ograniczania emisji do wody

12.4.2.1 Zoptymalizowane rozdzielanie faz ciekłych

Opis

Oddzielenie faz organicznej i wodnej przy odpowiednim projekcie i działaniu (np. wystarczający czas przebywania, wykrywanie i kontrola granic faz), aby zapobiec porwaniu nierozpuszczonego materiału organicznego.

Opis techniczny

W procesie nadtlenku wodoru większość strumieni wodnych powstaje w wyniku oddzielenia fazy ciekłej od fazy organicznej. Wnikanie nierozpuszczonego materiału organicznego jest uniemożliwione przez odpowiednie zaprojektowanie i działanie, w tym:

- optymalne pH w celu zmniejszenia zawartości rozpuszczonych związków organicznych i ułatwienia separacji faz;
- właściwa konstrukcja minimalizująca turbulencje;
- wystarczający czas pobytu w celu separacji fazowej;
- wykrywanie i kontrola granicy faz w celu zapewnienia, że gniazda znajdują się w wystarczającej odległości od granicy faz.

Prawidłowa separacja faz zazwyczaj ułatwia zarówno dalsze przetwarzanie fazy organicznej, jak i ponowne wykorzystanie fazy wodnej. W przypadku, gdy faza wodna nie może być użyta ponownie, zoptymalizowana separacja faz zmniejsza ładunek organiczny odprowadzany do dalszego oczyszczania ścieków.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji do wody.

12.4.2.2 Ponowne wykorzystanie wody

Opis

Ponowne użycie wody, np. z czyszczenia lub separacji faz ciekłych. Stopień, w jakim woda może być ponownie wykorzystana w procesie, zależy od jakości produktu.

Opis techniczny

W procesie nadtlenku wodoru, który jest konsumentem netto wody, wiele strumieni wodnych może być ponownie wykorzystanych, ponieważ ich zawartość organiczna jest niska i/lub zgodna z procesem. Przykładem może być ponowne użycie:

- faza wodna z regeneracji adsorberów;
- kondensaty pochodzące ze stężenia produktu;
- wodę z operacji czyszczenia.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Ograniczenie emisji do wody.
- Ograniczenie zużycia wody.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Strumienie wody nie mogą być zawracane do procesu, jeżeli powodują rozkład produktu lub nie są zgodne z jego jakością. Odnosi się to zazwyczaj do ścieków alkalicznych z regeneracji roztworu roboczego.

12.4.2.3 Oczyszczanie ścieków w celu usunięcia słabo bioeliminowalnych związków organicznych**Opis**

Strumienie ścieków, które zawierają słabo bioeliminowalne związki organiczne i przenoszą główny ładunek organiczny z instalacji nadtlenu wodoru, są spalane lub wstępnie przetwarzane przy użyciu adsorpcji węgla aktywnego.

Opis techniczny

W przypadku gdy znaczna część ładunku organicznego odprowadzanego z produkcji nadtlenu wodoru (np. z regeneracji roztworu roboczego) nie jest skutecznie zmniejszona przez ostateczne oczyszczanie biologiczne, stosuje się spalanie ścieków lub adsorpcję w celu zmniejszenia ładunku całkowitego lub selektywnie ładunku związków słabo biodegradowalnych odprowadzanych do końcowego oczyszczania.

W ramach przeglądu danych zawartych w dokumencie BREF kilka zakładów zgłosiło stosowanie adsorpcji z wykorzystaniem węgla aktywnego i uznało ją za istotny atut dla ochrony środowiska. Dotyczyło to głównie (ale nie tylko) instalacji ze ściekami z alkalicznych systemów rewersyjnych do regeneracji roztworu roboczego. Opis techniki znajduje się w dokumencie BREF CWW.

Zgłoszono, że spalanie ścieków jest wykorzystywane do produkcji skoncentrowanych ścieków z rewersji zasadowej (zawierających główny ładunek rekalcytancyjny z instalacji nadtlenu wodoru). Spalanie ścieków będzie poprzedzone parowaniem w celu zwiększenia ich stężenia.

Informacje związane z klasyfikacją strumieni ścieków pod względem możliwości ich bioeliminacji można znaleźć w dokumentach BREF dotyczących CWW i OFC [205, COM 2006].

BAT 11 w konkluzjach dotyczących CWW BAT stanowi, że wstępne oczyszczanie ścieków zawierających substancje zanieczyszczające, które nie mogą być odpowiednio oczyszczone podczas końcowego oczyszczania ścieków, jest BAT. Obejmuje to na ogół związki, które nie są w wystarczającym stopniu oczyszczane podczas końcowej obróbki (np. słabo / nieulegające biodegradacji związki organiczne). W pkt 5.2.4.2.1 dokumentu BREF OFC stwierdza się, że segregacja i wstępna obróbka strumieni ścieków zawierających odpowiednie ogniotrwałe ładunki organiczne to BAT. Obciążenie ogniotrwałymi substancjami organicznymi nie ma znaczenia, jeśli strumień ścieków wykazuje zdolność do bioeliminacji większą niż około 80-90 % lub jeśli jest niższy niż około 7,5-40 kg TOC na partię lub na dzień.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszenie emisji zanieczyszczeń organicznych (TOC) do wody.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

- Odpady ze zużytego węgla aktywnego.
- W przypadku spalania ścieków, zużycie energii do koncentracji i ewentualnie transportu ścieków.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Uznaje się, że technika ta ma zastosowanie do strumieni ścieków przenoszących główny ładunek organiczny z zakładu produkującego nadtlenek wodoru oraz gdy zmniejszenie ładunku TOC z zakładu produkującego nadtlenek wodoru za pomocą obróbki biologicznej jest mniejsze niż 90 %.

Spalarnie ścieków są zazwyczaj zlokalizowane poza terenem zakładu lub współdzielone z innymi procesami i nie są dedykowane dla instalacji nadtlenu wodoru. Dlatego też zastosowanie tej techniki będzie zależało od dostępnych opcji transportu koncentratu ściekowego do spalarni ścieków.

Aspekty ekonomiczne

W przypadku ścieków ciągłych koszty oczyszczania przez adsorpcję mają być niższe niż koszty spalania ścieków.

Sily napędowe do wdrożenia

Ustawodawstwo środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Ze zbierania danych wynika, że spalanie ścieków jest stosowane w jednym zakładzie, a adsorpcja w kilku zakładach.

Literatura źródłowa

[1, Chematur 2008]

12.4.2.4 Wybór rozpuszczalnika: Wymiana benzenu w roztworze roboczym

Hydrochinony i antrachinony mają różną rozpuszczalność, dlatego często wymagane są mieszaniny rozpuszczalników. Niektóre kandydujące rozpuszczalniki będą bardziej problematyczne dla środowiska niż inne i mogą w rezultacie powodować bardziej szkodliwe emisje do powietrza i wody (ze względu na toksyczność, rozpuszczalność, gęstość względną itp.).

Benzen był używany przez BASF jako rozpuszczalnik, ale ze względu na jego właściwości rakotwórcze został zastąpiony przez inne rozpuszczalniki. Według przedstawicieli przemysłu, benzen nie jest już stosowany w procesie nadtlenu wodoru w UE, mimo że w literaturze jest on nadal wymieniany jako potencjalny rozpuszczalnik [2, Goor i wsp. 2007].

Dostępnych jest wiele innych, mniej toksycznych rozpuszczalników, które są również lepiej dostosowane pod względem bezpieczeństwa (łatwopalność).

Korzyści dla środowiska naturalnego

Zapobieganie emisji benzenu do powietrza i wody.

12.4.3 Techniki zmniejszania zużycia energii

Zużycie energii jest zmniejszane przez odzyskiwanie ciepła z reakcji i destylację.

Zużycie energii elektrycznej do sprężania (powietrze/tlen, wodór) zależy od konstrukcji sprężarek. Zużycie energii na sprężanie jest zmniejszone poprzez zastosowanie tlenu zamiast powietrza jako utleniacza (patrz sekcja 12.4.1.1.4).

Zob. również sekcja 2.4 dotycząca ogólnych technik zmniejszania zużycia energii.

12.4.3.1 Odzyskiwanie energii w procesie destylacji

Opis

Odzyskiwanie ciepła z produktu destylacji, odparowanej pary i skraplacza w urządzeniu do koncentracji nadtlenu wodoru.

Opis techniczny

Istnieje kilka opcji odzysku ciepła, które należy rozważyć:

- Wymiana ciepła między wsadem destylacyjnym a produktem: ciepło może być wymieniane z przepływem produktu na przepływ wsadu w celu zaoszczędzenia energii w procesie destylacji.
- Rekompresja pary wodnej: w celu redukcji energii możliwe jest wykorzystanie pary wodnej, która jest odparowywana i oddzielana od nadtlenu przez kolumnę, jako źródła ciepła dla parownika. Aby móc to zrobić, konieczne jest zwiększenie temperatury i ciśnienia pary przez sprężanie. W niektórych dużych zakładach stosuje się mechaniczne termo-sprężarki. Zazwyczaj są one napędzane elektrycznie, a do ogrzania parownika nie jest potrzebna żadna zewnętrzna para wodna. Sprężarka ponownie spręża parę o niskim ciśnieniu z kolumny destylacyjnej i podaje ją do parownika. Przy niskich stężeniach zasilania, sprężarka może zmniejszyć zapotrzebowanie na energię nawet o 90 %. Maszyny te są duże, ponieważ muszą pracować w próżni i wymagają dużych inwestycji, ale mogą być stosowane tam, gdzie wysokie ceny pary pozwalają na duże inwestycje.
- Odzysk energii ze skraplacza: duża ilość ciepła o niskiej energii jest usuwana w skraplaczu destylacyjnym (jeśli nie jest używana termo-sprężarka). Zazwyczaj woda chłodząca opuszczająca skraplacz ma temperaturę poniżej 40°C, ale jej entalpia może być przekazywana za pomocą pompy ciepła do innych procesów, w których można wykorzystać energię niskotemperaturową (np. ogrzewanie budynków).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższe zużycie energii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Nie podano informacji.

Efekty między ośrodkami

Rekompresja oparów zużywa więcej energii elektrycznej, ale oszczędza parę.

Względy techniczne związane z zastosowaniem

Zasadniczo stosuje się w przypadku większych modernizacji lub nowych zakładów.

Aspekty ekonomiczne

Nie podano informacji.

Siły napędowe do wdrożenia

Redukcja kosztów związanych ze zużyciem energii.

Przykładowe zakłady

Większość zakładów H₂O₂.

Literatura źródłowa

Nie dostarczono żadnej literatury referencyjnej.

12.5 Nowo powstające techniki

12.5.1 Proces syntezy bezpośredniej w celu uzyskania H₂O₂

Opis

Bezpośrednia synteza nadtlenu wodoru (DSHP) z tlenu i wodoru jest przedmiotem intensywnych badań. Głównymi wyzwaniami są:

- selektywność, ponieważ w zakresie termodynamiki preferowane jest tworzenie innych produktów (wody); oraz
- bezpieczeństwa, do kontroli mieszaniny tlenu i wodoru.

Selektywność zależy głównie od wyboru katalizatora i rozpuszczalnika (który może być organiczny, CO₂ lub woda). Strategie kontroli bezpieczeństwa obejmują rozcieńczanie reaktorów, etapowe podawanie reaktorów lub stosowanie membran lub mikroreaktorów.

Pilotażowy zakład bezpośredniej syntezy nadtlenu wodoru w produkcji tlenku propylenu (proces DSHP/HPPO) został zbudowany w Niemczech przez Degussa-Evonik i Headwaters Nanokinetix. W procesie wykorzystuje się katalizator palladowo-płatynowy i metanol jako rozpuszczalnik. Zakład miał rozpocząć działalność w 2009 roku. Nie opublikowano żadnych dalszych raportów na temat zakładów stosujących tę technologię [117, Pérez Ferrández 2015].

Rozwój komercyjny

Różne procesy bezpośredniego łączenia H₂ i O₂ zostały opatentowane, ale jak dotąd (2015 r.) żaden z nich nie został wdrożony na skalę przemysłową.

Technika ta jest uważana za gotową do demonstracji na większą skalę [118, García-Serna i wsp. 2014], a technologie są dostępne (np. zestaw oferujący reaktor mikrostrukturalny [119, KIT 2015]).

Poziom ochrony środowiska

Proces ten pozwala na uniknięcie wszystkich niebezpiecznych warunków reakcji i substancji chemicznych istniejącego procesu oraz jego niepożądanych produktów ubocznych. Produkuje on H₂O₂ bardziej efektywnie, zmniejszając zarówno zużycie energii, jak i koszty.

Oczekuje się, że synteza bezpośrednia będzie bardziej efektywna pod względem wykorzystania zasobów niż istniejący proces. W zależności od projektu, ma on potencjał, aby zużywać mniej energii i zmniejszyć ilość odpadów i emisji do powietrza i wody. Zapobiega to emisjom, które są związane z wykorzystaniem i przetwarzaniem roztworu roboczego w istniejącym procesie.

Oszczędność kosztów w porównaniu z istniejącymi BAT

Szacuje się, że synteza bezpośrednia może być konkurencyjna w stosunku do ustalonego procesu, gdy wymagana jest produkcja na miejscu i wymagane są zdolności produkcyjne mniejsze niż 10 kt rocznie. Całkowity koszt inwestycji powinien wynieść około 40,3 mln USD ± 12,1 mln USD (w 2012 r.), aby proces o wartości 10 kt rocznie był porównywalny z tradycyjnym procesem pod względem kosztów [118, García-Serna i wsp. 2014].

Szansa na uzyskanie statusu BAT w przyszłości

Wysoki, dla mniejszych jednostek.

Kiedy może stać się dostępny na rynku

Nie podano informacji.

Bibliografia

[118, García-Serna i wsp. 2014].

12.5.2 Droga elektrochemiczna do produkcji nadtlenu wodoru przy użyciu ogniw paliwowych

Opis

Jako jedna ze starszych dróg technologicznych nadtlenek wodoru może być wytwarzany poprzez katodową redukcję tlenu. W procesie DOW wykorzystuje się komórkę monopolarną w rozcieńczonym roztworze wodorotlenku sodu. Od 1992 r. w USA eksploatowana jest jednostka o wydajności około 3 000 t/r. [3, Goor i wsp. 2007]. Technika ta zakłada wysokie zużycie energii elektrycznej, a produkowany nadtlenek wodoru jest niestabilny (w warunkach alkalicznych) i dlatego nadaje się tylko do natychmiastowego zużycia.

Zużycie energii można by zmniejszyć poprzez zastosowanie ogniw paliwowych zamiast energii elektrycznej. Odpowiednie stężenie produktu (np. 6 %) można osiągnąć np. poprzez zastosowanie porowatych elektrod membranowych.

Opracowany komercyjnie

Nr

Bibliografia

[3, Fierro i wsp. 2006].

13 KONKLUZJE DOTYCZĄCE NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK (BAT) W ODNIESIENIU DO PRODUKCJI WIELKOTONAŻOWYCH ORGANICZNYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

Zakres

Niniejsze konkluzje dotyczące BAT odnoszą się do produkcji następujących substancji chemicznych określonych w pkt 4.1 załącznika I do dyrektywy 2010/75/UE:

- a) węglowodory proste (łańcuchowe lub pierścieniowe, nasycone lub nienasycone, alifatyczne lub aromatyczne);
- b) pochodne węglowodorów zawierające tlen, takie jak alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry i mieszaniny estrów, octany, etery, nadtlutki i żywice epoksydowe;
- c) pochodne węglowodorów zawierających siarkę;
- d) pochodne węglowodorów zawierających azot, takie jak aminy, amidy, związki azotawe, nitrozwiązki lub azotany, nityle, cyjaniany, izocyjanki;
- e) pochodne węglowodorów zawierające fosfor;
- f) halogenopochodne;
- g) związki metaloorganiczne;
- k) produkty i środki powierzchniowo czynne.

Niniejsze konkluzje dotyczące BAT obejmują również produkcję nadtlutku wodoru, o którym mowa w pkt 4.2 lit. e) załącznika I do dyrektywy 2010/75/UE.

Niniejsze konkluzje dotyczące BAT obejmują spalanie paliw w piecach procesowych/nagrzewnicach, jeżeli stanowią one element wyżej wymienionych rodzajów działalności.

Niniejsze konkluzje dotyczące BAT obejmują produkcję wyżej wymienionych substancji chemicznych w procesach ciągłych, jeżeli całkowite zdolności produkcyjne tych substancji chemicznych przekraczają 20 kt rocznie.

Niniejsze konkluzje dotyczące BAT nie obejmują następujących rodzajów działalności:

- spalania paliw innego niż spalanie paliw w piecu procesowym/nagrzewnicy lub w utleniaczu termicznym/katalitycznym; tego rodzaju inne spalanie może wchodzić w zakres stosowania konkluzji dotyczących BAT w przypadku dużych obiektów energetycznego spalania (LCP);
- spalania odpadów. Działalność ta może wchodzić w zakres stosowania konkluzji dotyczących BAT w przypadku spalania odpadów (WI);
- produkcji etanolu prowadzonej w instalacji, której dotyczy opis działalności zawarty w pkt 6.4 lit. b) ppkt (ii) załącznika I do dyrektywy 2010/75/UE, lub ujętej jako czynność bezpośrednio związana z tego rodzaju instalacją; działalność ta może wchodzić w zakres stosowania konkluzji dotyczących BAT w przypadku przemysłu spożywczego, produkcji napojów i mleczarskiego (FDM).

Inne uzupełniające konkluzje dotyczące BAT w zakresie rodzajów działalności objętych niniejszymi konkluzjami dotyczącymi BAT obejmują:

- wspólne systemy oczyszczania ścieków/gazów odlotowych i zarządzania nimi w sektorze chemicznym (CWW);
- wspólne oczyszczanie gazów odlotowych w sektorze chemicznym (WGC).

Inne konkluzje dotyczące BAT i dokumenty referencyjne BREF, które mogą być istotne dla rodzajów działalności objętych niniejszymi konkluzjami dotyczącymi BAT, dotyczą następujących branż:

- ekonomiki i wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska („cross-media effects”, ECM),
- emisji z miejsc magazynowania (EFS);

- efektywności energetycznej (ENE);
- przemysłowych systemów chłodzenia (ICS);
- dużych obiektów energetycznego spalania (LCP);
- rafinacji ropy naftowej i gazu (REF);
- monitorowania emisji do powietrza i wody z instalacji IED (ROM);
- spalania odpadów (WI);
- przetwarzania odpadów (WT);

Uwagi ogólne

Najlepsze dostępne techniki

Techniki wymienione i opisane w niniejszych konkluzjach dotyczących BAT nie mają ani nakazowego, ani wyczerpującego charakteru. Dopuszcza się stosowanie innych technik, o ile zapewniają one co najmniej równoważny poziom ochrony środowiska.

O ile nie stwierdzono inaczej, konkluzje dotyczące BAT mają ogólne zastosowanie.

Okresy uśredniania i warunki odniesienia dla emisji do powietrza

O ile nie stwierdzono inaczej, poziomy emisji powiązane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT-AEL) dla emisji do powietrza, przedstawione w niniejszych konkluzjach dotyczących BAT, odnoszą się do wartości stężenia wyrażonych jako masa wyemitowanych substancji na ilość gazu odlotowego w warunkach znormalizowanych (gaz suchy o temperaturze 273,15 K i ciśnieniu 101,3 kPa) wyrażona jednostkami mg/Nm³.

O ile nie stwierdzono inaczej, okresy uśredniania powiązane z wartościami BAT–AEL dla emisji do powietrza definiuje się w następujący sposób.

Rodzaj pomiaru	Okres uśredniania	Definicja
Tryb ciągły	Średnia dobowa	Średnia z okresu jednej doby na podstawie ważnych średnich wartości godzinnych lub półgodzinnych
Tryb okresowy	Średnia z okresu pobierania próbek	Średnia wartość z trzech kolejnych pomiarów, z których każdy trwał co najmniej 30 minut (1)(2)
(1) W przypadku każdego parametru, w odniesieniu do którego z uwagi na ograniczenia dotyczące pobierania próbek lub ograniczenia analityczne 30-minutowy okres pobierania próbek jest niewłaściwy, stosuje się odpowiedni okres pobierania próbek. (2) W przypadku PCDD/F stosuje się okres pobierania próbek wynoszący 6–8 godzin.		

Jeżeli wartości BAT–AEL odnoszą się do konkretnych ładunków emisyjnych, wyrażonych jako ładunek wyemitowanej substancji na jednostkę produkcji, średnie konkretne ładunki emisyjne l_s oblicza się na podstawie równania nr 1:

$$\text{Równanie 1: } l_s = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{c_i q_i}{p_i}$$

gdzie

n = liczba okresów pomiaru;

c_i = średnia wartość stężenia substancji podczas i-go pomiaru;

q_i = średnia wartość natężenia przepływu podczas i-go pomiaru;

p_i = wielkość produkcji podczas i-go pomiaru.

Referencyjny poziom tlenu

W przypadku pieców procesowych/nagrzewnic referencyjny poziom tlenu w gazach odlotowych (OR) wynosi 3 % obj.

Przeliczenie na referencyjny poziom tlenu

Stężenie emisji przy referencyjnym poziomie tlenu oblicza się na podstawie równania nr 2:

gdzie

$$\text{Równanie 2: } E_R = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} \times E_M$$

E_R = stężenie emisji na referencyjnym poziomie tlenu O_R ;

O_R = referencyjny poziom tlenu wyrażony jako % obj;

E_M = zmierzone stężenie emisji;

O_M = zmierzony poziom tlenu wyrażony w % obj.

Okresy uśredniania emisji do wody

O ile nie stwierdzono inaczej, okresy uśrednienia powiązane z poziomami efektywności środowiskowej powiązanymi z najlepszymi dostępnymi technikami (wartości BAT-AEPL) dla emisji do wody wyrażonych jako stężenia definiuje się w następujący sposób.

Okres uśredniania	Definicja
Średnia wartości uzyskanych w ciągu jednego miesiąca	Średnia ważona względem przepływu z 24-godzinnych próbek zlewanych z próbek pobranych proporcjonalnie do przepływu, uzyskanych w ciągu jednego miesiąca w normalnych warunkach eksploatacji(1)
Średnia wartości uzyskanych w ciągu jednego roku	Średnia ważona względem przepływu z 24-godzinnych próbek zlewanych z próbek pobranych proporcjonalnie do przepływu, uzyskanych w ciągu jednego roku w normalnych warunkach eksploatacji(1)
(1) Można wykorzystywać próbki zlewane z próbek pobranych proporcjonalnie do czasu, pod warunkiem że wykazano wystarczającą stabilność przepływu.	

Ważone pod względem przepływu średnie stężenia parametru (c_w) oblicza się na podstawie równania nr 3:

Równanie 3:

$$c_w = \frac{\sum_{i=1}^n c_i q_i}{\sum_{i=1}^n q_i}$$

gdzie

n = liczba okresów pomiaru;

c_i = średnia wartość stężenia parametru podczas i-go pomiaru;

q_i = średnia wartość natężenia przepływu podczas i-go pomiaru.

Jeżeli wartości BAT–AEPL odnoszą się do konkretnych ładunków emisyjnych wyrażonych jako ładunek wyemitowanej substancji na jednostkę produktów na wyjściu, średnie konkretne ładunki emisyjne oblicza się według równania nr 1.

Akronimy i definicje

Do celów niniejszych konkluzji dotyczących BAT zastosowanie mają następujące akronimy i definicje.

Zastosowany termin	Definicja
BAT-AEPL	Poziom efektywności środowiskowej związany z BAT, jak opisano w decyzji wykonawczej Komisji 2012/119/UE(1). Do wartości BAT-AEPL należą poziomy emisji powiązane z najlepszymi dostępnymi technikami (wartości BAT-AEL) zdefiniowane w art. 3 pkt 13 dyrektywy 2010/75/UE.
BTX	Zbiorczy termin odnoszący się do benzenu, toluenu, o-ksylenów, m-ksylenów i paraksylenów lub do ich mieszanin
CO	Tlenek węgla
Jednostka spalania paliw	Każde urządzenie techniczne, w którym paliwa są utleniane w celu wykorzystania wytworzonego w ten sposób ciepła. Do jednostek spalania paliw należą kotły, silniki, turbiny i piece procesowe/nagrzewnice, nie obejmują one natomiast jednostek oczyszczania gazu odlotowego (np. utleniacza termicznego/katalitycznego wykorzystywanego do redukcji emisji związków organicznych).
Pomiar ciągły	Pomiar z wykorzystaniem „automatycznego systemu pomiarowego” zainstalowanego na stałe w obiekcie.
Proces ciągły	Proces, w którym surowce są w sposób ciągły wprowadzane do reaktora, a następnie produkty reakcji odprowadzane są do podłączonych dalszych jednostek do rozdzielania lub odzyskiwania.
Miedź	Suma miedzi i jej związków w postaci rozpuszczonej lub w postaci cząsteczek wyrażonych jako Cu.
DNT	Dinitrotoluen
EB	Etylobenzen
EDC	Chlorek etylenu
EG	Glikole etylenowe
EO	Tlenek etylenu
Etanoloaminy	Zbiorczy termin odnoszący się do monoetanoloaminy, dietanoloaminy i trietanoloaminy lub do ich mieszanin
Glikole etylenowe	Zbiorczy termin odnoszący się do glikolu etylowego, glikolu dietylenowego i glikolu trietylenowego lub do ich mieszanin
Istniejący zespół urządzeń	Zespół urządzeń, który nie jest nowym zespołem urządzeń.
Istniejąca jednostka	Jednostka, która nie jest nową jednostką.
Gazy spalinowe	Gazy wylotowe odprowadzane z jednostki spalania paliw
I-TEQ	Międzynarodowy równoważnik toksyczności uzyskany przez zastosowanie międzynarodowych współczynników toksyczności określonych w części 2 załącznika VI do dyrektywy 2010/75/UE
Niższe olefiny;	Zbiorczy termin odnoszący się do etylenu, propylenu, butenu i butadienu lub do ich mieszanin
Istotna zmiana w zespole urządzeń	Istotna zmiana w konstrukcji lub technologii zespołu urządzeń połączona z wprowadzeniem istotnych zmian w jednostkach technologicznych lub jednostkach do redukcji emisji i w powiązanych urządzeniach lub z ich
MDA	Diaminodifenylometan
MDI	Diizocyanian metylenodifenyłu
Zespół urządzeń wytwarzający MDI	Zespół urządzeń MDI z MDA w procesie fosgenowania
Nowy zespół urządzeń	Zespół urządzeń na terenie instalacji, dla którego pozwolenie jest wydawane po raz pierwszy po publikacji niniejszych konkluzji dotyczących BAT, lub całkowicie wymieniony zespół urządzeń po publikacji niniejszych konkluzji dotyczących BAT
Nowa jednostka	Jednostka, dla której pozwolenie jest wydawane po raz pierwszy po publikacji niniejszych konkluzji dotyczących BAT lub całkowicie wymieniona jednostka po publikacji niniejszych konkluzji dotyczących BAT

Prekursory NO _x	Związki zawierające azot (np. amoniak, gazy azotowe i związki organiczne zawierające azot) we wsadzie do celów procesu przetwarzania termicznego prowadzące do emisji NO _x . Nie obejmuje to azotu pierwiastkowego.
PCDD/F	Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i dibenzofurany
Pomiar okresowy	Pomiar w określonych odstępach czasu z zastosowaniem metod ręcznych lub automatycznych

Zastosowany termin	Definicja
Piec procesowy/nagrzewnica	<p>Piece procesowe lub nagrzewnice to:</p> <ul style="list-style-type: none"> • jednostki spalania paliw, których gazy spalinowe są wykorzystywane do termicznej obróbki przedmiotów lub materiałów wsadowych poprzez bezpośredni kontakt, np. w procesie suszenia lub w reaktorach chemicznych, lub • jednostki spalania paliw, w których ciepło promieniowania lub przewodzenia jest przekazywane do obiektów lub materiałów wsadowych poprzez stałą ścianę bez korzystania z pośredniej cieczy będącej nośnikiem ciepła, np. piece lub reaktory ogrzewające strumień procesowy wykorzystywane w przemyśle (petro-)chemicznym, takie jak reaktory krakingu parowego. <p>Należy zauważyć, że w wyniku stosowania dobrych praktyk w zakresie odzysku energii, niektóre piece procesowe/nagrzewnice mogą być wyposażone w powiązany układ wytwarzania pary wodnej/energii elektrycznej. Tego rodzaju układ uznaje się za integralny element konstrukcyjny pieca procesowego/nagrzewnicy, którego nie należy traktować oddzielnie.</p>
Gaz odlotowy z procesu technologicznego	Wytworzony w trakcie procesu gaz, który zostaje poddany dalszemu oczyszczaniu w celu odzysku lub redukcji emisji
NOX	Suma tlenku azotu (NO) i dwutlenku azotu (NO ₂) wyrażona jako NO ₂
Pozostałości	Substancje lub obiekty wytworzone w wyniku działań wchodzących w zakres stosowania niniejszego dokumentu, takie jak odpady lub produkty uboczne
RTO	Regeneracyjny utleniacz termiczny
SCR	Selektywna redukcja katalityczna
SMPO	Monomer styrenu i tlenek propylenu
SNCR	Selektywna niekatalityczna redukcja
SRU	Jednostka odzysku siarki
TDA	Toluenodiamina
TDI	Diizocyanian toluenu
Zespół urządzeń wytwarzający TDI	Zespół urządzeń wytwarzający TDI z TDA w procesie fosgenowania
OWO	Ogólny węgiel organiczny wyrażony jako C; obejmuje wszystkie związki organiczne (w wodzie)
Zawiesina ogólna	Stężenie masowe całej zawiesiny mierzone z zastosowaniem filtracji przez filtry z włókna szklanego oraz metody grawimetrycznej
Całkowite LZO	Całkowita zawartość lotnych związków organicznych; całkowita zawartość lotnych związków organicznych mierzona za pomocą detektora płomieniowo-jonizacyjnego i wyrażona jako węgiel całkowity
Jednostka	Segment/część zespołu urządzeń, w których przeprowadza się konkretny proces lub operację (np. reaktor, płuczka, kolumna destylacyjna). Można wyróżnić jednostki nowe lub jednostki istniejące.
Ważne średnie wartości godzinne lub półgodzinne	Średnią wartość godzinną (lub półgodzinną) uznaje się za ważną, jeżeli w tym czasie nie jest prowadzona konserwacja ani nie wystąpi niesprawność automatycznego systemu pomiarowego
VCM	Monomer chlorku winylu
VOC	Lotne związki organiczne zdefiniowane w art. 3 pkt 45 dyrektywy 2010/75/UE
(1) Decyzja wykonawcza Komisji 2012/119/UE z dnia 10 lutego 2012 r. ustanawiająca zasady odnośnie do wskazówek dotyczących gromadzenia danych i opracowywania dokumentów referencyjnych BAT, o których mowa w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych, oraz zapewnienia ich jakości (Dz.U. L 63 z 2.3.2012, s. 1).	

13.1 Ogólne konkluzje dotyczące BAT

Oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT omówionych w niniejszym punkcie zastosowanie mają konkluzje dotyczące BAT charakterystyczne dla sektora ujęte w pkt 2–11.

13.1.1 Monitorowanie emisji do powietrza

BAT 1: W ramach BAT należy monitorować zorganizowane emisje do powietrza z pieców procesowych/nagrzewnic zgodnie z normami EN i co najmniej z minimalną częstotliwością podaną w poniższej tabeli. Jeżeli normy EN są niedostępne, w ramach BAT należy stosować normy ISO, normy krajowe lub inne międzynarodowe normy zapewniające uzyskanie danych o równoważnej jakości naukowej.

Substancja/ parametr	Norma(-y) (1)	Całkowita nominalna moc cieplna dostarczona w paliwie (MW _{th}) (2)	Minimalna częstotliwość monitorowania (3)	Monitorowanie związane z
CO	Ogólne normy EN	≥ 50	Ciągłe	Tabela 13.1 Tabela 13.10
	EN 15058	10 do < 50	Raz na trzy miesiące (4)	
Pył (5)	Ogólne normy EN i EN 13284-	≥ 50	Ciągłe	BAT 5
	EN 13284-1	10 do < 50	Raz na trzy miesiące (4)	
NH ₃ (6)	Ogólne normy EN	≥ 50	Ciągłe	BAT 7 Tabela 13.1
	Brak dostępnej normy EN	10 do < 50	Raz na trzy miesiące (4)	
NO _x	Ogólne normy EN	≥ 50	Ciągłe	BAT 4 Tabela 13.1, Tabela 13,10
	EN 14792	10 do < 50	Raz na trzy miesiące (4)	
SO ₂ (7)	Ogólne normy EN	≥ 50	Ciągłe	BAT 6
	EN 14791	10 do < 50	Raz na trzy miesiące (4)	

(1) Ogólne normy EN w odniesieniu do pomiarów stałych to normy EN 15267-1, -2 i -3, oraz EN 14181. W odniesieniu do pomiarów okresowych normy EN podano w tabeli.
(2) Dotyczy całkowitej nominalnej mocy cieplnej dostarczonej w paliwie dla wszystkich pieców procesowych/nagrzewnic, podłączonych do jednego emitora.
(3) W przypadku pieców procesowych/nagrzewnic, których całkowita nominalna moc cieplna dostarczona w paliwie wynosi mniej niż 100 MW_{th} i które pracują przez mniej niż 500 godzin rocznie, częstotliwość monitorowania można ograniczyć tak, aby odbywało się co najmniej raz w roku.
(4) Minimalną częstotliwość monitorowania w odniesieniu do pomiarów okresowych można ograniczyć do monitorowania raz na sześć miesięcy, jeżeli poziomy emisji okazują się wystarczająco stabilne.
(5) Monitorowanie emisji pyłów nie ma zastosowania, jeżeli spalaniu podlegają wyłącznie paliwa gazowe.
(6) Monitorowanie emisji NH₃ ma zastosowanie wyłącznie w przypadku zastosowania SCR lub SNCR.
(7) W przypadku pieców procesowych/nagrzewnic spalających paliwa gazowe lub olej o znanej zawartości siarki i jeżeli nie prowadzi się odsiarczania spalin, stałe monitorowanie można zastąpić monitorowaniem okresowym o minimalnej częstotliwości raz na trzy miesiące lub według obliczeń tak, aby zapewnić dostarczenie danych o równoważnej jakości naukowej.

BAT 2. W ramach BAT należy monitorować zorganizowane emisje do powietrza inne niż emisje z pieców procesowych/nagrzewnic zgodnie z normami EN i co najmniej z minimalną częstotliwością podaną w poniższej tabeli. Jeżeli normy EN są niedostępne, w ramach BAT należy stosować normy ISO, normy krajowe lub inne międzynarodowe normy zapewniające uzyskanie danych o równoważnej jakości naukowej.

Substancja/parametr	Procesy/źródła	Norma (Normy)	Minimalna częstotliwość monitorowania	Monitoring związany z
Benzen	Gazy odlotowe z jednostki utleniania kumenu przy wytwarzaniu fenolu(1)	Brak dostępnej normy EN	Raz w miesiącu (2)	BAT 57
	Wszystkie pozostałe procesy/źródła (3)			BAT 10
Cl ₂	TDI/MDI (1)	Brak dostępnej normy EN	Raz w miesiącu (2)	BAT 66
	Chlorek etylenu/chlorek winylu			BAT 76
CO	Utleniacz termiczny	EN 15058	Raz w miesiącu (2)	BAT 13
	Niższe olefiny (odkoksowanie)	Brak dostępnej normy EN (4)	Raz w roku albo raz w trakcie odkoksowania, jeżeli odbywa się ono z mniejszą częstotliwością	BAT 20
	Chlorek etylenu/chlorek winylu (odkoksowanie)			BAT 78
Pył	Niższe olefiny (odkoksowanie)	Brak dostępnej normy EN (5)	Raz w roku albo raz w trakcie odkoksowania, jeżeli odbywa się ono z mniejszą częstotliwością.	BAT 20
	Chlorek etylenu/chlorek winylu (odkoksowanie)			BAT 78
	Wszystkie pozostałe procesy/ źródła (3)	EN 13284 -1	Raz w miesiącu (2)	BAT 11
EDC	Chlorek etylenu/chlorek winylu	Brak dostępnej normy EN	Raz w miesiącu (2)	BAT 76
Tlenek etylenu	Tlenek etylenu i glikole etylenowe	Brak dostępnej normy EN	Raz w miesiącu (2)	BAT 52
Formaldehyd	Formaldehyd	Brak dostępnej normy EN	Raz w miesiącu (2)	BAT 45
Chlorki gazowe, wyrażone jako HCl	TDI/MDI (1)	EN 1911	Raz w miesiącu (2)	BAT 66
	Chlorek etylenu/chlorek winylu			BAT 76
	Wszystkie pozostałe procesy/źródła (3)			BAT 12
NH ₃	Zastosowanie SCR lub SNCR	Brak dostępnej normy EN	Raz w miesiącu (2)	BAT 7
NOX	Utleniacz termiczny	EN 14792	Raz w miesiącu (2)	BAT 13
PCDD/F	TDI/MDI (6)	EN 1948-1, -2 i -3	Raz na sześć miesięcy (2)	BAT 67
PCDD/F	Chlorek etylenu/chlorek winylu			BAT 77
SO ₂	Wszystkie procesy/źródła (3)	EN 14791	Raz w miesiącu (2)	BAT 12
Tetrachlorometan	TDI/MDI (1)	Brak dostępnej normy EN	Raz w miesiącu (2)	BAT 66
Całkowite LZO	TDI/MDI	EN 12619	Raz w miesiącu (2)	BAT 66
	Tlenek etylenu (desorpcja CO ₂ z medium płuczącego)		Raz na sześć miesięcy (2)	BAT 51

	Formaldehyd		Raz w miesiącu (2)	BAT 45
	Gazy odlotowe z jednostki utleniania kumenu przy wytwarzaniu fenolu	EN 12619	Raz w miesiącu (2)	BAT 57
	Gazy odlotowe z innych źródeł związanych z wytwarzaniem fenolu, jeżeli nie są połączone z innymi strumieniami gazów odlotowych.		Raz w roku (2)	
	Gazy odlotowe z jednostki utleniania przy wytwarzaniu nadtlenu wodoru		Raz w miesiącu (2)	BAT 86
	Chlorek etylenu/chlorek winylu		Raz w miesiącu (2)	BAT 76
	Wszystkie inne procesy/źródła (3)		Raz w miesiącu (2)	BAT 10
VCM	Chlorek etylenu/chlorek winylu	Brak dostępnej normy EN	Raz w miesiącu (2)	BAT 76

(1) Monitorowanie stosuje się w przypadku występowania zanieczyszczenia w gazie odlotowym na podstawie wykazu strumieni gazów odlotowych określonego w konkluzjach dotyczących BAT odnoszących się do wspólnych systemów oczyszczania ścieków/gazów odlotowych i zarządzania nimi w sektorze chemicznym.

(2) Minimalną częstotliwość monitorowania w odniesieniu do pomiarów okresowych można ograniczyć do monitorowania raz na rok, jeżeli poziomy emisji okazują się wystarczająco stabilne.

(3) Wszystkie (pozostałe) procesy/źródła w przypadku występowania zanieczyszczenia w gazie odlotowym na podstawie wykazu strumieni gazów odlotowych określonym w konkluzjach dotyczących BAT odnoszących się do wspólnych systemów oczyszczania ścieków/gazów odlotowych i zarządzania nimi w sektorze chemicznym.

(4) Norma EN 15058 i okres pobierania próbek wymagają dostosowania tak, aby mierzone wartości były reprezentatywne dla całego cyklu odkoksowania.

(5) Norma EN 13284-1 i okres pobierania próbek wymagają dostosowania tak, aby mierzone wartości były reprezentatywne dla całego cyklu odkoksowania.

(6) Monitorowanie stosuje się wówczas, gdy w gazach odlotowych występują chlor lub związki chloru i przeprowadzana jest obróbka termiczna.

13.1.2 Emisje do powietrza

13.1.2.1 Emisje do powietrza z pieców technologicznych/ogrzewaczy

BAT 3. Aby ograniczyć emisje CO i substancji niespalonych do powietrza z pieców procesowych/nagrzewnic, w ramach BAT należy zapewnić zoptymalizowane spalanie.

Zoptymalizowane spalanie uzyskuje się dzięki dobrej konstrukcji i działaniu sprzętu, co obejmuje optymalizację temperatury i czasu przebywania w strefie spalania, wydajne mieszanie paliwa z powietrzem spalania oraz kontrolę spalania. Kontrola spalania polega na stałym monitorowaniu i automatycznej kontroli odpowiednich parametrów spalania (np. O₂, CO, stosunek paliwa do powietrza oraz substancje niespalone).

BAT 4. Aby ograniczyć emisje NO_x do powietrza z pieców procesowych/nagrzewnic, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Wybór paliwa	Zob. pkt 12.3. Technika ta obejmuje przejście ze stosowania paliwa ciekłego na stosowanie paliwa gazowego z uwzględnieniem ogólnego bilansu węglowodorów	Przejście ze stosowania paliwa ciekłego na stosowanie paliwa gazowego może być ograniczone przez konstrukcję palników w przypadku istniejących zespołów urządzeń.
b	Spalanie etapowe	Za pomocą palników do spalania etapowego uzyskuje się mniejsze emisje NO _x przez stopniowe wstrzykiwanie powietrza lub paliwa w pobliżu palnika. Podział paliwa lub powietrza ogranicza stężenie tlenu w pierwotnej strefie spalania, dzięki czemu następuje obniżenie szczytowej temperatury płomienia i ograniczenie termicznego wytwarzania NO _x .	Dostępność przestrzeni może ograniczać możliwość zastosowania tej techniki w przypadku modernizacji małych pieców procesowych, co ogranicza możliwość modernizacji stopniowania paliwa/powietrza bez ograniczenia wydajności. Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących pieców do krakingu chlorku etylenu ze względu na konstrukcję pieca procesowego.
c	Recyrkulacja spalin (zewnętrzna)	Recyrkulacja części gazów spalinowych do komory spalania w celu wymiany części świeżego powietrza spalania, co powoduje obniżenie zawartości tlenu i w rezultacie obniżenie temperatury płomienia.	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących pieców procesowych/nagrzewnic ze względu na ich konstrukcję. Nie ma zastosowania do istniejących pieców do krakingu chlorku etylenu
d	Recyrkulacja spalin (wewnętrzna)	Recyrkulacja części gazów spalinowych w komorze spalania w celu wymiany części świeżego powietrza spalania, co powoduje obniżenie zawartości tlenu i w rezultacie obniżenie temperatury płomienia.	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących pieców procesowych/nagrzewnic ze względu na ich konstrukcję.
e	Palnik o niskiej emisji NO _x lub palnik o ultraniskiej emisji NO _x	Zobacz: punkt 13.12.3	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących pieców procesowych/nagrzewnic ze względu na ich konstrukcję.
f	Zastosowanie obojętnych rozcieńczalników	„Obojętne” rozcieńczalniki, np. para wodna, woda, azot, stosuje się (przez ich wcześniejsze wymieszanie z paliwem przed jego spalaniem albo przez bezpośrednie wstrzyknięcie do komory spalania) w celu obniżenia temperatury płomienia. Wstrzyknięcie pary wodnej może powodować zwiększenie emisji CO	Powszechne zastosowanie
g	Selektywna redukcja katalityczna (SCR)	Zobacz: punkt 13.12.1	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących pieców procesowych/nagrzewnic ze

h	Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)	Zobacz: punkt 13.12.1	Zastosowanie tej techniki do istniejących pieców procesowych/nagrzewnic może być ograniczone ze względu na zakres temperatur (900– 1 050 °C) i czas przebywania, którego wymaga reakcja. Nie ma zastosowania do pieców do krakingu chlorku etylenu
---	--	-----------------------	---

Poziomy emisji powiązane z BAT (BAT-AEL): Patrz Tabela 13.1 i Tabela 13.10.

BAT 5. Aby zapobiec emisjom pyłów do powietrza z pieców procesowych/nagrzewnic lub aby ograniczyć te emisje, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Wybór paliwa	Zob. pkt 12.3. Technika ta obejmuje przejście ze stosowania paliwa ciekłego na stosowanie paliwa gazowego, mając na uwadze ogólny bilans węglowodorów	Przejście ze stosowania paliwa ciekłego na stosowanie paliwa gazowego może być ograniczone przez konstrukcję palników w
b	Atomizacja paliw ciekłych	Zastosowanie wysokiego ciśnienia w celu ograniczenia wielkości kropeł paliwa. W skład obecnie stosowanej optymalnej konstrukcji palnika na ogół wchodzi system atomizacji pary wodnej	Powszechne zastosowanie
c	Filtr tkaninowy, ceramiczny lub metalowy	Zob. pkt 12.1	Nie ma zastosowania, gdy spalanie obejmuje wyłącznie paliwa gazowe

BAT 6. Aby zapobiec emisjom SO₂ do powietrza z pieców procesowych/nagrzewnic lub aby ograniczyć te emisje, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub obie te techniki.

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Wybór paliwa	Zob. pkt 12.3. Technika ta obejmuje przejście ze stosowania paliwa ciekłego na stosowanie paliwa gazowego, mając na uwadze ogólny bilans węglowodorów	Przejście ze stosowania paliwa ciekłego na stosowanie paliwa gazowego może być ograniczone przez konstrukcję palników w
b	Oczyszczanie na mokro roztworem alkalicznym	Zob. pkt 12.1	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone ze względu na dostępność przestrzeni

13.1.2.2 Emisje do powietrza wynikające z zastosowania SCR lub SNCR

BAT 7. BAT 7: Aby ograniczyć emisje do powietrza amoniaku stosowanego w selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) lub selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR) w celu redukcji emisji NO_x, w ramach BAT należy zoptymalizować konstrukcję lub działanie SCR lub SNCR (np. zoptymalizowany stosunek odczynnika do NO_x, równomierne rozłożenie odczynnika, optymalna wielkość kropeł odczynnika).

Poziomy emisji powiązane z BAT (wartości BAT-AEL) w odniesieniu do emisji z pieca pirolitycznego do produkcji niższych olefin w przypadku zastosowania SCR lub SNCR: tabela 13.1.

13.1.2.3 Emisje do powietrza z pozostałych procesów/źródeł

13.1.2.3.1 Techniki służące do redukcji emisji z pozostałych procesów/źródeł

BAT 8. Aby ograniczyć ładunek zanieczyszczeń wysyłanych do końcowego oczyszczenia gazów odlotowych oraz aby zwiększyć efektywne gospodarowanie zasobami, w ramach BAT należy stosować odpowiednią kombinację poniższych technik w odniesieniu do strumieni gazu odlotowego z procesu technologicznego.

Technika		Opis	Zastosowanie
a)	Odzysk i wykorzystanie nadwyżki wodoru lub wytworzonego wodoru	Odzysk i wykorzystanie nadwyżki wodoru lub wodoru powstałego na skutek reakcji chemicznych (np. w reakcjach uwodorniania). Aby zwiększyć zawartość wodoru, można stosować techniki odzysku takie jak adsorpcja zmiennociśnieniowa lub separacja membranowa.	Zastosowanie tych technik może być ograniczone w przypadku nadmiernego zapotrzebowania na energię na potrzeby odzysku ze względu na niską zawartość wodoru lub
b)	Odzysk i wykorzystanie rozpuszczalników organicznych i nieprzereagowanych surowców organicznych	Można stosować takie techniki odzysku jak kompresja, kondensacja, kondensacja kriogeniczna, separacja membranowa i adsorpcja. Na wybór techniki wpływ mogą mieć względy bezpieczeństwa, np. występowanie innych substancji lub zanieczyszczeń.	Zastosowanie tych technik może być ograniczone w przypadku nadmiernego zapotrzebowania na energię na potrzeby
c)	Wykorzystanie zużytego powietrza	Duża ilość zużytego powietrza pochodzącego z reakcji utleniania jest oczyszczana i wykorzystywana w postaci azotu o niskiej czystości.	Technikę tę stosuje się wyłącznie wówczas, gdy dostępne są zastosowania azotu o niskiej czystości nieograniczające
d)	Odzysk HCl za pomocą oczyszczania na mokro do późniejszego wykorzystania	Gazowy HCl ulega absorpcji w wodzie w płuczce gazowej mokrej, a następnie można zastosować oczyszczanie (np. przez zastosowanie adsorpcji) lub zatężanie (np. przez zastosowanie destylacji) (aby zapoznać się z opisami technik, zob. pkt 12.1). Odzyskany HCl zostaje następnie	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku małych ładunków HCl.
e)	Odzysk H ₂ S za pomocą regeneracyjnego mycia aminowego do późniejszego wykorzystania	Regeneracyjne mycie aminowe stosuje się do odzyskiwania H ₂ S ze strumieni gazu odlotowego z procesu technologicznego i z kwaśnych gazów odlotowych jednostek strippingu wód kwaśnych. Następnie zazwyczaj przeprowadza się konwersję H ₂ S do siarki elementarnej w instalacji odzysku siarki w rafinerii (proces Clausa).	Technikę tę stosuje się wyłącznie wówczas, gdy w niedużej odległości znajduje się rafineria.
f)	Techniki mające na celu ograniczenie porywania substancji stałych lub cieczy	Zob. pkt 12.1	Powszechne zastosowanie

BAT 9. Aby ograniczyć ładunek zanieczyszczeń wysyłanych do końcowego oczyszczenia gazów odlotowych oraz aby zwiększyć efektywność energetyczną, w ramach BAT należy wysyłać strumień gazu odlotowego z procesu technologicznego o wystarczającej wartości kalorycznej do jednostki spalania paliw. BAT 8a i 8b mają pierwszeństwo przed wysyłaniem strumieni gazu odlotowego z procesu technologicznego do jednostki spalania paliw.

Zastosowanie

Możliwość wysyłania strumieni gazu odlotowego z procesu technologicznego do jednostki spalania paliw może być ograniczona ze względu na występowanie zanieczyszczeń lub ze względów bezpieczeństwa.

BAT 10. Aby ograniczyć zorganizowane emisje związków organicznych do powietrza, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Techni		Opis	Zastosowanie
a)	Kondensacja	Zob. pkt 12.1. Technikę tę zasadniczo stosuje się w kombinacji z technikami dalszej redukcji emisji.	Powszechne zastosowanie
b)	Adsorpcja	Zob. pkt 12.1	Powszechne zastosowanie
c)	Oczyszczanie na mokro	Zob. pkt 12.1	Technika mająca zastosowanie wyłącznie do LZO ulegających absorpcji w roztworach wodnych.
d)	Utleniacz katalityczny	Zob. pkt 12.1	Zastosowanie może być ograniczone ze względu na występowanie substancji trujących dla katalizatora.
e)	utleniacz termiczny	Zob. pkt 12.1. Zamiast utleniacza termicznego można wykorzystać spalarnię do połączonego oczyszczania odpadów płynnych i gazów odlotowych.	Powszechne zastosowanie

BAT 11. Aby ograniczyć zorganizowane emisje pyłów do powietrza, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Cyklon	Patrz sekcja 13.12.1. Technika ta jest stosowana w połączeniu z innymi technikami ograniczania emisji	Powszechne zastosowanie
b	Elektrofiltr	Zobacz: sekcja 13.12.1	W przypadku istniejących jednostek zastosowanie tej techniki może być ograniczone ze względu na dostępność przestrzeni lub ze względów
c	Filtr tkaninowy	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
d	Dwustopniowy filtr	Zobacz: sekcja 13.12.1	
e	Filtr ceramiczny/metalowy	Zobacz: sekcja 13.12.1	
f	Odpylanie na mokro	Zobacz: sekcja 13.12.1	

BAT 12. Aby ograniczyć emisje dwutlenku siarki i innych gazów kwaśnych (np. HCl) do powietrza, w ramach BAT należy stosować oczyszczanie na mokro.

Opis

Opis scrubbingu na mokro znajduje się w Sekcji 13.12.1.

13.1.2.3.2 Techniki mające na celu redukcję emisji z utleniacza termicznego

BAT 13. Aby ograniczyć emisje NO_x, CO i SO₂ do powietrza z utleniacza termicznego, w ramach BAT należy stosować odpowiednią kombinację poniższych technik.

Technika	Opis	Główna docelowa substancja zanieczyszczająca	Zastosowanie	
a)	Usuwanie dużych ilości prekursorów NO _x ze strumieni gazu odlotowego z procesu technologicznego	NO _x	Powszechne zastosowanie	
b)	Wybór paliwa wspomagającego	Zob. pkt 12.3	NO _x , SO ₂	Powszechne zastosowanie
c)	Palnik o niskiej emisji NO _x	Zob. pkt 12.1	NO _x	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących jednostek ze względu
d)	Regeneracyjny utleniacz termiczny (RTO)	Zob. pkt 12.1	NO _x	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących jednostek ze względu
e)	Optymalizacja spalania	Konstrukcja i techniki eksploatacji stosowane w sposób umożliwiający osiągnięcie maksymalnego usuwania związków organicznych przy jednoczesnym zminimalizowaniu emisji CO i NO _x do powietrza (np. przez kontrolę parametrów spalania, takich jak temperatura i czas	CO, NO _x	Powszechne zastosowanie
f)	Selektywna redukcja katalityczna (SCR)	Zob. pkt 12.1	NO _x	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących
g)	Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)	Zob. pkt 12.1	NO _x	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących jednostek ze względu na czas przebywania, którego wymaga reakcja.

13.1.3 Emisje do wody

BAT 14. Aby ograniczyć ilość ścieków, ładunki zanieczyszczeń odprowadzanych do odpowiedniego końcowego oczyszczania (zazwyczaj oczyszczania biologicznego) oraz emisje do wody, w ramach BAT należy stosować zintegrowaną strategię gospodarowania ściekami i ich oczyszczania, w tym odpowiednią kombinację technik zintegrowanych z procesem, technik odzysku zanieczyszczeń u źródła oraz technik obróbki wstępnej na podstawie informacji zawartych w wykazie strumieni ścieków określonym w konkluzjach dotyczących BAT odnoszących się do wspólnych systemów oczyszczania ścieków/gazów odlotowych i zarządzania nimi w sektorze chemicznym.

13.1.4 Efektywne gospodarowanie zasobami

BAT 15: Aby zwiększyć efektywne gospodarowanie zasobami w przypadku stosowania katalizatorów, w ramach BAT należy stosować kombinację poniższych technik.

Technika		Opis
a)	Wybór katalizatora	Wybór katalizatora w celu uzyskania optymalnej równowagi między następującymi czynnikami: — selektywnością katalizatora, — okresem trwałości katalizatora (np. podatnością na substancje trujące dla katalizatora), — zastosowaniem mniej toksycznych metali.
b)	Ochrona katalizatora	Techniki zastosowane przed katalizatorem, mające chronić go przed działaniem substancji trujących (np. wstępna
c)	Optymalizacja procesu	Kontrola warunków panujących w reaktorze (np. temperatury, ciśnienia) w celu uzyskania optymalnej równowagi między efektywnością konwersji a okresem
d)	Monitorowanie efektywności katalizatora	Monitorowanie efektywności konwersji w celu wykrycia początku rozpadu katalizatora w oparciu o odpowiednie parametry (np. ciepło reakcji i wytwarzanie CO ₂ w przypadku reakcji częściowego utleniania)

BAT 16. Aby zwiększyć efektywne gospodarowanie zasobami, w ramach BAT należy odzyskiwać i ponownie wykorzystywać rozpuszczalniki organiczne.

Opis

Rozpuszczalniki organiczne wykorzystywane w procesach (np. reakcjach chemicznych) lub w operacjach (np. ekstrakowaniu) są odzyskiwane za pomocą odpowiednich technik (np. destylacji lub rozdzielania fazy ciekłej), w razie potrzeby oczyszczane (np. w procesie destylacji, adsorpcji, odpędzania lub filtracji) i ponownie wykorzystywane w ramach danego procesu lub danej operacji. Odzyskana i ponownie wykorzystana ilość zależy od danego procesu.

13.1.5 Pozostałości

BAT 17. Aby zapobiec wysyłaniu odpadów do unieszkodliwiania lub, jeżeli nie jest to wykonalne, aby ograniczyć ilość odpadów wysyłanych do unieszkodliwienia, w ramach BAT należy stosować odpowiednią kombinację poniższych technik.

Technika	Opis	Zastosowanie	
Techniki pozwalające zapobiegać wytwarzaniu odpadów lub ograniczać wytwarzanie odpadów			
a)	Dodawanie inhibitorów do systemów destylacji	Wybór (i optymalizacja dawkowania) inhibitorów polimeryzacji zapobiegający wytwarzaniu pozostałości (np. gum lub smoły) lub pozwalający ograniczyć wytwarzanie pozostałości. W przypadku optymalizacji dawkowania może zachodzić konieczność uwzględnienia faktu, że proces ten może prowadzić do większej zawartości azotu lub siarki w pozostałościach, co może kolidować z ich wykorzystaniem jako paliwo	Powszechne zastosowanie
b)	Ograniczenie do minimum wytwarzania pozostałości wysokowrzących w systemach destylacji	Techniki powodujące obniżenie temperatur i czasu przebywania (np. stosowanie wypełnienia zamiast półek w celu ograniczenia spadku ciśnienia i tym samym obniżenia temperatury; próżnia zamiast ciśnienia atmosferycznego w celu obniżenia temperatury)	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych jednostek destylacyjnych lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń
Techniki mające na celu odzysk materiałów do ponownego wykorzystania lub recyklingu			
c)	Odzysk materiałów (np. za pomocą destylacji, krakingu)	Odzyskiwanie materiałów (tj. surowców, produktów i produktów ubocznych) z pozostałości przez wyizolowanie (np. destylację) lub konwersję (np. kraking termiczny/katalityczny, zgazowanie, uwodornianie)	Technikę tę stosuje się tylko wówczas gdy istnieją możliwości wykorzystania odzyskanego materiału
d)	Regeneracja katalizatorów i adsorbentów	Regeneracja katalizatorów i adsorbentów, np. zastosowanie obróbki termicznej lub chemicznej	Technika ta może mieć ograniczone zastosowanie, jeżeli regeneracja powoduje znaczne wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska.
Techniki mające na celu odzyskiwanie energii			

Rozdział 13

e	Wykorzystanie pozostałości jako paliwa	Niektóre pozostałości organiczne, np. smołę, można wykorzystać jako paliwa w jednostkach spalania paliw	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone ze względu na występowanie określonych substancji w pozostałościach, co powoduje, że tego rodzaju pozostałości nie nadają się do wykorzystania w jednostce spalania paliw i wymagają unieszkodliwienia
---	--	---	---

13.1.6 Warunki inne niż normalne warunki eksploatacji

BAT 18. Aby zapobiec emisjom wynikającym z nieprawidłowego działania urządzeń lub ograniczyć tego rodzaju emisje, w ramach BAT należy stosować wszystkie poniższe techniki.

	Technika	Opis	Zastosowanie
a)	Identyfikacja krytycznych urządzeń	Urządzenie krytyczne z punktu widzenia ochrony środowiska („krytyczne urządzenia”) określa się na podstawie oceny ryzyka (np. stosując analizę przyczyn i skutków błędów)	Powszechne zastosowanie
b)	Program niezawodności aktywów w odniesieniu do urządzeń krytycznych	Zorganizowany program służący osiągnięciu maksymalnej dostępności i wydajności urządzeń, obejmujący obowiązujące procedury działania, konserwację profilaktyczną (np. ochronę przed korozją), monitorowanie, rejestrowanie awarii oraz stałe udoskonalanie	Powszechne zastosowanie
c)	Systemy/urządzenia zastępcze/wspomagające w odniesieniu do urządzeń krytycznych	Konstrukcja i konserwacja systemów/urządzeń zastępczych/wspomagających, np. systemów odzysku gazów wentylacyjnych, jednostek redukcji emisji	Technika ta nie ma zastosowania, jeżeli dostępność odpowiedniego wyposażenia można wykazać za pomocą techniki w lit. b).

BAT 19. Aby zapobiec emisjom do powietrza i wody zachodzącym w warunkach innych niż normalne warunki eksploatacji lub aby ograniczyć tego rodzaju emisje, w ramach BAT należy wdrożyć środki proporcjonalne do wagi ewentualnych przypadków uwolnienia zanieczyszczeń w odniesieniu do:

- (i) rozruchu i wyłączenia;
- (ii) innych okoliczności (np. regularnej i nadzwyczajnej konserwacji oraz czyszczenia jednostek lub układu oczyszczania gazów odlotowych), w tym okoliczności, które mogłyby mieć wpływ na prawidłowe działanie instalacji.

13.2 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do produkcji niższych olefin

Oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT przedstawionych w pkt 1 zastosowanie mają omówione w niniejszym punkcie konkluzje dotyczące BAT w zakresie wytwarzania niższych olefin w procesie krakingu parowego.

13.2.1 Emisje do powietrza

13.2.1.1 Wartości BAT-AEL w odniesieniu do emisji do powietrza z pieca pirolitycznego do produkcji niższych olefin

Tabela 13.1: Wartości BAT-AEL w odniesieniu do emisji NO_x i NH₃ do powietrza z pieca pirolitycznego do wytwarzania niższych olefin

Parametr	Wartości BAT-AEL ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾ (średnia dobową lub średnia z okresu pobierania próbek) (mg/Nm ³ , przy 3 % obj. O ₂)	
	Nowy piec	Istniejący piec
NO _x	60–100	70–200
NH ₃	< 5–15 ⁽⁴⁾	

(1) Jeżeli gazy spalinowe z co najmniej dwóch pieców są odprowadzane przez wspólny komin, wartości BAT-AEL stosuje się w stosunku do całkowitej ilości gazów odprowadzonych przez komin.

(2) Wartości BAT-AEL nie mają zastosowania w trakcie operacji odkoksowania.

(3) Nie określa się BAT-AEL w stosunku do CO. Jako wskaźnik, poziom emisji CO może ogólnie przyjmować wartość 10–50 mg/Nm³ wyrażoną jako średnia dobową lub średnia z okresu pobierania próbek.

(4) Wartości BAT-AEL mają zastosowanie wyłącznie w przypadku zastosowania SCR lub SNCR.

Powiązane monitorowanie określono w BAT 1

13.2.1.2 Techniki mające na celu redukcję emisji związanych z odkoksowaniem

BAT 20: Aby ograniczyć emisje pyłów i CO do powietrza w trakcie odkoksowania rur pieca krakingowego, w ramach BAT należy stosować odpowiednią kombinację technik ograniczania częstotliwości odkoksowania oraz jedną z poniższych technik redukcji emisji lub ich kombinację.

Technika	Opis	Zastosowanie
Techniki mające na celu ograniczenie częstotliwości odkoksowania		
a) Stosowanie materiałów, z których wyprodukowano rury, opóźniających powstawanie koksu	Obecność niklu na powierzchni rur powoduje przyspieszenie powstawania koksu. Stosowanie materiałów o mniejszej zawartości niklu lub pokrywanie wewnętrznej powierzchni rur materiałem obojętnym może zatem spowolnić tempo gromadzenia się koksu	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych jednostek lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń
b) Stosowanie domieszki związków siarki w przypadku surowców wsadowych	W związku z tym, że siarczki niklu nie przyspieszają powstawania koksu, stosowanie domieszki związków siarki, o ile nie występują już w pożądanej ilości, również może przyczynić się do opóźnienia gromadzenia się koksu, gdyż technika ta sprzyja pasywacji powierzchni rur	Powszechne zastosowanie
c) Optymalizacja termicznego odkoksowania	Optymalizacja warunków eksploatacji, tj. natężenia przepływu powietrza, temperatury i zawartości pary wodnej w całym cyklu odkoksowania, w celu uzyskania maksymalnego poziomu odkoksowania.	Powszechne zastosowanie
Techniki redukcji emisji		

d)	Odpylanie na mokro	Zob. pkt 12.1	Powszechne zastosowanie
e)	Cyklon suchy	Zob. pkt 12.1	Powszechne zastosowanie
f)	Spalanie gazów odlotowych z procesu odkoksowania w piecu procesowym/nagrzewnicy	Strumień gazów odlotowych z procesu odkoksowania jest przepuszczany w trakcie odkoksowania przez piec procesowy/nagrzewnicę, gdzie cząsteczki tworzące koks (i CO) zostają poddane dalszemu spalaniu	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących zespołów urządzeń ze względu na konstrukcję systemu rur lub ograniczenia przeciwpożarowe.

13.2.2 Emisje do wody

BAT 21. Aby zapobiec odprowadzaniu związków organicznych i ścieków do oczyszczania lub aby ograniczyć ich ilość, w ramach BAT należy uzyskać maksymalny poziom odzysku węglowodorów z wody chłodzącej na etapie pierwotnego frakcjonowania i ponownie wykorzystać wodę chłodzącą w systemie wytwarzania pary rozcieńczającej.

Opis

Technika ta polega na zapewnieniu skutecznego rozdzielania fazy organicznej i wodnej. Odzyskane węglowodory zostają zawrócone do pieca krakingowego lub wykorzystane jako surowce w innych procesach chemicznych. Odzysk związków organicznych można udoskonalić na przykład dzięki zastosowaniu pary wodnej lub odpędzania gazowego, lub też cyrkulatora. Oczyszczona woda chłodząca jest ponownie wykorzystywana w systemie wytwarzania pary rozcieńczającej. Strumień oczyszczony wody chłodzącej zostaje odprowadzony do dalszego końcowego oczyszczania ścieków, co ma zapobiec gromadzeniu się soli w systemie.

BAT 22. Aby ograniczyć ładunek organiczny odprowadzany do oczyszczania ścieków z zużytego łągu płuczkowego pochodzącego z usuwania H₂S z gazów krakowych, w ramach BAT należy stosować odpędza- nie/stripping.

Opis

Opis odpędzania - patrz punkt 13.12.2. Odpędzanie roztworów w płuczkach łągowych odbywa się przy użyciu strumienia gazu, który zostaje następnie spalony (np. w piecu krakingowym).

BAT 23. Aby zapobiec lub zmniejszyć ilość siarczków odprowadzanych do oczyszczania ścieków, a pochodzących ze zużytego łągu płuczkowego powstałego podczas usuwania gazów kwaśnych z gazów z krakingu, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

	Technika	Opis	Zastosowanie
a)	Stosowanie surowców o niskiej zawartości siarki jako materiału wsadowego w piecu krakingowym	Stosowanie surowców o niskiej zawartości siarki lub surowców, które poddano odsiarczaniu	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone ze względu na konieczność stosowania domieszki siarki w celu ograniczenia gromadzenia się koksu
b)	Maksymalne wykorzystanie mycia aminowego do usuwania gazów kwaśnych	Oczyszczanie na mokro gazów poddanych krakingowi za pomocą regeneracyjnego rozpuszczalnika (aminowego) w celu usunięcia gazów kwaśnych, głównie H ₂ S, aby ograniczyć ładunek w dalszej płuczce do oczyszczania na mokro roztworem alkalicznym	Technika ta nie ma zastosowania, jeżeli piec pirolityczny do produkcji niższych olefin jest zlokalizowany w dużej odległości od jednostki odzysku siarki. Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących zespołów urządzeń ze względu na pojemność jednostki odzysku siarki.
c)	Utlenianie	Utlenianie siarczków występujących w zużytym roztworze z płuczki łągowej do siarczanów, np. wykorzystanie powietrza pod zwiększonym ciśnieniem i o podwyższonej temperaturze (tj. utlenianie powietrzem na mokro) lub środka utleniającego, takiego jak nadtlenek wodoru	Powszechne zastosowanie

13.3 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do produkcji związków aromatycznych

Konkluzje dotyczące BAT omawiane w niniejszym punkcie mają zastosowanie do produkcji benzenu, toluenu i o-ksylenów, m-ksylenów i paraksylenów (powszechnie znanych jako związki aromatyczne BTX) i cykloheksanu z produktu ubocznego powstającego w procesie wytwarzania benzyny pirolitycznej w piecu krakingowym oraz z reformatu/benzyny ciężkiej wytwarzanych w reformerze katalitycznym; oraz mają zastosowanie oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT przedstawionych w pkt 13.1.

13.3.1 Emisje do powietrza

BAT 24. Aby ograniczyć ładunek organiczny pochodzący z gazów odlotowych z procesu technologicznego przesyłanych do końcowego oczyszczenia gazów odlotowych oraz aby zwiększyć efektywne gospodarowanie zasobami, w ramach BAT należy odzyskiwać materiały organiczne, stosując BAT 8b, lub, jeżeli jest to niewykonalne, należy odzyskać energię z takich gazów odlotowych z procesu technologicznego (zob. również BAT 9).

BAT 25. Aby ograniczyć emisje pyłów i związków organicznych do powietrza z procesu regeneracji katalizatora uwodorniania, w ramach BAT gaz odlotowy z procesu technologicznego regeneracji katalizatora należy skierować do odpowiedniego systemu oczyszczania.c

Opis

Gaz odlotowy z procesu technologicznego jest przesyłany do urządzeń do redukcji emisji pyłów na mokro lub na sucho w celu usunięcia pyłów, a następnie do jednostki spalania paliw lub utleniacza termicznego w celu usunięcia związków organicznych, aby uniknąć bezpośrednich emisji do powietrza lub spalania gazu na pochodniach. Samo zastosowanie bębnow do odkoksowania jest niewystarczające.

13.3.2 Emisje do wody

BAT 26. Aby ograniczyć ilość związków organicznych i przepływ zrzutów ścieków z jednostek ekstrakcji związków aromatycznych do oczyszczania ścieków, w ramach BAT należy stosować rozpuszczalniki do czyszczenia na sucho albo zamknięty system do odzysku i ponownego użycia wody w przypadku rozpuszczalników stosowanych do oczyszczania na mokro.

BAT 27. Aby ograniczyć ilość ścieków i ładunku organicznego odprowadzanych do oczyszczania ścieków, w ramach BAT należy stosować odpowiednią kombinację poniższych technik.

Technika	Opis	Zastosowanie
a) Wytwarzanie próżni bez użycia wody	Stosowanie systemów pompowania mechanicznego w procedurze o obiegu zamkniętym, odprowadzających jedynie niewielką ilość wody w ramach wydmuchu, lub stosowanie pomp pracujących na sucho. W pewnych przypadkach wytwarzanie próżni bez generowania ścieków można uzyskać dzięki wykorzystaniu produktu jako cieczy barierowej w mechanicznej pompie próżniowej lub dzięki zastosowaniu strumienia gazu z procesu produkcji	Powszechne zastosowanie
b) Segregacja ścieków wodnych u źródła	Ścieki wodne z zespołów urządzeń produkujących związki aromatyczne zostają oddzielone od ścieków z innych źródeł w celu łatwiejszego odzysku surowców lub produktów	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących zespołów urządzeń ze względu na systemy odwadniania specyficzne dla danego terenu.
c) Rozdzielanie fazy ciekłej z odzyskiem węglowodorów	Rozdzielenie fazy organicznej i fazy wodnej dzięki odpowiedniej konstrukcji i działaniu (np. wystarczający czas przebywania, wykrywanie i kontrola granicy faz), aby zapobiec wszelkim przypadkom porywania nierozpuszczonego materiału organicznego.	Powszechne zastosowanie
d) Odpędzanie z odzyskiem węglowodorów	Zob. pkt 12.2. Odpędzanie można stosować do pojedynczych lub połączonych strumieni	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku niskiego stężenia węglowodorów
e) Ponowne wykorzystanie wody	W przypadku dalszego oczyszczania niektórych strumieni ścieków wodę odpływową z odpędzaniem można wykorzystać jako wodę procesową lub jako wodę kotłową, zastępując w ten sposób inne źródła wody	Powszechne zastosowanie

13.3.3 Efektywne gospodarowanie zasobami

BAT 28. W celu efektywnego gospodarowania zasobami w ramach BAT należy maksymalnie wykorzystywać współwytwarzany wodór, np. z reakcji dealkilacji, jako odczynnik chemiczny lub paliwo, stosując BAT 8a, albo, jeżeli jest to niewykonalne, należy odzyskać energię z emisji odprowadzanych z tych procesów (zob. również BAT 9).

13.3.4 Efektywność energetyczna

BAT 29. Aby zapewnić efektywne zużycie energii podczas destylacji, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika		Opis	Zastosowanie
a)	Optymalizacja destylacji	W przypadku każdej kolumny destylacyjnej optymalizacja dotyczy liczby póltek, stopnia deflegmacji, umiejscowienia materiału wsadowego, a w przypadku destylacji ekstrakcyjnej - stosunku rozpuszczalników do materiału wsadowego	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących jednostek ze względu na konstrukcję, dostępność przestrzeni lub ograniczenia eksploatacyjne
b)	Odzyskiwanie ciepła ze strumienia gazu z górnej części kolumny	Ponowne wykorzystanie ciepła kondensacji z kolumny destylacji toluenu i ksylenu w celu doprowadzenia ciepła do innych miejsc w instalacji	
c)	Pojedyncza kolumna do destylacji ekstrakcyjnej	W tradycyjnym systemie destylacji ekstrakcyjnej rozdzielanie wymagałoby zastosowania sekwencji dwóch etapów rozdzielania (tj. zastosowanie głównej kolumny destylacyjnej wraz z kolumną poboczną lub kolumną odpędową). W pojedynczej kolumnie do destylacji ekstrakcyjnej oddzielenie rozpuszczalnika odbywa się w mniejszej kolumnie destylacyjnej wbudowanej w osłonę pierwszej kolumny	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych zespołów urządzeń lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń. Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku jednostek o mniejszej wydajności, ponieważ możliwości eksploatacyjne mogą być ograniczone na skutek prowadzenia kilku operacji jednocześnie w jednym urządzeniu.
d)	Kolumna destylacyjna ze ścianą działową	W tradycyjnym systemie destylacji rozdzielanie trzyskładnikowej mieszaniny na jej czyste frakcje wymaga zastosowania bezpośredniej sekwencji co najmniej dwóch kolumn destylacyjnych (lub kolumn głównych z kolumnami pobocznymi). W przypadku kolumny destylacyjnej ze ścianą działową do rozdzielania wystarczy jedno urządzenie	
e)	Destylacja sprzężona termicznie	Jeżeli destylacja przebiega w dwóch kolumnach, przepływy energii w obu kolumnach można połączyć. Strumień z górnej części pierwszej kolumny jest doprowadzany do wymiennika ciepła u podstawy drugiej kolumny	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych zespołów urządzeń lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń. Zastosowanie tej techniki zależy od organizacji kolumn destylacyjnych i warunków procesu, np. ciśnienia roboczego

13.3.5 Pozostałości

BAT 30. Aby zapobiec wysyłaniu zużytej ziemi bielącej do unieszkodliwienia lub aby ograniczyć ilości tego rodzaju ziemi, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub obie te techniki.

Technika	Opis	Zastosowanie
----------	------	--------------

Rozdział 13

a)	Selektywne uwodornianie reformatu lub benzyny pirolitycznej	Ograniczenie zawartości olefin w reformacie lub benzynie pirolitycznej metodą uwodorniania. W przypadku w pełni uwodornionych surowców cykl pracy urządzeń oczyszczających przy pomocy ziemi bielącej jest dłuższy	Można stosować tylko w przypadku zespołów urządzeń, w których stosuje się surowce o wysokiej zawartości olefin
b)	Wybór ziemi bielącej	Stosowanie ziemi bielącej, która ma jak największą trwałość w danych warunkach (tj. o właściwościach powierzchniowych/strukturalnych, które wydłużają cykl operacyjny), lub stosowanie materiału syntetycznego, który pełni tę samą funkcję co ziemia bieląca, jednak możliwie jest jego	Powszechne zastosowanie

13.4 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do produkcji monomeru etylobenzenu i styrenu

Konkluzje dotyczące BAT omówione w niniejszym punkcie obejmują produkcję etylobenzenu w procesie alkilowania z zastosowaniem zeolitu albo AlCl_3 jako katalizatora, oraz produkcję monomeru styrenu metodą odwodornienia etylobenzenu albo w połączeniu z produkcją tlenu propylenu, i mają zastosowanie oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT przedstawionych w pkt 13.1.

13.4.1 Wybór procesu

BAT 31. Aby zapobiec emisjom związków organicznych i gazów kwaśnych do powietrza, wytwarzaniu ścieków i odpadów wysyłanych do unieszkodliwiania z alkilowania benzenu etylenem, lub aby ograniczyć tego rodzaju emisje, wytwarzanie ścieków i wysyłanie odpadów, w ramach BAT należy stosować proces z zastosowaniem zeolitu jako katalizatora w przypadku nowych zespołów urządzeń i w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń.

13.4.2 Emisje do powietrza

BAT 32. Aby ograniczyć ładunek HCl odprowadzany do końcowego oczyszczenia gazów odlotowych z jednostki, w której przeprowadza się alkilowanie, w procesie produkcji etylobenzenu z zastosowaniem AlCl_3 jako katalizatora, w ramach BAT należy stosować oczyszczanie na mokro roztworem alkalicznym.

Opis

Aby zapoznać się z opisem oczyszczania na mokro roztworem alkalicznym, zob. pkt 13.12.1.

Zastosowanie

Można stosować tylko w przypadku istniejących zespołów urządzeń, w których wykorzystuje się proces produkcji etylobenzenu z zastosowaniem AlCl_3 jako katalizatora.

BAT 33. Aby ograniczyć ładunek pyłów i HCl odprowadzany do końcowego oczyszczenia gazów odlotowych z operacji wymiany katalizatora w procesie produkcji etylobenzenu z zastosowaniem AlCl_3 jako katalizatora, w ramach BAT należy stosować oczyszczanie na mokro, a następnie wykorzystać zużyty roztwór z płuczki jako wodę płuczkową w sekcji mycia reaktora po alkilowaniu.

Opis

Aby zapoznać się z opisem oczyszczania na mokro, zob. pkt 13.12.1.

BAT 34. Aby ograniczyć ładunek organiczny odprowadzany do końcowego oczyszczenia gazów odlotowych z jednostki utleniania w procesie produkcji monomeru styrenu wraz z uzyskiem tlenu propylenu, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika		Opis	Zastosowanie
a)	Techniki mające na celu ograniczenie porywania cieczy	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
b)	Kondensacja	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
c)	Adsorpcja	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie

d)	Oczyszczanie na mokro	Patrz Sekcja 13.12.1. Oczyszczanie na mokro przeprowadza się z użyciem odpowiedniego rozpuszczalnika (np. chłodnego recykulowanego etylobenzenu) w celu absorpcji etylobenzenu, który zostaje zawrócony do reaktora.	Zastosowanie strumienia recykulowanego etylobenzenu może być ograniczone w przypadku istniejących zespołów urządzeń ze względu na ich konstrukcję.
----	-----------------------	---	--

BAT 35. Aby ograniczyć emisje związków organicznych do powietrza pochodzących z jednostki uwodorniania acetofenonu w procesie produkcji monomeru styrenu wraz z uzyskiem tlenku propylenu w warunkach innych niż normalne warunki eksploatacji (takich jak rozruch), w ramach BAT gaz odlotowy z procesu technologicznego należy skierować do odpowiedniego systemu oczyszczania.

13.4.3 Emisje do wody

BAT 36. Aby ograniczyć wytwarzanie ścieków z odwodornienia etylobenzenu oraz aby uzyskać maksymalny poziom odzysku związków organicznych, w ramach BAT należy stosować odpowiednią kombinację poniższych technik.

	Technika	Opis	Zastosowanie
a	Zoptymalizowane rozdzielanie fazy ciekłej	Rozdzielenie fazy organicznej i fazy wodnej dzięki odpowiedniej konstrukcji i działaniu (np. wystarczający czas przebywania, wykrywanie i kontrola granicy faz), aby zapobiec wszelkim przypadkom porywania nierozpuszczonego materiału organicznego.	Powszechne zastosowanie
b	Odpędzanie/stripping z parą wodną	Zobacz: sekcja 13.12.2	Powszechne zastosowanie
c	Adsorpcja	Zobacz: sekcja 13.12.2	Powszechne zastosowanie
d	Ponowne wykorzystanie wody	Kondensaty z reakcji można wykorzystać jako wodę procesową lub wodę kotłową po odpędzeniu parą wodną (zob. technika b)) i adsorpcji (zob. technika c))	Powszechne zastosowanie

BAT 37. Aby ograniczyć emisje nadtlenków organicznych do wody z jednostki utleniania w procesie produkcji monomeru styrenu wraz z uzyskiem tlenku propylenu oraz aby chronić odbierającą ścieki oczyszczalnię biologiczną ścieków, w ramach BAT należy przeprowadzać wstępne oczyszczanie ścieków zawierających nadtlenki organiczne z zastosowaniem hydrolizy zanim zostaną one połączone z innymi strumieniami ścieków i odprowadzone do końcowego oczyszczania biologicznego.

Opis

Aby zapoznać się z opisem hydrolizy, zob. pkt 13.12.2.

13.4.4 Efektywne gospodarowanie zasobami

BAT 38. Aby odzyskać związki organiczne z odwodornienia etylobenzenu przed odzyskaniem wodoru (zob. BAT 39), w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub obie techniki.

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Kondensacja	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
b	Oczyszczanie na mokro	Patrz sekcja 13.12.1. Absorbent składa się z komercyjnych rozpuszczalników organicznych (lub smoły z zespołów urządzeń wytwarzających etylobenzen) (zob. BAT 42b). LZO odzyskuje się metodą odpędzania z roztworu z płuczki	

BAT 39. Aby zwiększyć efektywne gospodarowanie zasobami, w ramach BAT należy odzyskać współwytwarzany wodór z odwodornienia etylobenzenu i wykorzystać go jako odczynnik chemiczny albo jako paliwo w spalaniu gazu odlotowego z procesu odwodornienia (np. w przegrzewaczu pary).

BAT 40. Aby zwiększyć efektywne gospodarowanie zasobami jednostki uwodorniania acetofenonu w procesie produkcji monomeru styrenu wraz z uzyskiem tlenku propylenu, w ramach BAT należy ograniczyć do minimum nadwyżkę wodoru lub przeprowadzić recykling wodoru z wykorzystaniem BAT 8a. Jeżeli BAT 8a nie ma zastosowania, w ramach BAT należy odzyskać energię (zob. BAT 9).

13.4.5 Pozostałości

BAT 41. Aby ograniczyć ilość odpadów odprowadzanych do unieszkodliwienia z neutralizacji katalizatora $AlCl_3$ zużytego w procesie produkcji etylobenzenu, w ramach BAT należy odzyskać pozostałe związki organiczne metodą odpędzania, a następnie zwiększyć stężenie w fazie wodnej, aby uzyskać możliwy do użycia produkt uboczny $AlCl_3$.

Opis

W pierwszej kolejności stosuje się odpędzanie LZO parą wodną, a następnie zużyty roztwór katalizatora zostaje zatężony przez odparowanie, aby otrzymać nadający się do użytku produkt uboczny $AlCl_3$. Para jest następnie poddawana kondensacji w celu uzyskania roztworu HCl, który zostaje zawrócony do procesu.

BAT 42. Aby zapobiec odprowadzaniu smoły odpadowej do unieszkodliwienia z instalacji destylacyjnej do produkcji etylobenzenu lub aby ograniczyć ilości tego rodzaju smoły, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika		Opis	Zastosowanie
a)	Odzysk materiałów (np. za pomocą destylacji, krakingu)	Zob. BAT 17c	Technikę tę stosuje się tylko wówczas gdy istnieją możliwości wykorzystania odzyskanego materiału
b)	Wykorzystanie smoły jako absorbentu w procesie oczyszczania na mokro	Zob. pkt 12.1. Stosowanie smoły jako absorbentu w płuczkach wykorzystywanych w produkcji monomeru styrenu metodą odwodornienia etylobenzenu, zamiast komercyjnych rozpuszczalników organicznych (zob. BAT 38b). Zakres, w jakim można zastosować smołę, zależy od wydajności płuczki	Powszechne zastosowanie

c)	Wykorzystanie smoły jako paliwa	Zob. BAT 17e	Powszechne zastosowanie
--------	---------------------------------	-----------------	-------------------------

BAT 43. Aby ograniczyć wytwarzanie koksu (który stanowi substancję trującą dla katalizatora i zarazem stanowi odpad) z jednostek produkujących styren metodą odwodornienia etylobenzenu, w ramach BAT eksploatacja musi odbywać się w miarę możliwości przy jak najniższym ciśnieniu gwarantującym bezpieczeństwo i możliwym do uzyskania.

BAT 44. Aby ograniczyć ilość pozostałości organicznych odprowadzanych do unieszkodliwiania z procesu produkcji monomeru styrenu obejmującego również współwytwarzanie tlenu propylenu, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Dodawanie inhibitorów do systemów destylacji	BAT 17a.	Powszechne zastosowanie
b	Ograniczenie do minimum wytwarzania pozostałości wysokowrzących w systemach destylacji	Patrz BAT 17 b.	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych jednostek destylacyjnych lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń
c	Wykorzystanie pozostałości jako paliwa	Patrz BAT 17e.	Powszechne zastosowanie

13.5 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do produkcji związków aromatycznych

Konkluzje dotyczące BAT przedstawione w niniejszym punkcie mają zastosowanie oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT przedstawionych w sekcji 13.1.

13.5.1 Emisje do powietrza

BAT 45. Aby ograniczyć emisje związków organicznych do powietrza z procesu produkcji formaldehydu oraz do celów efektywności energetycznej, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik.

Technika	Opis	Zastosowanie
a) Skierowanie strumienia gazów odlotowych do jednostki spalania paliw	BAT 9	Ma zastosowanie wyłącznie do procesu z zastosowaniem srebra jako katalizatora
b) Utleniacz katalityczny z odzyskiem energii	Patrz Sekcja 13.12.1. Odzysk energii w postaci pary wodnej	Ma zastosowanie wyłącznie do procesu z udziałem tlenków metali Zdolność odzysku energii może być ograniczona w przypadku małych samodzielnych zespołów urządzeń
c) Utleniacz termiczny z odzyskiem energii	Patrz Sekcja 13.12.1. Odzysk energii w postaci pary wodnej	Ma zastosowanie wyłącznie do procesu z zastosowaniem srebra jako katalizatora

Tabela 13.2: Wartości BAT-AEL w odniesieniu do emisji całkowitego LZO i formaldehydu do powietrza z produkcji formaldehydu

Parametr	Wartość BAT-AEL (średnia dobową lub średnia z okresu pobierania próbek) (mg/Nm ³ , brak korekty pod kątem zawartości tlenu)
Całkowite LZO	< 5–30 (1)
Formaldehyd	2–5

(1) Dolny koniec zakresu jest osiągnięty w przypadku zastosowania utleniacza termicznego w procesie z zastosowaniem srebra jako katalizatora.

Związane z tym monitorowanie znajduje się w BAT 2

13.5.2 Emisje do wody

BAT 46. Aby zapobiec wytwarzaniu ścieków (np. z czyszczenia, wycieków, kondensatów) i ładunku organicznego odprowadzanego do dalszego oczyszczania ścieków lub aby ograniczyć ilość tego rodzaju ścieków i ładunku organicznego, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub obie te techniki.

Technika	Opis	Zastosowanie
----------	------	--------------

a	Ponowne wykorzystanie wody	Strumienie wodne (np. z czyszczenia, wycieków i kondensatów) zostają zawrócone do procesu głównie w celu regulacji stężenia produktu formaldehydu. Zakres, w jakim można ponownie wykorzystać wodę, zależy od wymaganego stężenia formaldehydu	Powszechne zastosowanie
b	Wstępne oczyszczanie chemiczne	Przemiana formaldehydu w inne, mniej toksyczne substancje, np. przez dodanie siarczynu sodu lub w drodze utleniania	Ma zastosowanie wyłącznie do ścieków oczyszczonych, które ze względu na zawartość formaldehydu mogłyby niekorzystnie wpłynąć na biologiczne oczyszczanie ścieków

13.5.3 Pozostałości

BAT 47. Aby ograniczyć ilość odpadów zawierających paraformaldehyd odprowadzanych do unieszkodliwiania, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika	Opis	Zastosowanie
a) Ograniczenie do minimum powstawania paraformaldehydu	Powstawanie paraformaldehydu zostaje ograniczone do minimum dzięki ogrzewaniu, izolacji i cyrkulacji przepływu	Powszechne zastosowanie
b) Odzyskiwanie materiałów	Paraformaldehyd zostaje odzyskany przez rozpuszczenie go w gorącej wodzie, w której ulega hydrolizie i depolimeryzacji dając roztwór formaldehydu, lub zostaje bezpośrednio ponownie wykorzystany w innych procesach.	Nie ma zastosowania, jeżeli odzyskany paraformaldehyd nie może być ponownie wykorzystany ze względu na jego zanieczyszczenie
c) Wykorzystanie pozostałości jako paliwa	Paraformaldehyd zostaje odzyskany i wykorzystany jako paliwo	Technika ma zastosowanie tylko wówczas, gdy nie można zastosować techniki b)

13.6 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do produkcji tlenku etylenu i glikoli etylenowych

Konkluzje dotyczące BAT przedstawione w niniejszym punkcie mają zastosowanie oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT przedstawionych w sekcji 13.1.

13.6.1 Wybór procesu

BAT 48. Aby ograniczyć zużycie etylenu i emisje związków organicznych i CO₂ do powietrza, w ramach BAT w odniesieniu do nowych zespołów urządzeń i w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń zamiast powietrza należy stosować tlen w celu bezpośredniego utlenienia etylenu do tlenku etylenu.

13.6.2 Emisje do powietrza

BAT 49. Aby odzyskać etylen i energię oraz aby ograniczyć emisje związków organicznych do powietrza pochodzące z zespołu urządzeń wytwarzającego tlenek etylenu, w ramach BAT należy stosować obie poniższe techniki.

Technika	Opis	Zastosowanie	
<i>Techniki mające na celu odzysk materiału organicznego do ponownego wykorzystania lub recyklingu</i>			
a)	Stosowanie adsorpcji zmiennociśnieniowej lub separacji membranowej w celu odzyskania etylenu z obojętnego gazu oczyszczonego	W przypadku adsorpcji zmiennie- ciśnieniowej cząstki gazu docelowego (w tym przypadku etylenu) ulegają adsorpcji na substancji stałej (np. na sicie molekularnym) w warunkach wysokiego ciśnienia, a następnie - desorpcji w bardziej stężonej postaci pod niskim ciśnieniem do celów ponownego wykorzystania lub recyklingu. W odniesieniu do separacji membranowej zob. pkt 12.1	Zastosowanie może być ograniczone w przypadku nadmiernego zapotrzebowania na energię ze względu na niski przepływ masowy etylenu
<i>Techniki odzyskiwania energii</i>			
b)	Skierowanie strumienia obojętnych gazów odlotowych do jednostki spalania paliw	Patrz BAT9	Powszechne zastosowanie

BAT 50. Aby ograniczyć zużycie etylenu i tlenu oraz aby ograniczyć emisje CO₂ do powietrza z jednostki do produkcji tlenku etylenu, w ramach BAT należy stosować kombinację technik określonych w BAT 15 oraz inhibitory.

Opis

Dodanie małych ilości inhibitora chloroorganicznego (takiego jak chloroetan lub chlorek etylenu) do materiału wsadowego reaktora w celu ograniczenia ilości etylenu w pełni utlenionego do dwutlenku węgla. Odpowiednie parametry monitorowania efektywności katalizatora obejmują ciepło reakcji i ilość powstałego CO₂ na tonę doprowadzanego etylenu.

BAT 51. Aby ograniczyć emisje związków organicznych do powietrza wskutek desorpcji CO₂ z medium płuczącego stosowanego w zespole urządzeń wytwarzającym tlenek etylenu, w ramach BAT należy stosować kombinację poniższych technik.

	Technika	Opis	Zastosowanie
Techniki zintegrowane z procesem			
a)	Stopniowana desorpcja CO ₂	Technika polega na obniżeniu ciśnienia niezbędnym do uwolnienia dwutlenku węgla z substancji absorbującej w dwóch etapach zamiast w jednym. Pozwala to na wyizolowanie początkowego strumienia o dużej zawartości węglowodorów w celu ewentualnej recyrkulacji i pozostawienie stosunkowo czystego strumienia dwutlenku węgla do dalszego oczyszczenia.	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych zespołów urządzeń lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń
Techniki redukcyjne			
b)	Utleniacz katalityczny	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
c)	Utleniacz termiczny	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie

Tabela 13.3: BAT-AEL dla emisji związków organicznych do powietrza z desorpcji CO₂ z medium płuczącego stosowanego w instalacji EO

Parametr	BAT-AEL
Całkowite LZO	1-10 g/t wyprodukowanego EO (1) (2) (3)
(1)	Wartość BAT-AEL jest wyrażona jako średnia wartości uzyskanych w ciągu jednego roku.
(2)	W przypadku znacznej zawartości metanu w emisjach od wyniku odejmuje się metan monitorowany zgodnie z normą EN ISO 25140 lub EN ISO 25139.
(3)	Wytworzony tlenek etylenu definiuje się jako łączną ilość tlenu etylenu wytworzonego na sprzedaż i jako półprodukt.

Związane z tym monitorowanie znajduje się w BAT 2

BAT 52. Aby ograniczyć emisje tlenu etylenu do powietrza, w ramach BAT należy stosować oczyszczanie na mokro strumieni gazów odlotowych zawierających tlenek etylenu.

Opis

Aby zapoznać się z opisem oczyszczania na mokro, zob. pkt 12.1. Oczyszczanie na mokro za pomocą wody w celu usunięcia tlenu etylenu ze strumieni gazów odlotowych przed bezpośrednim uwolnieniem lub przed dalszą redukcją emisji związków organicznych.

BAT 53. Aby zapobiec emisjom związków organicznych do powietrza wskutek chłodzenia absorbentu tlenu etylenu w instalacji odzysku tlenu etylenu lub aby ograniczyć tego rodzaju emisje, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik.

	Technika	Opis	Zastosowanie
a)	Chłodzenie pośrednie	Stosowanie systemów chłodzenia pośredniego (wyposażonych w wymienniki ciepła) zamiast otwartych systemów chłodzenia	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych zespołów urządzeń lub w przypadku istotnych
b)	Całkowite odpędzanie tlenu etylenu	Utrzymanie odpowiednich warunków eksploatacji i stosowanie monitorowania online pracy kolumny odpędowej tlenu etylenu w celu zapewnienia usunięcia całego tlenu etylenu; oraz zapewnienie odpowiednich systemów ochrony w celu uniknięcia emisji tlenu etylenu w warunkach innych niż normalne warunki eksploatacji	Technika ma zastosowanie tylko wówczas, gdy nie można zastosować techniki a)

13.6.3 Emisje do wody

BAT 54. Aby ograniczyć ilość ścieków oraz aby ograniczyć ładunek organiczny odprowadzany w procesie oczyszczania produktu do końcowego oczyszczania ścieków, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub obie te techniki.

	Technika	Opis	Zastosowanie
a)	Stosowanie gazu odlotowego z zespołu urządzeń wytwarzającego tlenek etylenu w zespole urządzeń wytwarzającym glikole etylenowe	Strumienie oczyszczone z zespołu urządzeń wytwarzającego tlenek etylenu są kierowane do procesu wytwarzania glikoli etylenowych, a nie odprowadzane w postaci ścieków. Zakres, w jakim można ponownie wykorzystać gaz odlotowy w procesie wytwarzania glikoli etylenowych, zależy od jakości produktów glikoli etylenowych.	Powszechne zastosowanie
b)	Destylacja	Destylacja to technika stosowana w celu rozdzielenia związków o różnej temperaturze wrzenia w drodze parowania i kondensacji par. Technikę tę wykorzystuje się w zespołach urządzeń wytwarzających tlenek etylenu i glikole etylenowe, aby zwiększyć stężenie w strumieniach wodnych w celu odzyskania glikoli lub umożliwienia ich unieszkodliwiania (np. przez spalanie, zamiast odprowadzania w postaci ścieków) oraz w celu umożliwienia częściowego ponownego wykorzystania/recyklingu	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych zespołów urządzeń lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń

13.6.4 Pozostałości

BAT 55. Aby ograniczyć ilość odpadów organicznych wysyłanych do unieszkodliwiania z zespołu urządzeń wytwarzającego tlenek etylenu i z zespołu urządzeń wytwarzającego glikole etylenowe, w ramach BAT należy stosować odpowiednią kombinację poniższych technik.

	Technika	Opis	Zastosowanie
a)	Optymalizacja reakcji hydrolizy	Optymalizacja stosunku wody do tlenu etylenu w celu zarówno obniżenia współwytwarzania cięższych glikoli, jak i uniknięcia nadmiernego zapotrzebowania na energię na potrzeby odwadniania glikoli. Optimalny stosunek zależy od docelowego produktu glikoli dii trietylenowych	Powszechne zastosowanie
b)	Wyizolowanie produktów ubocznych w zespołach urządzeń wytwarzających tlenek etylenu do celów wykorzystania	W przypadku zespołów urządzeń wytwarzających tlenek etylenu zatężona frakcja organiczna uzyskana po odwodnieniu ciekłego eluatu z odzysku tlenu etylenu zostaje poddana destylacji w celu uzyskania cennych glikoli o krótkich łańcuchach i cięższych	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych zespołów urządzeń lub w przypadku istotnych zmian w zespole

c)	Wyizolowanie produktów ubocznych w zespołach urządzeń wytwarzających glikole etylenowe do celów wykorzystania	W przypadku zespołów urządzeń wytwarzających glikole etylenowe frakcja glikoli o dłuższych łańcuchach może zostać wykorzystana w takiej postaci albo może zostać poddana dalszemu frakcjonowaniu w celu uzyskania cennych glikoli	Powszechne zastosowanie
----	---	---	-------------------------

13.7 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do produkcji fenolu

Oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT przedstawionych w pkt 1 zastosowanie mają omówione w niniejszym punkcie konkluzje dotyczące BAT w zakresie wytwarzania fenolu z kumenu.

13.7.1 Emisje do powietrza

BAT 56. Aby odzyskać surowce oraz aby ograniczyć ładunek organiczny przesyłany z jednostki utleniania kumenu do końcowego oczyszczenia gazów odlotowych, w ramach BAT należy stosować kombinację poniższych technik.

	Technika	Opis	Zastosowanie
<i>Techniki zintegrowane z procesem</i>			
a	Techniki mające na celu ograniczenie porywania cieczy	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
<i>Techniki mające na celu odzysk materiału organicznego do ponownego wykorzystania</i>			
b	Kondensacja	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
c	Adsorpcja (regeneracyjna)	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie

BAT 57. Aby ograniczyć emisje związków organicznych do powietrza, w ramach BAT należy stosować poniższą technikę d) w odniesieniu do gazów odlotowych z jednostki utleniania kumenu. W odniesieniu do wszelkich pozostałych poszczególnych lub połączonych strumieni gazów odlotowych w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

	Technika	Opis	Zastosowanie
a	Skierowanie strumienia gazów odlotowych do jednostki spalania paliw	Patrz BAT9	Technikę tę stosuje się wyłącznie wówczas, gdy dostępne są zastosowania gazów odlotowych jako paliwa gazowego
b	Adsorpcja	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
c	utleniacz termiczny	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
d	Regeneracyjny utleniacz termiczny (RTO)	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie

Tabela 13,4: BAT-AEL dla emisji Całkowite LZO i benzenu do powietrza z produkcji fenolu

Parametr	Źródło	BAT-AEL (średnia dzienna lub średnia w okresie pobierania próbek) (mg/Nm ³ , bez korekty na zawartość tlenu)	Stany
Benzen	Jednostka utleniania kumenu	< 1	Podana wartość BAT-AEL ma zastosowanie, jeżeli emisje przekraczają 1 g/godz.
Całkowite LZO		5–30	–

Związane z tym monitorowanie znajduje się w BAT 2.

13.7.2 Emisje do wody

BAT 58. Aby ograniczyć emisje nadtlenków organicznych do wody z jednostki utleniania oraz w razie potrzeby aby chronić oczyszczalnię biologiczną ścieków, w ramach BAT należy przeprowadzać wstępne oczyszczanie ścieków zawierających nadtlenki organiczne z zastosowaniem hydrolizy zanim zostaną one połączone z innymi strumieniami ścieków i odprowadzone do końcowego oczyszczania biologicznego.

Opis

Aby zapoznać się z opisem hydrolizy, zob. pkt 12.2. Ścieki (głównie z chłodnic i regeneracji adsorberów po rozdzielaniu faz) są poddawane oczyszczaniu termicznemu (w temperaturze powyżej 100 °C oraz w środowisku o wysokim pH) lub katalitycznemu, aby doprowadzić do rozkładu nadtlenków organicznych na związki niewykazujące ekotoksyczności i łatwiej ulegające biodegradacji.

Tabela 13.5: BAT-AEPL w odniesieniu do nadtlenków organicznych na wylocie jednostki rozkładu nadtlenków

Parametr	BAT-AEPL (średnia wartość z co najmniej trzech próbek chwilowych pobranych w odstępach czasu wynoszących co najmniej pół godziny)	Powiązane monitorowanie
Łączna ilość nadtlenków organicznych wyrażona jako wodoronadtlenek kumenu	< 100 mg/l	Brak dostępnej normy EN Monitorowanie powinno być prowadzone co najmniej raz na dobę i może zostać ograniczone do czterech razy w roku, jeżeli można wykazać odpowiednią efektywność hydrolizy dzięki kontrolowaniu parametrów procesu (np. pH, temperatury i czasu przebywania).

BAT 59. Aby ograniczyć ładunek organiczny odprowadzany z jednostki rozkładu i z jednostki destylacyjnej do celów dalszego oczyszczania ścieków, w ramach BAT należy odzyskać fenol i inne związki organiczne (np. aceton) metodą ekstrakcji, a następnie przez odpędzanie.

Opis

Odzyskiwanie fenolu ze strumieni ścieków zawierających fenol przez regulację pH do poziomu < 7, a następnie ekstrakcja z zastosowaniem odpowiedniego rozpuszczalnika i odpędzanie ze ścieków w celu usunięcia pozostałego rozpuszczalnika i innych związków o niskiej temperaturze wrzenia (np. acetonu). Aby zapoznać się z opisem technik obróbki, zob. pkt 13.12.2.

13.7.3 Pozostałości

BAT 60. Aby zapobiec przesyłaniu smoły do unieszkodliwienia z oczyszczania fenolu lub aby ograniczyć ilości tego rodzaju smoły, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub obie te techniki.

Technika	Opis	Zastosowanie
a) Odzyskiwanie materiałów (np. za pomocą destylacji)	Zob. BAT 17c. Stosowanie destylacji w celu odzyskania kumenu, fenolu a-metylostyrenowanego itp.	Powszechnie zastosowanie

b)	Wykorzystanie smoły jako paliwa	Zob. BAT 17e	Powszechne zastosowanie
----	---------------------------------	--------------	-------------------------

13.8 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do produkcji etanoloamin

Konkluzje dotyczące BAT przedstawione w niniejszym punkcie mają zastosowanie oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT przedstawionych w sekcji 13.1.

13.8.1 Emisje do powietrza

BAT 61. Aby ograniczyć emisje amoniaku do powietrza i aby ograniczyć zużycie amoniaku z procesu produkcji wodnych roztworów etanoloamin, w ramach BAT należy stosować wieloetapowy system oczyszczania na mokro..

Opis

Aby zapoznać się z opisem oczyszczania na mokro, zob. pkt 13.12.1. Nieprzereagowany amoniak zostaje odzyskany z gazu odlotowego z kolumny odpędowej amoniaku oraz z jednostki odparowania za pomocą oczyszczania na mokro co najmniej w dwóch etapach, po czym amoniak zostaje zawrócony do procesu.

13.8.2 Emisje do wody

BAT 62. Aby zapobiec emisjom związków organicznych do powietrza i emisjom substancji organicznych do wody z układów próżniowych lub aby ograniczyć tego rodzaju emisje, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

	Technika	Opis	Zastosowanie
a)	Wytwarzanie próżni bez użycia wody	Stosowanie pomp pracujących na sucho, np. pomp waporowych	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących zespołów urządzeń ze
b)	Stosowanie pomp próżniowych z pierścieniem wodnym z recyrkulacją wody z pierścienia wodnego	Woda wykorzystywana jako ciecz uszczelniająca pompy jest zwracana do obudowy pompy w układzie zamkniętym z niewielkimi ubytkami, więc wytwarzanie ścieków zostaje zasadniczo ograniczone do	Technika ma zastosowanie tylko wówczas, gdy nie można zastosować techniki a) Nie ma zastosowania do destylacji trietanoloaminy
c)	Ponowne wykorzystanie strumieni wodnych z układów próżniowych w ramach procesu	Zawrócenie strumieni wodnych z pomp z pierścieniem wodnym lub strumieni parowych do procesu w celu odzyskania materiału organicznego i ponownego wykorzystania wody. Zakres, w jakim można ponownie wykorzystać wodę w procesie, jest ograniczony ze względu na zapotrzebowanie na wodę w ramach procesu	Technika ma zastosowanie tylko wówczas, gdy nie można zastosować techniki a)
d)	Kondensacja związków organicznych (amin) przed systemami próżniowymi	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie

13.8.3 Zużycie surowców

BAT 63. Aby zapewnić efektywne zużycie tlenu etylenu, w ramach BAT należy stosować kombinację poniższych technik.

Technika		Opis	Zastosowanie
a)	Wykorzystanie nadwyżki amoniaku	Utrzymanie wysokiej zawartości amoniaku w mieszaninie reakcyjnej stanowi skuteczny sposób zapewniający konwersję całości tlenu etylenu na produkty	Powszechne zastosowanie
b)	Optymalizacja zawartości wody biorącej udział w reakcji	Wykorzystanie wody do przyspieszenia głównych reakcji bez zmiany rozkładu produktu oraz bez istotnych reakcji pobocznych przemiany tlenu etylenu w glikole	Technika ta ma zastosowanie jedynie do procesu z wykorzystaniem wody
c)	Optymalizacja warunków przebiegu procesu	Określenie i utrzymanie optymalnych warunków przebiegu procesu (np. temperatury, ciśnienia, czasu przebywania) w celu uzyskania maksymalnej konwersji tlenu etylenu do pożądanej mieszaniny mono-, di- i trietanolaminy	Powszechne zastosowanie

13.9 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do produkcji diizocyjanianu toluenu (TDI) i diizocyjanianu metylenodifenylu (MDI)

Konkluzje dotyczące BAT omówione w niniejszym punkcie obejmują produkcję:

- dinitrotoluenu (DNT) z toluenu;
- toluenodiaminy (TDA) z DNT;
- TDI z TDA;
- Diaminodifenylometanu (MDA) z aniliny;
- MDI z MDA;

i mają zastosowanie oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT przedstawionych w sekcji 13.1.

13.9.1 Emisje do powietrza

BAT 64. Aby ograniczyć ładunek związków organicznych, NO_x, prekursorów NO_x i SO_x wysyłanych do końcowego oczyszczenia gazów odlotowych (zob. BAT 66) z zespołów urządzeń produkcyjnych DNT, TDA i MDA, w ramach BAT należy stosować kombinację poniższych technik.

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Kondensacja	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
b	Oczyszczanie na mokro	Patrz sekcja 13.12.1. W wielu przypadkach efektywność oczyszczania na mokro zostaje zintensyfikowana przez reakcję chemiczną wchłoniętej substancji zanieczyszczającej (częściowe utlenienie NO _x wraz z odzyskaniem kwasu azotowego, usunięcie kwasów za pomocą roztworu alkalicznego, usunięcie amin z roztworów kwasowych, reakcja aniliny z formaldehydem w roztworze alkalicznym)	
c	Redukcja termiczna	Zobacz: sekcja 13.12.1	Zastosowanie do istniejących jednostek może być ograniczone dostępnością przestrzeni.
d	Redukcja katalityczna	Zobacz: sekcja 13.12.1	

BAT 65. Aby ograniczyć ładunek HCl i fosgeny odprowadzany do końcowego oczyszczenia gazów odlotowych oraz aby zwiększyć efektywne gospodarowanie zasobami, w ramach BAT należy odzyskać HCl i fosgen ze strumieni gazów odlotowych z procesu technologicznego w zespołach urządzeń wytwarzających TDI lub MDI, stosując odpowiednią kombinację poniższych technik.

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Absorpcja HCl za pomocą oczyszczania na mokro	Patrz BAT 8d.	Powszechne zastosowanie
b	Absorpcja fosgeny za pomocą oczyszczania	Patrz sekcja 13.12.1. Nadmiar fosgeny jest absorbowany za pomocą rozpuszczalnika organicznego i zwracany do procesu	Powszechne zastosowanie
c	Kondensacja HCl/fosgeny	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie

BAT 66. Aby ograniczyć emisje związków organicznych (w tym chlorowanych węglowodorów), HCl i chloru do powietrza, w ramach BAT należy oczyszczać połączone strumienie gazów odlotowych za pomocą utleniacza termicznego, a następnie oczyszczania na mokro roztworem alkalicznym.

Poszczególne strumienie gazów odlotowych z zespołów urządzeń wytwarzających DNT, TDA, TDI, MDA i MDI są łączone w jeden lub kilka strumieni do celów oczyszczania. (Aby zapoznać się z opisami utleniacza termicznego i oczyszczania na mokro, zob. pkt 12.1). Zamiast utleniacza termicznego można wykorzystać spalarnię do połączonego oczyszczania odpadów płynnych i gazów odlotowych. Oczyszczanie na mokro roztworem alkalicznym zwiększa efektywność usuwania HCl i chloru.

Tabela 13.6: Wartości BAT-AEL w odniesieniu do emisji całkowitego LZO, tetrachlorometanu, Cl₂, HCl i PCDD/F do powietrza z procesu produkcji TDI/MDI

Parametr	BAT-AEL (mg/Nm ³ , bez korekty na zawartość tlenu)
Całkowite LZO	1–5 (1) (2)
Tetrachlorometan	≤ 0,5 g/t wytworzonego MDI (3) ≤ 0,7 g/t wytworzonego TDI (3)
Cl ₂	< 1 (2) (4)
HCl	2–10 (2)
PCDD/F	0,025–0,08 ng I-TEQ/Nm ³ (2)
(1) Wartość BAT-AEL ma zastosowanie wyłącznie do połączonych strumieni gazów odlotowych o natężeniach przepływu > 1 000 Nm ³ /h. (2) Wartość BAT-AEL jest wyrażona jako średnia dobowa lub średnia z okresu pobierania próbek. (3) Wartość BAT-AEL jest wyrażona jako średnia wartości uzyskanych w ciągu jednego roku. Wytworzone TDI lub MDI odnosi się do produktu bez uwzględnienia pozostałości w rozumieniu stosowanym do celów zdefiniowania wydajności zespołu urządzeń. (4) W przypadku wartości NO _x powyżej 100 mg/Nm ³ w próbie wartość BAT-AEL może być wyższa i wynosić do 3 mg/Nm ³ ze względu na zakłócenia oznaczenia analitycznego.	

Związane z tym monitorowanie znajduje się w BAT 2.

BAT 67. Aby ograniczyć emisje PCDD/F do powietrza z utleniacza termicznego (zob. pkt 12.1), w którym odbywa się oczyszczanie strumieni technologicznego gazu odlotowego zawierającego chlor lub związki chloru, w ramach BAT należy stosować technikę a), a następnie w razie potrzeby technikę b), podane poniżej.

	Technika	Opis	Zastosowanie
a	Szybkie chłodzenie	Szybkie chłodzenie gazu wylotowego w celu uniknięcia ponownej syntezy PCDD/F	Powszechnie zastosowanie
b	Dozowanie węgla aktywnego	Usuwanie PCDD/F w drodze adsorpcji na węglu aktywnym wprowadzonym do gazu wylotowego, a następnie redukcja emisji pyłów	

Poziomy emisji powiązane z BAT (BAT-AEL): Patrz: Tabela 13.6.

13.9.2 Emisje do wody

BAT 68. W ramach BAT należy monitorować emisje do wody co najmniej z podaną poniżej częstotliwością i zgodnie z normami EN. Jeżeli normy EN są niedostępne, w ramach BAT należy stosować normy ISO, normy krajowe lub inne międzynarodowe normy zapewniające uzyskanie danych o równoważnej jakości naukowej.

Substancja/p arametr	Zakład	Punkt pobierania próbki	Norma (normy)	Minimalna częstotliwość monitorowania	Monitorowanie powiązane z
OWO	Zespół urządzeń wytwarzający DNT	Wylot jednostki obróbki wstępnej	EN 1484	Raz w każdym tygodniu (1)	BAT 70
	Zespół urządzeń wytwarzający	Wylot zespołu urządzeń		Raz w każdym miesiącu	BAT 72
Anilina	Zespół urządzeń	Wylot na końcowym oczyszczaniu ścieków	Brak dostępnej normy EN	Raz w każdym miesiącu	BAT 14
Rozpuszczal niki chlorowane	Zespół urządzeń wytwarzający MDI lub TDI		Dostępne różne normy EN (np. EN ISO 15680)		BAT 14

(1) W przypadku szarżowych zrzutów ścieków monitorowanie jest prowadzone z częstotliwością co najmniej raz na każdy zrzut.

BAT 69. Aby ograniczyć ładunek azotynów, azotanów i związków organicznych odprowadzanych z zespołu urządzeń wytwarzającego DNT do celów oczyszczania ścieków, w ramach BAT należy odzyskać surowce, ograniczyć ilość ścieków i ponownie wykorzystać wodę stosując odpowiednią kombinację poniższych technik.

Technika	Opis	Zastosowanie	
a	Stosowanie kwasu azotowego o dużym stężeniu	Stosowanie HNO ₃ o dużym stężeniu (np. około 99 %) w celu zwiększenia efektywności procesu oraz ograniczenia ilości ścieków i ładunku zanieczyszczeń	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących jednostek ze względu na ograniczenia konstrukcyjne lub eksploatacyjne.
b	Zoptymalizowana regeneracja i zoptymalizowany odzysk zużytego kwasu	Przeprowadzenie regeneracji zużytego kwasu pozostałego z nitrowania w taki sposób, aby woda i zawarte w niej substancje organiczne również zostały odzyskane do ponownego wykorzystania przez zastosowanie odpowiedniej kombinacji odparowywania/destylacji, odpędzania i kondensacji	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących jednostek ze względu na ograniczenia konstrukcyjne lub eksploatacyjne.
c	Ponowne wykorzystanie wody procesowej w celu	Ponowne wykorzystanie wody procesowej z instalacji odzysku zużytego kwasu i instalacji nitrowania do celów przemywania dinitrotoluenu	Zastosowanie tej techniki może być ograniczone w przypadku istniejących jednostek ze względu na ograniczenia konstrukcyjne lub eksploatacyjne.
d	Ponowne wykorzystanie wody z pierwszego etapu przemywania w procesie	Ekstrakcja kwasu azotowego i siarkowego z fazy organicznej z wykorzystaniem wody Zakwaszona woda zostaje zawrócona do procesu w celu bezpośredniego ponownego wykorzystania lub dalszego przetworzenia w celu odzyskania	Powszechne zastosowanie
e	Wielokrotne użycie i recyrkulacja wody	Ponowne wykorzystanie wody z przemywania, płukania i czyszczenia sprzętu, np. w ramach wieloetapowego przemywania przeciuprądowego fazy	Powszechne zastosowanie

Objętość ścieków związanych z BAT: Patrz: Tabela 13.7.

BAT 70. Aby ograniczyć ładunek słabo biodegradowalnych związków organicznych odprowadzanych z zespołu urządzeń wytwarzającego DNT do celów dalszego oczyszczania ścieków, w ramach BAT należy przeprowadzić wstępne oczyszczanie ścieków przez zastosowanie jednej z poniższych technik lub obu tych technik.

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Ekstrakcja	Zobacz: sekcja 13.12.2	Powszechnie zastosowanie
b	Utlenianie chemiczne	Zobacz: sekcja 13.12.2	

Tabela 13.7: Wartości BAT-AEPL w odniesieniu do odprowadzania z zespołu urządzeń wytwarzającego dinitrotoluen u wylotu jednostki wstępnej oczyszczania do dalszego oczyszczania ścieków

Parametr	BAT-AEPL (średnia z wartości uzyskanych w ciągu jednego miesiąca)
OWO	< 1 kg/t wytworzonego DNT
Właściwa ilość ścieków	< 1 m ³ /t wytworzonego DNT

Powiązane monitorowanie w przypadku ogólnego węgla organicznego (OWO) określono w BAT 68.

BAT 71. Aby ograniczyć wytwarzanie ścieków i ładunek organiczny odprowadzanych z zespołu urządzeń wytwarzającego toluenodiaminę do oczyszczania ścieków, w ramach BAT należy stosować kombinację poniższych technik a), b) i c), a następnie stosować technikę d).

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Odparowanie	Zobacz: sekcja 13.12.2	Powszechnie zastosowanie
b	Odpędzanie/stripping	Zobacz: sekcja 13.12.2	
c	Ekstrakcja	Zobacz: sekcja 13.12.2	
d	Ponowne wykorzystanie wody.	Ponowne wykorzystanie wody (np. z kondensatów lub oczyszczania) w ramach danego procesu lub w innych procesach (np. w zespole urządzeń wytwarzającym DNT). Zakres, w jakim można ponownie wykorzystać wodę w istniejącym zespole urządzeń, może być ograniczony ze względów technicznych	Powszechnie zastosowanie

Tabela 13.8: BAT-AEPL dla zrzutu z zakładu TDA do oczyszczania ścieków

Parametr	BAT-AEPL (średnia wartości uzyskanych w ciągu jednego miesiąca)
Właściwa ilość ścieków	< 1 m ³ /t wytworzonej toluenodiaminy

BAT 72. Aby zapobiec odprowadzaniu ładunku organicznego z zespołów urządzeń wytwarzających MDI lub TDI do końcowego oczyszczania ścieków lub ograniczyć tego rodzaju ładunek, w ramach BAT należy odzyskać rozpuszczalniki i ponownie wykorzystać wodę poprzez optymalizację konstrukcji i eksploatacji obiektu.

Tabela 13.9: Wartość BAT-AEPL w odniesieniu do zrzutu do oczyszczania ścieków z zespołów urządzeń wytwarzających TDI lub MDI

Parametr	BAT-AEPL (średnia z wartości uzyskanych w ciągu jednego roku)
OWO	< 0.5 kg/t produktu (TDI lub MDI) (1)

(1) BAT-AEPL odnosi się do produktu bez pozostałości, w znaczeniu używanym do określenia wydajności zakładu.

Związane z tym monitorowanie znajduje się w BAT 68.

BAT 73. Aby ograniczyć ładunek organiczny odprowadzany z zespołu urządzeń wytwarzającego MDA do celów dalszego oczyszczania ścieków, w ramach BAT należy odzyskać materiał organiczny przez zastosowanie jednej z poniższych technik lub ich kombinacji..

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Odparowanie	Patrz sekcja 13.12.2. Zastosowanie w celu ułatwienia ekstrakcji (zob. technika b))	Powszechne zastosowanie
b	Ekstrakcja	Patrz sekcja 13.12.2. Technika stosowana w celu odzyskania/usunięcia MDA	Powszechne zastosowanie
c	Odpędzanie/stripping z parą wodną	Patrz sekcja 13.12.2. Technika stosowana w celu odzyskania/usunięcia aniliny i metanolu	W przypadku metanolu zastosowanie tej techniki jest uzależnione od oceny alternatywnych wariantów w ramach strategii gospodarowania ściekami i ich oczyszczania
d	Destylacja	Patrz sekcja 13.12.2. Technika stosowana w celu odzyskania/usunięcia aniliny i metanolu	

13.9.3 Pozostałości

BAT 74. Aby ograniczyć ilość pozostałości organicznych odprowadzanych do unieszkodliwiania z zespołu urządzeń wytwarzającego TDI, w ramach BAT należy stosować kombinację poniższych technik.

Technika		Opis	Zastosowanie
<i>Techniki mające na celu zapobieganie powstawaniu odpadów lub ograniczanie ich powstawania</i>			
a	Ograniczenie do minimum wytwarzania pozostałości wysokowrzących w systemach destylacji	BAT 17b.	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych jednostek destylacyjnych lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń
<i>Techniki mające na celu odzysk materiału organicznego do ponownego wykorzystania lub recyklingu</i>			
b	Zwiększony odzysk TDI metodą odparowania lub dalszej destylacji	Pozostałości z destylacji są dodatkowo przetwarzane w celu odzyskania maksymalnej ilości zawartego w nich TDI, np. przez zastosowanie wyparki cienkowirowej lub innych jednostek destylacji, a następnie suszarki.	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych jednostek destylacyjnych lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń
c	Odzyskiwanie toluenodiaminy metodą reakcji chemicznej	Przetwarzanie smół w celu odzyskania toluenodiaminy metodą chemiczną (np. metodą hydrolizy).	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych zespołów urządzeń lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń

13.10 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do produkcji dichlorku etylenu i monomeru chlorku winylu

Konkluzje dotyczące BAT przedstawione w niniejszym punkcie mają zastosowanie oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT przedstawionych w sekcji 13.1.

13.10.1 Emisje do powietrza

13.10.1.1 Wartości BAT-AEL w odniesieniu do emisji do powietrza z pieców do krakingu chlorku etylenu

Tabela 13.10: Wartości BAT-AEL w odniesieniu do emisji NO_x do powietrza z pieców do krakingu chlorku etylenu

Parametr	BAT-AEL (1) (2) (3) (średnia dzienna lub średnia w okresie pobierania próbek) (mg/Nm ³ , w 3 % obj. O ₂)
NO _x	50–100
(1) Jeżeli gazy spalinowe z co najmniej dwóch pieców są odprowadzane przez wspólny komin, wartości BAT-AEL stosuje się w stosunku do całkowitej ilości gazów wyprowadzonych przez komin. (2) Wartości BAT-AEL nie mają zastosowania w trakcie operacji odkoksowania. (3) Nie określa się BAT-AEL w stosunku do CO. Jako wskaźnik, poziom emisji CO może ogólnie przyjmować wartość 535 mg/Nm ³ wyrażoną jako średnia dobową lub średnia z okresu pobierania próbek.	

Związane z tym monitorowanie znajduje się w BAT 1.

13.10.1.2 Techniki i BAT-AEL dla emisji do powietrza z innych źródeł

BAT 75. Aby ograniczyć ładunek organiczny odprowadzany do końcowego oczyszczenia gazów odlotowych oraz aby ograniczyć zużycie surowców, w ramach BAT należy stosować wszystkie poniższe techniki.

Technika	Opis	Zastosowanie	
<i>Techniki zintegrowane z procesem</i>			
a	Kontrolowanie jakości materiału wsadowego	Kontrola jakości materiału wsadowego w celu ograniczenia do minimum powstawania pozostałości (np. zawartość propanu i acetylenu w etylenie, zawartość bromu w związkach chloru, zawartość acetylenu w chlorowodorze)	Powszechne zastosowanie
b	Stosowanie tlenu zamiast powietrza do celów oksychlorowania		Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych zespołów urządzeń do oksychlorowania lub w przypadku istotnych zmian w tego rodzaju zespołach urządzeń
<i>Techniki mające na celu odzysk materiału organicznego</i>			
c	Kondensacja z zastosowaniem schłodzonej wody lub czynników chłodniczych	Stosowanie kondensacji (zob. pkt 12.1) przy użyciu schłodzonej wody lub czynników chłodniczych, takich jak amoniak lub propylen, w celu odzyskania związków organicznych z poszczególnych strumieni gazów wentylacyjnych przed ich odprowadzeniem do końcowego	Powszechne zastosowanie

BAT 76. Aby ograniczyć emisje związków organicznych (w tym związków fluorowcowanych), HCl i Cl₂ do powietrza, w ramach BAT należy oczyszczać połączone strumienie gazów odlotowych z produkcji chlorku etylenu lub chlorku winylu za pomocą utleniacza termicznego, a następnie dwuetapowego oczyszczania na mokro.

Opis

Aby zapoznać się z opisem utleniacza termicznego, oczyszczania na mokro i oczyszczania na mokro roztworem alkalicznym, zob. pkt 12.1. Utlenianie termiczne można prowadzić w spalarni odpadów płynnych. W tym przypadku temperatura utleniania przekracza 1 100 °C, a minimalny czas przebywania wynosi 2 s, po czym następuje szybkie chłodzenie gazów wylotowych w celu uniknięcia ponownej syntezy PCDD/F.

Oczyszczanie na mokro przeprowadzane jest w dwóch etapach: Oczyszczanie na mokro wodą i zazwyczaj odzysk kwasu chlorowodorowego, a następnie oczyszczanie na mokro roztworem alkalicznym.

Tabela 13.11: Wartości BAT-AEL w odniesieniu do emisji całkowitego LZO, łącznej ilości chlorku etylenu i chlorku winylu, Cl₂, HCl i PCDD/F do powietrza z procesu produkcji chlorku etylenu/chlorku winylu

Parametr	Wartość BAT-AEL (średnia dobową lub średnia z okresu pobierania próbek) (mg/Nm ³ , przy 11 % obj. O ₂)
Całkowite LZO	0,5–5
Łączna ilość chlorku etylenu i chlorku winylu	< 1
Cl ₂	< 1–4
HCl	2–10
PCDD/F	0,025-0,08 ng I-TEQ/Nm ³

Związane z tym monitorowanie znajduje się w BAT 2.

BAT 77. Aby ograniczyć emisje PCDD/F do powietrza z utleniacza termicznego (zob. pkt 12.1), w których odbywa się oczyszczanie strumieni gazu odlotowego z procesu technologicznego zawierającego chlor lub związki chloru, w ramach BAT należy stosować technikę a), a następnie w razie potrzeby technikę b), podane poniżej.

Technika	Opis	Zastosowanie
a	Szybkie chłodzenie	Powszechne zastosowanie
b	Dozowanie węgla aktywnego	
	Szybkie chłodzenie gazu wylotowego w celu uniknięcia ponownej syntezy PCDD/F	
	Usuwanie PCDD/F w drodze adsorpcji na węglu aktywnym wprowadzonym do gazu wylotowego, a następnie redukcja emisji pyłów	

Poziomy emisji powiązane z BAT (BAT-AEL): Patrz: Tabela 13,11.

BAT 78. Aby ograniczyć emisje pyłów i CO do powietrza w trakcie odkoksowania rur pieca krakingowego, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik ograniczania częstotliwości odkoksowania oraz jedną z poniższych technik redukcji emisji lub ich kombinację.

Technika		Opis	Zastosowanie
Techniki zmniejszania częstotliwości zadekretowania			
a	Optymalizacja termicznego odkoksowania	Optymalizacja warunków eksploatacji, tj. natężenia przepływu powietrza, temperatury i zawartości pary wodnej w całym cyklu odkoksowania, w celu uzyskania maksymalnego poziomu odkoksowania.	Powszechne zastosowanie
b	Optymalizacja mechanicznego odkoksowania	Optymalizacja mechanicznego od- koksowania (np. piaskowania) w celu uzyskania maksymalnej ilości koksu usuwanego w postaci pyłu	Powszechne zastosowanie
Techniki redukcji emisji			
c	Odpylanie na mokro	Zobacz: sekcja 13.12.1	Ma zastosowanie wyłącznie do termicznego odkoksowania
d	Cyklon	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
e	Filtr tkaninowy	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie

13.10.2 Emisje do wody

BAT 79. W ramach BAT należy monitorować emisje do wody co najmniej z podaną poniżej częstotliwością i zgodnie z normami EN. Jeżeli normy EN są niedostępne, w ramach BAT należy stosować normy ISO, normy krajowe lub inne międzynarodowe normy zapewniające uzyskanie danych o równoważnej jakości naukowej.

Substancja /parametr	Zakład	Punkt pobierania próbki	Norma (normy)	Minimalne częstotliwość monitorowani	Monitorowanie powiązane z
EDC VCM	Wszystkie zespoły urządzeń	Wylot kolumny odpędowej ścieków	EN ISO 10301	Raz dziennie	BAT 80
Miedź	Zespół urządzeń do oksychlorowania z systemem złożem fluidalnym	Wylot ze wstępnego oczyszczania w celu usunięcia substancji stałych	Dostępne są różne normy EN, np. EN ISO 11885, EN ISO 15586, EN ISO 17294-2	Raz dziennie ⁽¹⁾	BAT 81
PCDD/F			Brak dostępnej normy EN	Raz na trzy miesiące	
Zawiesina ogólna (TSS)			EN 872	Raz dziennie ⁽¹⁾	
Miedź	Zespół urządzeń do oksychlorowania z systemem złożem fluidalnym	Wylot na końcowym oczyszczaniu ścieków	Dostępne są różne normy EN, np. EN ISO 11885, EN ISO 15586, EN ISO 17294-2	Raz w miesiącu	BAT 14 oraz BAT 81
EDC	Wszystkie zespoły urządzeń		EN ISO 10301	Raz w miesiącu	BAT 14 oraz BAT 80
PCDD/F			Brak dostępnej normy EN	Raz na trzy miesiące	BAT 14 oraz BAT 81

(1) Monitorowanie można ograniczyć do częstotliwości minimum raz w miesiącu, jeżeli odpowiednia efektywność usuwania substancji stałych i miedzi jest kontrolowana poprzez częste monitorowanie innych parametrów (np. stały pomiar mętności).

BAT 80. Aby ograniczyć ładunek związków chloru odprowadzanych do dalszego oczyszczania ścieków oraz aby ograniczyć emisje do powietrza z systemów gromadzenia ścieków i ich oczyszczania, w ramach BAT należy stosować hydrolizę i odpędzanie jak najbliższe źródła.

Opis

Opis hydrolizy i usuwania izolacji znajduje się w Sekcji 13.12.2. Hydrolizę przeprowadza się przy pH zasadowym w celu rozłożenia hydratu chloralu z procesu oksychlorowania. W efekcie powstaje chloroform, który następnie zostaje usunięty wraz z chlorkiem etylenu i chlorkiem winylu przez odpędzenie/stripping.

Poziomy efektywności środowiskowej powiązane z BAT (BAT-AEPL): zob : Tabela 13.12.

Poziomy emisji powiązane z BAT (wartości BAT-AEL) w odniesieniu do bezpośrednich emisji do cieku wodnego będącego odbiornikiem u wylotu z końcowego oczyszczania: zob. Tabela 13.14.

Tabela 13.12: Wartości BAT-AEPL w odniesieniu do chlorowanych węglowodorów w ściekach na wylocie kolumny odpędowej ścieków

Parametr	BAT-AEPL (średnia z wartości uzyskanych w ciągu jednego miesiąca) (1)
EDC	0,1-0,4 mg/l
VCM	< 0,05 mg/l
(1) Średnia wartości uzyskanych w ciągu jednego miesiąca jest obliczana na podstawie średnich wartości uzyskanych każdego dnia (co najmniej trzy próbki chwilowe pobrane w odstępach czasu wynoszących co najmniej pół godziny).	

Związane z tym monitorowanie znajduje się w BAT 79.

BAT 81. Aby ograniczyć emisje PCDD/F i miedzi do wody z procesu oksychlorowania, w ramach BAT należy stosować technikę a) albo technikę b) wraz z odpowiednią kombinacją technik c), d) i e), podanych poniżej.

Technika	Opis	Zastosowanie	
<i>Techniki zintegrowane z procesem</i>			
a	Konstrukcja złoża fluidalnego do oksychlorowania	Przebieg reakcji oksychlorowania: w reaktorze ze złożem stałym następuje redukcja cząsteczek katalizatora porywanych w strumieniu gazu odprowadzanym w górnej części jednostki	Nie ma zastosowania do istniejących zespołów urządzeń, w których stosuje się system złoża fluidalnego
b	Cyklon lub system filtracji katalitycznej na sucho	Cyklon lub system filtracji katalitycznej na sucho ogranicza straty katalizatora z reaktora, a tym samym wprowadzania go do ścieków	Można stosować tylko w przypadku zespołów urządzeń, w których stosuje się system złoża fluidalnego
<i>Wstępne oczyszczanie ścieków</i>			
c	Strącanie chemiczne	Patrz Sekcja 13.12.2. Strącanie chemiczne jest stosowane w celu usunięcia rozpuszczonej miedzi	Można stosować tylko w przypadku zespołów urządzeń, w których stosuje się system złoża fluidalnego
d	Koagulacja i flokulacja	Zobacz: sekcja 13.12.2	Można stosować tylko w przypadku zespołów urządzeń, w których stosuje się system złoża fluidalnego
e	Filtracja membranowa (mikro- lub ultrafiltracja)	Zobacz: sekcja 13.12.2	Można stosować tylko w przypadku zespołów urządzeń, w których stosuje się system złoża fluidalnego

Tabela 13.13: Wartości BAT-AEPL w odniesieniu do emisji do wody z produkcji chlorku etylenu metodą oksychlorowania na wylocie wstępnego oczyszczania do celów usunięcia substancji stałych w zespołach urządzeń, w których stosuje się konstrukcję złoża fluidalnego

Parametr	BAT-AEPL (średnia wartości uzyskanych w ciągu jednego roku)
Miedź	0,4-0,6 mg/l
PCDD/F	< 0,8 ng I-TEQ/l
Zawiesina ogólna (TSS)	10-30 mg/l

Powiązane monitorowanie określono w BAT 79.

Tabela 13.14: Wartości BAT-AEL w odniesieniu do bezpośrednich emisji miedzi, chlorku etylenu i PCDD/F z produkcji chlorku etylenu do cieku wodnego będącego odbiornikiem

Parametr	BAT-AEL (średnia z wartości uzyskanych w ciągu jednego roku)
Miedź	0,04-0,2 g/t chlorku etylenu wytworzonego w drodze oksychlorowania ⁽¹⁾
EDC	0,01-0,05 g/t oczyszczonego chlorku etylenu ⁽²⁾ ⁽³⁾
PCDD/F	0,1- 0,3 ug I-TEQ/t chlorku etylenu wytworzonego w drodze oksychlorowania
<p>(1) Dolny koniec zakresu jest zwykle osiągnięty w przypadku zastosowania konstrukcji ze stałym złożem. (2) Średnia wartości uzyskanych w ciągu jednego roku jest obliczana na podstawie średnich wartości uzyskanych w ciągu każdego dnia (co najmniej trzy próbki punktowe pobrane w odstępach co najmniej pół godziny). (3) Oczyszczony EDC jest sumą EDC wytwarzanego przez oksychlorowanie i/lub bezpośrednie chlorowanie oraz EDC zwracanego z produkcji VCM do oczyszczenia.</p>	

Powiązane monitorowanie określono w BAT 79.

13.10.3 Efektywność energetyczna

BAT 82. Aby zapewnić efektywne zużycie energii, w ramach BAT należy stosować reaktor w fazie wrzącej do bezpośredniego chlorowania etylenu.

Opis

Reakcja w systemie reaktora w fazie wrzącej do bezpośredniego chlorowania etylenu zazwyczaj przeprowadzana jest w temperaturze między poniżej 85 °C a 200 °C. W odróżnieniu od procesu zachodzącego w niskiej temperaturze reakcja ta umożliwia skuteczne odzyskanie i ponowne wykorzystanie ciepła reakcji (np. do celów destylacji chlorku etylenu).

Zastosowanie

Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych zespołów urządzeń do bezpośredniego chlorowania.

BAT 83. Aby ograniczyć zużycie energii przez piece do krakingu chlorku etylenu, w ramach BAT należy stosować promotory konwersji chemicznej

Opis

Promotory, takie jak chlor lub inne substancje wytwarzające wolne rodniki, są wykorzystywane do usprawnienia przebiegu reakcji krakingu oraz ograniczenia temperatury reakcji, a tym samym - wymaganego dopływu ciepła. Promotory mogą powstawać w drodze samej reakcji lub mogą być dodawane.

13.10.4 Pozostałości

BAT 84. Aby ograniczyć ilość koksu wysyłanego do unieszkodliwiania z zespołów urządzeń wytwarzających chlorek winylu, w ramach BAT należy stosować kombinację poniższych technik.

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Stosowanie promotorów w procesie	Zob. BAT 83	Powszechne zastosowanie
b	Szybkie chłodzenie strumienia gazowego z krakingu chlorku etylenu	Strumień gazowy z krakingu chlorku etylenu zostaje schłodzony za sprawą bezpośredniego kontaktu z zimnym chlorkiem etylenu w wieży w celu ograniczenia powstawania koksu. W niektórych przypadkach przed gaszeniem strumień zostaje schłodzony w wyniku wymiany ciepła z zimnym wsadowym chlorkiem etylenu w postaci płynnej	Powszechne zastosowanie
c	Wstępne odparowanie wsadowego chlorku etylenu	Powstawanie koksu zostaje ograniczone poprzez odparowanie chlorku etylenu przed reaktorem w celu usunięcia prekursorów koksu o wysokiej temperaturze wrzenia	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych zespołów urządzeń lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń
d	Palniki typu grzebieniowego	Rodzaj palnika stosowanego w piecu pozwalający ograniczyć gorące miejsca na ściankach rur pieca	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych pieców lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń

BAT 85. Aby ograniczyć ilość odpadów niebezpiecznych wysyłanych do unieszkodliwiania oraz aby zwiększyć efektywne gospodarowanie zasobami, w ramach BAT należy stosować wszystkie poniższe techniki.

Technika		Opis	Zastosowanie
a	Uwodornianie acetylenu	HCl powstaje w reakcji krakingu chlorku etylenu i zostaje odzyskany w wyniku destylacji. Uwodornianie acetylenu obecnego w tym strumieniu HCl jest przeprowadzane w celu ograniczenia wytwarzania niepożądanych związków w trakcie oksychlorowania. Zaleca się, aby zawartość acetylenu u wylotu jednostki uwodorniania wynosiła poniżej 50 ppmv	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych zespołów urządzeń lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń
b	Odzysk i ponowne użycie HCl ze spalania odpadów płynnych	HCl zostaje odzyskany z gazu odlotowego ze spalania metodą oczyszczania na mokro za pomocą wody lub rozcieńczonego HCl (zob. pkt 12.1) i ponownie użyty (np. w zespole urządzeń do oksychlorowania).	Powszechne zastosowanie

c	Wyizolowanie związków chloru w celu wykorzystania	Wyizolowanie i w razie potrzeby oczyszczenie produktów ubocznych do wykorzystania (np. chlorofoetan lub 1,1,2-trichloroetan, 1,1,2-trichloroetan do produkcji 1,1-dichloroetyleny)	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych jednostek destylacyjnych lub w przypadku istotnych zmian w zespole urządzeń Zastosowanie tej techniki może być ograniczone ze względu na brak dostępnych zastosowań tych związków
---	---	--	--

13.11 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do produkcji nadtlenu wodoru

Konkluzje dotyczące BAT przedstawione w niniejszym punkcie mają zastosowanie oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT przedstawionych w sekcji 13.1.

13.11.1 Emisje do powietrza

BAT 86. Aby odzyskać rozpuszczalniki oraz aby ograniczyć emisje związków organicznych do powietrza pochodzące ze wszystkich jednostek poza jednostką do uwodorniania, w ramach BAT należy stosować odpowiednią kombinację poniższych technik. W przypadku stosowania powietrza w jednostce utleniania należy stosować co najmniej technikę d). W przypadku zastosowania czystego tlenu w jednostce utleniania należy stosować co najmniej technikę b) z wykorzystaniem schłodzonej wody.

	Technika	Opis	Zastosowanie
<i>Techniki zintegrowane z procesem</i>			
a	Optymalizacja procesu utleniania	Optymalizacja procesu polega na podwyższeniu ciśnienia utleniania i obniżeniu temperatury utleniania w celu ograniczenia stężenia oparów rozpuszczalnika w gazie odlotowym z procesu technologicznego	Technika ta ma zastosowanie wyłącznie do nowych jednostek utleniania lub w przypadku istotnych zmian w zespole urzędzeń
b	Techniki mające na celu ograniczenie porywania substancji stałych lub cieczy	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
<i>Techniki odzyskiwania rozpuszczalnika do ponownego użycia</i>			
c	Kondensacja	Zobacz: sekcja 13.12.1	Powszechne zastosowanie
d	Adsorpcja (regeneracyjna)	Zobacz: sekcja 13.12.1	Nie ma zastosowania w przypadku gazu odlotowego z procesu technologicznego z utleniania czystym tlenem

Tabela 13.15: Wartości BAT-AEL w odniesieniu do emisji całkowitego LZO do powietrza z jednostki utleniania

Parametr	Wartość BAT-AEL ⁽¹⁾ (średnia dobowo lub średnia z okresu pobierania próbek) ⁽²⁾ (brak korekty pod kątem zawartości tlenu)
Całkowite LZO	5-25 mg/Nm ³ ⁽³⁾
<p>(1) Podana wartość BAT-AEL nie ma zastosowania, jeżeli emisje nie osiągają poziomu 150 g/godz. (2) W przypadku stosowania adsorpcji okres pobierania próbek jest reprezentatywny dla całego cyklu adsorpcji. (3) W przypadku znacznej zawartości metanu w emisjach od wyniku odejmuje się metan monitorowany zgodnie z normą EN ISO 25140 lub EN ISO 25139.</p>	

Związane z tym monitorowanie znajduje się w BAT 2.

BAT 87. Aby ograniczyć emisje związków organicznych do powietrza z jednostki uwodorniania w trakcie rozruchu, w ramach BAT należy stosować kondensację lub adsorpcję.

Opis

Opis kondensacji i adsorpcji znajduje się w sekcji 13.12.1.

BAT 88. Aby zapobiec emisjom benzenu do powietrza i wody, w ramach BAT nie należy stosować benzenu w roztworze roboczym.

13.11.2 Emisje do wody

BAT 89. Aby ograniczyć ilość ścieków i ładunku organicznego odprowadzanych do oczyszczania ścieków, w ramach BAT należy stosować obie poniższe techniki.

	Technika	Opis	Zastosowanie
a	Zoptymalizowane rozdzielanie fazy ciekłej	Rozdzielenie fazy organicznej i fazy wodnej dzięki odpowiedniej konstrukcji i działaniu (np. wystarczający czas przebywania, wykrywanie i kontrola granicy faz), aby zapobiec wszelkim przypadkom porywania nierozpuszczonego materiału organicznego.	Powszechne zastosowanie
b	Ponowne wykorzystanie wody	Ponowne wykorzystanie wody, np. z czyszczenia lub rozdzielania fazy ciekłej Zakres, w jakim można ponownie wykorzystać wodę w procesie, zależy od kwestii związanych z jakością produktów.	Powszechne zastosowanie

BAT 90. Aby zapobiec emisjom do wody związków organicznych w małym stopniu ulegających bioeliminacji lub aby ograniczyć tego rodzaju emisje, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

	Technika	Opis
a	Adsorpcja	Patrz sekcja 13.12.2. Adsorpcja jest przeprowadzana przed skierowaniem strumieni ścieków do końcowej obróbki biologicznej
b	Spalanie ścieków	Zobacz: sekcja 13.12.2

Zastosowanie
e

Ma zastosowanie wyłącznie do strumieni ścieków zawierających główny ładunek organiczny z zespołu urządzeń wytwarzającego nadtlenek wodoru oraz jeżeli ładunek ogólnego węgla organicznego z zespołu urządzeń wytwarzającego nadtlenek wodoru został ograniczony metodą oczyszczania biologicznego w stopniu mniejszym niż 90 %.

13.12 Opis technik

13.12.1 Techniki oczyszczania gazu wylotowego z procesu technologicznego i gazów odlotowych

Technika	Opis
Adsorpcja	Technika polegająca na usuwaniu związków ze strumienia gazu wylotowego z procesu technologicznego lub gazów odlotowych poprzez retencję na powierzchni substancji stałej (zwykle węgla aktywnego). Adsorpcja może być regeneracyjna lub nieregeneracyjna (zob. poniżej).
Adsorpcja (nieregeneracyjna)	W adsorpcji nieregeneracyjnej zużyty adsorbent nie jest regenerowany, tylko zostaje usunięty.
Adsorpcja (regeneracyjna)	Adsorpcja, w przypadku której adsorbat zostaje następnie poddany desorpcji, np. za pomocą pary wodnej (często na miejscu) do celów ponownego wykorzystania lub usunięcia, a adsorbent zostaje ponownie użyty. Do celów zachowania ciągłości działania zazwyczaj równocześnie pracują co najmniej dwa adsorbery, z których jeden - w trybie desorpcji.
Utleniacz katalityczny	Urządzenie do redukcji emisji, w którym związki palne obecne w strumieniu gazu odlotowego z procesu technologicznego lub innych gazów odlotowych są utleniane w powietrzu lub przez tlen w złożu katalizatora. Katalizator umożliwia utlenianie w niższych temperaturach i w mniejszym urządzeniu w porównaniu z utleniaczem termicznym.
Redukcja katalityczna	Redukcja NO _x w obecności katalizatora i reduktora w postaci gazu. W odróżnieniu od selektywnej redukcji katalitycznej nie dodaje się amoniaku ani mocznika.
Oczyszczanie na mokro roztworem alkalicznym	Usuwanie zanieczyszczeń kwaśnych ze strumienia gazowego przez oczyszczanie na mokro z wykorzystaniem roztworu alkalicznego.
Filtr ceramiczny/metalowy	Ceramiczny materiał filtracyjny. W przypadku usuwania związków kwaśnych, takich jak HCl, NO _x , SO _x i dioksyny materiał filtracyjny stosuje się jako nośnik katalizatorów i może zachodzić konieczność wstrzyknięcia odczynników. W przypadku filtrów metalowych filtracja powierzchniowa jest przeprowadzana za pomocą spiekanych porowatych metalowych elementów filtracyjnych.
Kondensacja	Technika polegająca na usuwaniu par związków organicznych i nieorganicznych ze strumienia gazu odlotowego z procesu technologicznego lub innych gazów odlotowych poprzez obniżenie temperatury poniżej temperatury punktu rosy tak, aby doszło do skroplenia par. W zależności od wymaganego zakresu temperatury roboczej można wyróżnić różne metody kondensacji, np. za pomocą wody chłodzącej, wody schłodzonej (temperatura zazwyczaj około 5 °C) lub czynników chłodniczych, takich jak amoniak lub propen.
Cyklon (suchy lub mokry)	Urządzenie wykorzystywane do usuwania pyłu ze strumienia gazu odlotowego z procesu technologicznego lub innych gazów odlotowych przez zastosowanie siły odśrodkowej, zwykle w komorze stożkowej.
Elektrofiltr (suchy lub mokry)	Urządzenie do kontroli cząstek, w które wykorzystuje się pole elektryczne do przemieszczania cząstek porrywanych przez strumień gazu odlotowego z procesu technologicznego lub innych gazów odlotowych na płytki kolektora. Porwane cząstki zostają naelektryzowane w momencie, w którym przemieszczają się przez wyładowania koronowe, gdzie przepływają jony gazu. Elektrody o stałym wysokim napięciu umieszczone są w środku przepływu i wytwarzają pole elektryczne, które przyciąga cząstki do ścian kolektora.
Filtr tkaninowy	Porowata tkanina lub filc, przez które przepuszczane są gazy w celu usunięcia cząsteczek, wykorzystując w tym celu sito lub inne mechanizmy. Filtry tkaninowe mogą mieć postać płacht, kaset lub worków zawierających szereg poszczególnych jednostek filtrów tkaninowych połączonych w grupę.
Separacja membranowa	Gazy odlotowe zostają poddane kompresji i przepuszczone przez membranę, której zasada działania opiera się na selektywnej przepuszczalności par organicznych. Wzbogacony permeat można odzyskać za pomocą metod, takich jak kondensacja lub adsorpcja, lub można zmniejszyć jego ilość, np. przez zastosowanie utleniania katalitycznego. Proces ten najlepiej sprawdza się w przypadku dużego stężenia par. W większości przypadków konieczna jest dodatkowa obróbka w celu uzyskania poziomów stężenia na tyle niskich, aby możliwe było odprowadzenie.

Filtr mgłowy	Powszechnie filtry siatkowe (np. eliminatory mgły, odmgławiacze), które przeważnie są wykonane z metalicznego lub syntetycznego materiału tkanego lub dzianego z pojedynczych włókien w dowolnej lub określonej konfiguracji. Filtr mgłowy działa na zasadzie filtracji wgłębnej polegającej na wykorzystaniu całej objętości materiału filtrującego. Stałe cząsteczki pyłu pozostają w filtrze do momentu nasycenia i konieczności przemycia go w celu oczyszczenia. Jeżeli filtr mgłowy wykorzystuje się do zbierania kropel lub aerozoli, oczyszczają one taki filtr w momencie odprowadzania jako ciecz. Filtr mgłowy działa na zasadzie udaru mechanicznego i jego działanie zależy od prędkości. Jako filtry mgłowe często wykorzystuje się również separatory przegrodowe.
--------------	---

Regeneracyjny utleniacz termiczny (RTO)	Szczególny rodzaj utleniacza termicznego (zob. poniżej), w którym dochodzący strumień gazów odlotowych jest ogrzewany przez złożo ceramiczne, przepływając przez nie zanim dotrze do komory spalania. Oczyszczone gorące gazy opuszczają tę komorę, przepływając przez złożo ceramiczne lub kilka złożo ceramicznych (schłodzonych przez dochodzący strumień gazów odlotowych w ramach wcześniejszego cyklu spalania). Następnie w ponownie ogrzany złożo rozpoczyna się nowy cykl spalania poprzez wstępne ogrzanie nowego dochodzącego strumienia gazów odlotowych. Zazwyczaj temperatura spalania wynosi 800-1 000 °C.
Oczyszczanie na mokro	Oczyszczanie lub absorpcja mają na celu usunięcie zanieczyszczeń ze strumienia gazu poprzez kontakt z płynnym rozpuszczalnikiem, którym często jest woda (zob. „Oczyszczanie na mokro”). Technika ta może obejmować reakcję chemiczną (zob. „oczyszczanie na mokro roztworem alkalicznym”). W niektórych przypadkach istnieje możliwość odzyskania związków z rozpuszczalnika.
Selektywna redukcja katalityczna (SCR)	Redukcja NO _x do azotu w złożu katalizatora w reakcji z amoniakiem (zazwyczaj doprowadzonym w postaci roztworu wodnego) w optymalnej temperaturze roboczej wynoszącej 300-450 °C. Można stosować jedną warstwę katalizatora lub większą ich liczbę.
Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)	Redukcja NO _x do azotu w reakcji z amoniakiem lub mocznikiem w wysokiej temperaturze. Zakres temperatury roboczej musi cały czas wynosić 900-1 050 °C.
Techniki mające na celu ograniczenie porywania substancji stałych lub cieczy	Techniki polegające na ograniczaniu przenoszenia kropel lub cząsteczek w strumieniach gazowych (np. z procesów chemicznych, chłodnic, kolumn destylacyjnych) za pomocą urządzeń mechanicznych, takich jak komory sedymentacyjne, filtry mgłowe, cyklony i separatory.
utleniacz termiczny	Urządzenie do redukcji emisji, w którym związki palne w strumieniu gazu odlotowego z procesu technologicznego lub innych gazów odlotowych są utleniane przez ogrzanie strumienia powietrzem lub tlenem do temperatury przekraczającej jego temperaturę samozapłonu w komorze spalania oraz przez utrzymanie wysokiej temperatury strumienia przez okres konieczny do jego całkowitego spalania do dwutlenku węgla i wody.
Redukcja termiczna	Redukcja NO _x w podwyższonej temperaturze w obecności reduktora gazowego w dodatkowej komorze spalania, w której zachodzi proces utleniania, lecz w warunkach niskiej zawartości tlenu/niedoboru tlenu. W odróżnieniu od selektywnej niekatalitycznej redukcji nie dodaje się amoniaku ani mocznika.
Dwustopniowy filtr przeciwpyłowy	Urządzenie do filtrowania na metalowej siatce. Na pierwszym etapie filtracji gromadzą się osady filtracyjne (np. placek filtracyjny) a rzeczywista filtracja zachodzi na etapie drugim. W zależności od spadku ciśnienia na całej powierzchni filtra system przechodzi z jednego etapu do drugiego. Z systemem zintegrowany jest mechanizm usuwania zatrzymanego pyłu.
Oczyszczanie na mokro	Zob. „Oczyszczanie na mokro” powyżej. Oczyszczanie na mokro, w przypadku którego zastosowanym rozpuszczalnikiem jest woda lub roztwór wodny, np. oczyszczanie na mokro roztworem alkalicznym w celu redukcji emisji HCl. Zob. również „Odpylanie na mokro”.
Odpylanie na mokro	Zob. „Oczyszczanie na mokro” powyżej. Odpylanie na mokro wiąże się z separacją pyłu przez intensywne mieszanie gazu dochodzącego z wodą, zwykle w połączeniu z usuwaniem cząsteczek gruboziarnistych przez zastosowanie siły odśrodkowej. Aby to osiągnąć, gaz jest uwalniany po stycznej. Usunięty pył jest zbierany na dnie płuczki do pyłów.

13.12.2 Techniki oczyszczania ścieków

Wszystkie poniższe techniki można również stosować do oczyszczania strumieni wody w celu ponownego wykorzystania/recyklingu wody. Większość z nich jest również wykorzystywana do odzyskiwania związków organicznych ze strumieni wody procesowej.

Technika	Opis
Adsorpcja	Metoda wyizolowania polegająca na retencji związków (tj. zanieczyszczenia) obecnych w cieczy (tj. ściekach) na powierzchni substancji stałej (zwykle węgla aktywnego).
Utlenianie chemiczne	Utlenianie związków organicznych z zastosowaniem ozonu lub nadtlenu wodoru, z możliwością zastosowania katalizatorów lub promieniowania UV, w celu konwersji tych związków w związki w mniejszym stopniu szkodliwe i w większym stopniu ulegające biodegradacji.
Koagulacja i flokulacja	Koagulacja i flokulacja są wykorzystywane do oddzielenia zawiesin ze ścieków i są często realizowane jako kolejne etapy. Koagulacja jest przeprowadzana poprzez dodanie koagulantów o ładunkach przeciwnych od zawiesin. Flokulacja jest dokonywana przez dodawanie polimerów, tak aby kolizje mikrokłaczek powodowały ich łączenie się w większe kłaczki.
Destylacja	Destylacja to technika stosowana w celu wyizolowania związków posiadających różne temperatury wrzenia w drodze parowania i kondensacji par. Destylacja ścieków polega na usuwaniu zanieczyszczeń o niskiej temperaturze wrzenia ze ścieków poprzez ich przekształcenie ich w fazę parową. Destylacja jest przeprowadzana w kolumnach, wyposażonych w półki lub wypełnienie, oraz chłodnicy.
Ekstrakcja	Rozpuszczone zanieczyszczenia podlegają przemianie z fazy ścieków do rozpuszczalnika organicznego, np. w kolumnach przeciwprądowych lub w systemach mieszalników/osadników. Po rozdzieleniu faz rozpuszczalnik zostaje oczyszczony, np. w drodze destylacji i ponownie przekazany do ekstrakcji. Ekstrakt zawierający zanieczyszczenia zostaje unieszkodliwiony lub ponownie poddany procesowi. Straty rozpuszczalnika w ściekach podlegają kontroli na dalszym etapie w drodze odpowiedniej dalszej obróbki (np. odpędzania).
Odparowanie	Stosowanie destylacji (zob. powyżej) w celu uzyskania skoncentrowanych roztworów wodnych substancji o wysokiej temperaturze wrzenia do dalszego wykorzystania, przetworzenia lub unieszkodliwienia (np. spalając ścieki) poprzez przekształcenie wody w fazę parową. Zazwyczaj odparowanie zachodzi w wieloetapowych jednostkach przy zwiększaniu próżni w celu ograniczenia zapotrzebowania na energię. Następuje kondensacja pary wodnej do ponownego wykorzystania lub zrzutu w postaci ścieków.
Filtracja	Oddzielenie substancji stałych od ścieków za pomocą porowatego medium. Filtracja obejmuje różnego rodzaju techniki, np. filtrowanie przez piasek, mikrofiltrację i ultrafiltrację.
Flotacja	Proces oddzielenia cząstek stałych lub płynnych od fazy ścieków polegający na przyłączaniu do drobnych pęcherzyków gazu, zwykle powietrza. Pływające cząstki gromadzą się na powierzchni wody i są zbierane przez zgarniacze.
Hydroliza	Reakcja chemiczna, w której związki organiczne lub nieorganiczne reagują z wodą, zazwyczaj w celu przemiany związków nieulegających biodegradacji w związki ulegające biodegradacji lub związków toksycznych w związki nietoksyczne. Aby umożliwić lub usprawnić przebieg reakcji, hydrolizę przeprowadza się w podwyższonej temperaturze i w miarę możliwości przy podwyższonym ciśnieniu (termoliza) lub z dodatkiem silnych zasad lub kwasów, lub z zastosowaniem katalizatora.
Strącanie	Przekształcenie rozpuszczonych zanieczyszczeń (np. jonów metali) w nierozpuszczalne związki w drodze reakcji z dodanymi środkami strącającymi. Powstałe osady stałe są następnie rozdzielane poprzez sedymentację, flotację lub filtrację.
Sedymentacja	Oddzielenie cząstek zawieszonych i materiałów zawieszonych przez osadzanie grawitacyjne.
Odpędzanie/stripping	Substancje lotne zostają usunięte z fazy wodnej za pomocą fazy gazowej (np. pary wodnej, azotu lub powietrza) przepuszczanej przez ciecz, a następnie zostają odzyskane (np. metodą kondensacji) do dalszego wykorzystania lub

	unieszkodliwienia. Skuteczność usuwania można zwiększyć przez podwyższenie temperatury lub obniżenie ciśnienia.
Spalanie ścieków	Utlenianie zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych za pomocą powietrza i jednoczesne odparowanie wody przy normalnym ciśnieniu i w temperaturze 730-1 200 °C. Spalanie ścieków zazwyczaj jest samopodtrzymujące się w przypadku ChZT przekraczającego 50 g/l. W przypadku małych ładunków organicznych konieczne jest zastosowanie paliwa wspomagającego/pomocniczego.

13.12.3 Techniki ograniczania emisji do powietrza pochodzących ze spalania

Technika	Opis
Wybór paliwa (pomocniczego)	Stosowanie paliwa (w tym paliwa pomocniczego) o niskiej zawartości związków potencjalnie wytwarzających zanieczyszczenia (np. niższa zawartość siarki, popiołu, azotu, rtęci, fluoru lub chloru w paliwie).
Palnik o niskiej emisji NO _x i palnik o ultraniskiej emisji NO _x	Technika opiera się na zasadach polegających na ograniczaniu szczytowych temperatur płomienia, opóźnianiu i zarazem uzupełnianiu spalania oraz zwiększaniu przepływu ciepła (zwiększona zdolność emisyjna płomienia). Technika ta może wiązać się ze zmienioną konstrukcją komory spalania pieca. Konstrukcja palników o ultraniskiej emisji NO _x obejmuje stopniowanie powietrza/paliwa i recyrkulację spalin.

14. UWAGI KOŃCOWE I ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYSZŁYCH PRAC

Czas przeprowadzenia przeglądu

Kluczowe etapy procesu przeglądu zostały podsumowane w poniższej tabeli:

Tabela 14.1: Najważniejsze etapy przeglądu dokumentu BREF dotyczącego produkcji wielkotonażowych organicznych substancji chemicznych

Kluczowy kamień milowy	Data
Ponowna aktywacja TWG	12 lutego 2009 r.
Zaproszenie do składania sugestii	27 stycznia 2010 r.
Spotkanie inauguracyjne	13 do 16 grudnia 2010 r.
Sporządzanie kwestionariuszy	2011 do 2013 r.
Gromadzenie informacji (12 procesów ilustracyjnych)	Od września 2012 r. do września 2013 r.
Projekt 1 zmienionego dokumentu BREF LVOC	30 kwietnia 2014 r.
Koniec okresu na zgłaszanie uwag do projektu 1 (4073 otrzymane uwagi)	04 lipca 2011
Zakończenie ukierunkowanego gromadzenia dodatkowych danych	04 lipca 2011
Ostateczne spotkanie TWG	25 do 29 kwietnia 2016 r.

Podczas procesu przeglądu BREF w czterech państwach członkowskich (Belgia, Niemcy, Niderlandy i Hiszpania) skontrolowano łącznie 10 zakładów wytwarzających VOGB, większość z nich podczas oceny uwag do projektu 1 (D1).

Źródła informacji i luk informacyjnych

Głównymi źródłami informacji dla procesu przeglądu były:

- literatura naukowa i techniczna (encyklopedie takie jak Ullmann's czy Kirk-Othmer; wiele innych publikacji dotyczących konkretnych procesów i szczegółów);
- opisy procesów i badania dotyczące emisji z przemysłu (CEFIC);
- wypełnione kwestionariusze od operatorów zakładów LVOC dla różnych procesów ilustracyjnych;
- dodatkowe dane z państw członkowskich (AT, CZ, IT, NL, PT, SE i UK);
- więcej niż 4 000 uwag do projektu 1;
- informacje zebrane z wizyt na miejscu.

W rezultacie ponad 350 dokumentów zostało zamieszczonych lub cytowanych w systemie BATIS, a około 200 z nich zostało przywołanych w zmienionym dokumencie BREF LVOC.

EIPPCB otrzymało około 200 kwestionariuszy zawierających dane dotyczące poszczególnych zakładów, zazwyczaj bezpośrednio od przemysłu. Udział operatorów zakładów różnił się w zależności od poszczególnych sektorów chemicznych lub procesów ilustracyjnych. W odniesieniu do danych dotyczących emisji i zużycia, dostarczone dane były niejednorodne pod względem jakości i ilości. Gromadzenie danych koncentrowało się głównie na procesach ilustracyjnych. Kwestionariusze dla poszczególnych procesów ilustracyjnych, które były tworzone oddzielnie przez poszczególne grupy sektorowe, nie zawsze były zharmonizowane w odniesieniu do wymaganych danych dotyczących emisji, w zakresie parametrów, jednostek i okresów uśredniania. W przypadku mniejszych źródeł emisji do powietrza, czasami dostępne były jedynie dane szacunkowe lub bardzo niewiele wyników monitorowania.

Ze względu na kwestie poufności nie zgłoszono żadnych danych dotyczących kosztów i prawie żadnych danych dotyczących zużycia surowców i energii, które są istotnymi czynnikami środowiskowymi w sektorze LVOC.

Stopień konsensusu osiągnięty podczas wymiany informacji

Na końcowym posiedzeniu technicznej grupy roboczej w kwietniu 2016 r. osiągnięto wysoki stopień porozumienia w sprawie większości konkluzji dotyczących BAT. Wyrażono jednak 10 odmiennych opinii, z których 5 spełnia warunki określone w sekcji 4.6.2.3.2 decyzji wykonawczej Komisji 2012/119/UE. Podsumowano je w Tabeli 14.2.

Tabela 14.2: Zdania odrębne

Odniesienie w konkluzjach	Temat	TWG Członek	Odrębne zdanie
Tabela 13.14	BAT-AEL dla emisji do powietrza NO _x i NH ₃ z pieca do krakowania niższych olefin	DE, SE	Zmniejszenie górnej granicy zakresu BAT-AEL dla emisji NO _x do 180 mg/Nm ³ (jako średnia dzienna lub średnia w okresie pobierania próbek).
Tabela 13.14	BAT-AEL dla emisji do powietrza NO _x i NH ₃ z pieca do krakowania niższych olefin	EEB	Zmniejszenie dolnej granicy zakresu BAT-AEL dla emisji NO _x do 65 mg/Nm ³ (jako średnia dzienna lub średnia w okresie pobierania próbek).
Tabela 13.1 oraz Tabela 13.10	Ustawić BAT-AEL dla emisji CO z niższych olefin lub pieca do krakowania EDC	BE, DE, SE, EEB	Ustalić BAT-AEL dla emisji CO do powietrza zamiast poziomów orientacyjnych.
Sekcja 13/1	Ogólne: Nie stosować katalizatorów zawierających rtęć	EEB	Dodać BAT, że zastosowanie katalizatorów zawierających rtęć nie stanowi BAT. (1)
Tabela 13,7	TDI/MDI: BAT- AEPL w sprawie ilości ścieków pochodzących z produkcji DNT i TDA	CEFIC	W przypadku instalacji DNT, gdzie BAT 69a nie ma zastosowania, należy zwiększyć górną granicę zakresu BAT-AEPL dla objętości ścieków do 3/t z DNT.
(1) Należy zauważyć, że stosowanie amalgamatu do produkcji metylanu/etylanu sodu/potasu nie jest uważane za stosowanie katalizatorów zawierających rtęć.			

Konsultacja forum i późniejsza formalna procedura przyjęcia konkluzji BAT

Zgodnie z art. 13 ust. 3 dyrektywy Forum wydało opinię na temat projektu dokumentu referencyjnego dotyczącego Najlepszych Dostępnych Technik (BAT) w zakresie Produkcji Wielkotonażowych Chemikaliów Organicznych na posiedzeniu w dniu 5 kwietnia 2017 r:

1. [Forum przyjęło z zadowoleniem](#) projekt dokumentu referencyjnego dotyczącego Najlepszych Dostępnych Technik (BAT) w zakresie Produkcji Wielkotonażowych Chemikaliów Organicznych, przedstawiony przez Komisję.
2. Forum wyraziło uznanie dla dyskusji przeprowadzonych na posiedzeniu w dniu 5 kwietnia 2017 r. i uzgodniło, że zmiany w projekcie dokumentu referencyjnego dotyczącego najlepszych dostępnych technik (BAT) w zakresie produkcji wielkotonażowych chemikaliów organicznych, zaproponowane w [Załączniku A](#), powinny zostać włączone do dokumentu końcowego.
3. Forum potwierdziło uwagi zawarte w [Załączniku B](#) jako reprezentujące poglądy niektórych członków Forum, co do których nie osiągnięto w ramach Forum porozumienia w sprawie ich włączenia do dokumentu końcowego.

Następnie, przygotowując projekt decyzji wykonawczej Komisji ustanawiającej najlepsze dostępne techniki (BAT) w zakresie produkcji wielkotonażowych chemikaliów organicznych, Komisja uwzględniła opinię forum ustanowionego na mocy art. 13 dyrektywy IED. Artykuł 75 dyrektywy IED

Na posiedzeniu w dniu 28 czerwca 2017 r. Komitet wydał [pozytywną opinię na temat tego projektu Decyzja wykonawcza Komisji](#).

Następnie [Decyzja wykonawcza Komisji \(UE\) 2017/2017](#) ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w zakresie produkcji wielkotonażowych chemikaliów organicznych została przyjęta w dniu 21 listopada 2017 r. i opublikowana w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej (Dz.U. L 323 z 7.12.2017, str. 1).

Zalecenia dotyczące przyszłej pracy

Wymiana informacji ujawniła szereg kwestii, które należy uwzględnić podczas następnego przeglądu BREF LVOC. Ogólne zalecenia obejmują:

- rozważenie technik mających na celu zmniejszenie zużycia materiałów i energii lub ograniczenie emisji na najbardziej ogólnym poziomie, tj. w stosownych przypadkach dla całego sektora LVOC;
- ocena możliwości zdefiniowania BAT i uzyskania BAT-AEPL dla operacji jednostkowych i procesów jednostkowych, a nie dla procesów ilustracyjnych;
- skoncentrowanie gromadzenia danych na kwestiach, które - w oparciu o ocenę - są istotne i nie są uznawane za wystarczająco objęte bardziej ogólnymi dokumentami BREF (takimi jak CWW, WGC, ENE).

Bardziej szczegółowe zalecenia obejmują:

- zebrać informacje na temat likwidacji elektrowni LVOC;
- związane z piecami/ogrzewaczami technologicznymi:
 - zebranie większej ilości informacji na temat możliwości zastosowania rozcieńczalników obojętnych do jednostek do krakingu EDC;
 - zebranie większej ilości informacji na temat korelacji między emisją NO_x a zawartością H₂ w paliwie;
 - zebranie większej ilości informacji na temat stosowania SCR w przypadku jednostek do krakingu niższych olefin i osiągniętych poziomach emisji;
 - zebranie większej ilości informacji na temat zintegrowanego zarządzania emisjami dla jednostek do krakingu niższych olefin;
- związane z produkcją niższych olefin:
 - zebrać informacje na temat działania suchych cyklonów podczas odkoksowania, również w celu umożliwienia porównania z scrubbingiem na mokro;
 - gromadzenie większej ilości lepszych danych na temat emisji pyłów z procesu odkoksowania jednostek do krakingu niższych olefin, ponieważ ze względu na brak wystarczających danych jakościowych i ilościowych nie ustalono BAT-AEPL dla emisji pyłów z jednostek do krakingu niższych olefin podczas procesu odkoksowania; w niektórych państwach członkowskich UE stosuje się metody obliczeniowe w celu monitorowania emisji pyłów z procesu odkoksowania jednostek do krakingu niższych olefin;
- związane z produkcją TDI/MDI:
 - zebrać informacje o stężeniu tlenu w gazach odlotowych;
 - zebrać informacje na temat zrzutów TOC i wielkości ścieków z zakładów DNT;
- związane z produkcją EO/EG:
 - zebrać informacje na temat poziomu emisji Całkowite LZO do powietrza, w szczególności w przypadku stosowania utleniaczy termicznych;
- związane z produkcją formaldehydu:
 - zebrać informacje na temat wydajności i stężenia tlenu w przypadku zastosowania utleniaczy termicznych lub katalitycznych;
- związane z produkcją fenolu:

- zebrać informacje na temat działania utleniaczy katalitycznych;
- związane z produkcją etylobenzenu i styrenu:
 - zebrać informacje na temat emisji do powietrza i wody;
- związane z produkcją Chlorek etylenu/chlorek winylu:
 - zebrać informacje na temat stężenia tlenu i Całkowite LZO/NMVOC w gazach odlotowych;
 - zebrać informacje na temat emisji pyłów z procesu odkoksowania jednostek do krakingu Chlorek etylenu/chlorek winylu oraz na temat wydajności wszystkich technik odkoksowania stosowanych w jednostce do krakingu Chlorek etylenu/chlorek winylu, ponieważ ze względu na brak danych nie ustalono BAT-AEPL dla emisji pyłów z jednostek do krakingu Chlorek etylenu/chlorek winylu podczas odkoksowania.

Przedstawiono następujące zalecenia dotyczące opracowania dokumentu BREF w sprawie wspólnego systemu oczyszczania gazów odlotowych w sektorze chemicznym (Common Waste Gas Treatment in the Chemical Sector - WGC):

- wykorzystanie informacji na temat emisji NO_x wynikających ze stosowania utleniaczy termicznych, które zostały zebrane do celów przeglądu dokumentu BREF dotyczącego emisji lotnych związków organicznych (LVOC);
- rozważenie uwzględnienia emisji ze składowania charakterystycznych dla LVOC i innych sektorów chemicznych w dokumencie BREF dotyczącym wspólnego postępowania z gazami odlotowymi w sektorze chemicznym (WGC).

Sugerowane tematy dotyczące przyszłych prac badawczo-rozwojowych

Komisja uruchamia i wspiera, poprzez swoje programy badań i rozwoju technologicznego, serię projektów dotyczących czystych technologii, opracowywanych technologii oczyszczania ścieków i recyklingu oraz strategii zarządzania. Potencjalnie projekty te mogą stanowić przydatny wkład w przyszłe przeglądy BREF. Czytelnicy proszeni są zatem o informowanie Europejskiego Biura IPPC o wszelkich wynikach badań, które są istotne dla zakresu tego dokumentu (patrz także: dział piąty wstępu do niniejszego dokumentu).

GLOSARIUSZ

Ten glosariusz ma ułatwić zrozumienie informacji zawartych w tym dokumencie. Definicje terminów w tym glosariuszu nie są definicjami prawnymi (nawet jeśli niektóre z nich mogą być zbieżne z definicjami podanymi w prawodawstwie europejskim), mają one pomóc czytelnikowi zrozumieć kluczowe terminy w kontekście ich wykorzystania w konkretnym sektorze objętym przez niniejszy dokument.

Glosariusz ten jest podzielony na następujące działy:

- I. Kody krajów ISO
- II. Jednostki monetarne
- III. Prefiksy jednostkowe, separatory liczb i notacje
- IV. Jednostki i miary
- V. Pierwiastki chemiczne
- VI. Powszechnie stosowane w tym dokumencie wzory chemiczne
- VII. Akronimy

I. Kody krajów ISO

Kod ISO	Państwo członkowskie (1)
<i>Państwa członkowskie (*)</i>	
AT	Austria
BE	Belgia
CZ	Czechy
DE	Niemcy
DK	Dania
ES	Hiszpania
FI	Finlandia
FR	Francja
HU	Węgry
IE	Irlandia
IT	Włochy
NL	Holandia
PL	Polska
PT	Portugalia
RO	Rumunia
SE	Szwecja
SK	Słowacja
Wielka Brytania	Wielka Brytania
<i>Państwa niebędące członkami</i>	
NIE	Norwegia
USA	Stany Zjednoczone
⁽¹⁾ Kolejność protokołów państw członkowskich opiera się na kolejności alfabetycznej ich nazw geograficznych w oryginalnym języku (językach).	

II Jednostki monetarne

Kod (1)	Kraj/terytorium	Waluta
<i>Waluty państw członkowskich</i>		
EUR	Strefa euro (2)	euro (pl. euro)
GBP	Wielka Brytania	funt szterling (inv.)
<i>Inne waluty</i>		
USD	Stany Zjednoczone	dolar amerykański
(1) Kody ISO 4217.		
(2) Obejmuje Austrię, Belgię, Cypr, Estonię, Finlandię, Francję, Niemcy, Grecję, Irlandię, Włochy, Łotwę, Litwę, Luksemburg, Malte, Holandię, Portugalię, Słowację, Słowenię i Hiszpanię.		

III. Prefiksy jednostkowe, separatory liczb i notacje

Liczby w tym dokumencie są zapisywane za pomocą znaku „.” jako separatora dziesiętnego i spacji jako separatora tysięcy.

Symbol ~ (około; w przybliżeniu) jest zapisem używanym do określenia przybliżenia. Poniższa tabela zawiera często używane prefiksy:

Symbol	Prefiks	10^n	Słowo	Liczba dziesiętna
G	giga	10^9	miliard	1 000 000 000
M	mega	10^6	milion	1 000 000
k	kilo	10^3	tysiąc	1 000
h	hekto	10^2	sto	100
da	deka	10^1	dziesięć	10
-----	-----	1	jeden	1
d	deci	10^{-1}	dziesiąta	0,1
c	centy	10^{-2}	setna	0,01
m	mili	10^{-3}	tysięczna	0,001
μ	mikro	10^{-6}	milionowa	0,000 001
n	nano	10^{-9}	miliardowa	0,000 000 001

IV Jednostki i miary

Symbol jednostki	Nazwa jednostki	Nazwa miary (symbol miary)	Przeliczenie i komentarz
atm	normalna atmosfera	Ciśnienie (P)	1 atm = 101 325 N/m ²
bar	bar	Ciśnienie (P)	1,013 bar = 100 kPa = 1 atm
barg	bar ciśnienia pomiarowego	Ciśnienie w stosunku do aktualnego ciśnienia	
°C	stopień Celsjusza, stopnie	Temperatura (T)	
cm	centymetr	Długość	
d	dzień	Czas	
db(A) lub dbA	Decybele (a-ważone)	Ciśnienie akustyczne	
g	gram	Waga	
h	godziny	Czas	
ha	hektar	Powierzchnia	1 ha = 104 m ²
J	dżul	Energia	
K	kelwin	Temperatura (T)	0°C = 273,15 K
kcal	kilokaloria	Energia	1 kcal = 4,19 kj
kg	kilogram	Waga	1 kg = 1 000 g
kJ	kilodżul	Energia	1 kj = 0,24 kcal
kPa	kilopaskal	Ciśnienie	
kPag	kilopaskal ciśnienia	Ciśnienie w stosunku do aktualnego ciśnienia	
kWh	kilowatogodzina	Energia	1 kWh = 3 600 kJ
l	litr	Objętość	
m	metr	Długość	
m ²	metr kwadratowy	Powierzchnia	
m ³	metr sześcienny	Objętość	
mbar	milibar	Ciśnienie	
mg	miligram	Waga	1 mg = 10 ⁻³ g
min	minuta	Czas	
MJ	megadżul	Energia	1 MJ = 1 000 KJ
mm	milimetr	Długość	1 mm = 10 ⁻³ m
MWh	megawatogodzina	Energia	
Nm ³	normalny metr sześcienny	Objętość	przy 101,325 kPa, 273,15 K
Pa	paskal	Ciśnienie	1 Pa = 1 N/m ²
ppm	części na milion	Skład mieszanin	1 ppm = 10 ⁻⁶
/ ppmv	Części na miliard objętościowo	Skład mieszanin	
psi	funty na cal kwadratowy	Ciśnienie	1 psi = 6 894,76 Pa
psig	funty na centymetr kwadratowy ciśnienie	Ciśnienie w stosunku do aktualnego ciśnienia	
s	sekunda	Czas	
t	tona metryczna	Waga	1 t = 1 000 kg lub 10 ⁶ g
t/r	tony na rok	Przepływ masy Zużycie materiałów	
TEQ lub I-TEQ	międzynarodowe odpowiedniki toksyczności (dioksyny i furany)	Toksyczność	
vol- % % obj.	procent objętościowy	Skład mieszanin	
W	watt	Moc	1 W = 1 J/s
Wh	watogodzina	Energia	1 wh = 3 600 J
% wag. % wag./wag.	procent wagowy	Skład mieszanin	
>80 lat	rok	Czas	

V. Pierwiastki chemiczne

Symbol	Nazwa
Al	Aluminium
bi	Bizmut
Ca	Wapń
Cl	Chlor
Cu	Miedź
F	Fluor
Fe	Żelazo
I	Jod
K	Potas
N	Azot
Na	Sód
Mg	Magnez
Mn	Mangan
Mo	Molibden
P	Fosfor
S	Siarka
Sb	Antymon
Se	Selen
Sn	Cyna
Te	Tellur
Ti	Tytan
V	Wanad
Zn	Cynk

VI Wzory chemiczne powszechnie stosowane w niniejszym dokumencie

Wzór chemiczny	Nazwa
AlCl_3	Chlorek (tri)glinu
CH_4	Metan
Ca(OH)_2	Wodorotlenek wapnia
CO_2	Dwutlenek węgla
CO	Tlenek węgla
H_2SO_4	Kwas siarkowy
H_2S	Siarkowodór
HCl	Chlorek wodoru
HNO_3	Kwas cytrynowy
H_3PO_4	Kwas fosforowy
K_2O	Tlenek potasu
KOH	Wodorotlenek potasu
MoO_5	Tlenek molibdenu
NaOH	Wodorotlenek sodu Nazywany również sodą kaustyczną
NaCl	Chlorek sodu
N_2	Gaz azotowy
N_2O	Podtlenek azotu
NH_3	Amoniak
NH_4	Amon
$\text{NH}_3\cdot\text{N}$	Amoniak (wyrażony jako N)
$\text{NH}_4\cdot\text{N}$	Amon (wyrażony jako N)
$\text{NO}_2\cdot\text{N}$	Azotyn (wyrażony jako N)
NO_3^-	Azotan
$\text{NO}_3\cdot\text{N}$	Azotan (wyrażony jako N)
NO_x	Suma tlenku azotu (NO) i dwutlenku azotu (NO_2) wyrażona jako NO_2
O_2	Tlenowy gaz
PCDD - PCFF	Polichlorowane dibenzodioksyny - Polichlorowane dibenzofurany
SF_6	Heksafluorek siarki
SO_x	Suma dwutlenku siarki (SO_2) i tritlenku siarki (SO_3), wyrażona jako SO_2
V_2O_5	Tlenek wanadu(V)

VII Akronimy

Lista akronimów powszechnie używanych w tym dokumencie.

Akronimy	Definicja
ABS	Styren akrylonitrylowo-butadienowy
ACP	Acetofenon
AMS	Alfa-metylostyren
AO	Utlenianie alkiloantrachinonu
AOP	Zaawansowany proces utleniania
AOX	Adsorbowalne organicznie związane chlorowce
AQ	Alkylantrachinon
ASTM	
BAT	Najlepsze dostępne techniki, zgodnie z definicją w art. 3 ust. 10 dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych
BAT-AEL	Poziomy emisji związane z BAT (określone w art. 3 ust. 13 dyrektywy IED)
BOD	Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen
BREF	Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (zgodnie z definicją zawartą w art. 3 ust. 11 dyrektywy IED)
BTX	Termin zbiorczy dla mieszanin aromatycznych benzenu, toluenu i ksyleny
CEFIC	Europejska Rada Przemysłu Chemicznego (Organ ds. Handlu)
CEN	Europejski Komitet Normalizacyjny (Comité Européen de Normalisation)
CHP	Wodorotlenek kumenu
COD	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen
CPI	Ryflowane płyty zbiorcze
o-DCB	Ortodichlorobenzen
DC	Bezpośrednie chlorowanie
DCS	System sterowania rozproszonego
DEA	Dietanoloamina (2,2'-iminodietanol)
DEG	Glikol dietylenowy
DIN	Deutsches Institut für Normung (Niemiecka Krajowa Organizacja Normalizacyjna)
DMC	Węglan dimetylu
DMDS	Disiarczek dimetylu
DNT	Dinitrotoluen
DPC	Węglan difenyli
EA	Etanoloamina (-y)
EB	Etylobenzen
EBD	Odwodornienie etylobenzenu
EBHP	Wodorotlenek etylobenzenu
EC	Komisja Europejska
EDC	Dichlorek etylenu
EIPPCB	Europejskie Biuro Zintegrowanego Zapobiegania i Kontroli Zanieczyszczeń (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau)
EN	Europejska norma normalizująca lub europejska norma normalizująca przyjęta przez CEN
EG	Glikol etylenowy
ELV	Dopuszczalna wartość emisji
EMAS	Europejski system eko-zarządzania i audytu (rozporządzenie Rady (WE) nr 1221/2009)
EMS	Systemy zarządzania środowiskowego
EO	Tlenek etylenu
E-PRTR	Europejski Rejestr Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (European Pollutant Release and Transfer Register)
ETBE	Eter etylo-tert-butylowy
UE	Unia Europejska
FA	Formaldehyd
FCC	Płynny kraking katalityczny
FID	Detektor płomieniowo-jonizacyjny
GC	Chromatografia gazowa
HAD	Hydrodealkilacja
HPU	Urządzenie do oczyszczania wodoru
HTC	Wysokotemperaturowe chlorowanie
IED	Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola (wersja przekształcona))

Akronimy	Definicja
IPA	Alkohol izopropylowy
IPPC	Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola
Dyrektywa IPPC	Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/1/WE z dnia 15 stycznia 2008 r. dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli (dyrektywa IPPC), zastąpiona dyrektywą 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (dyrektywa IED)
ISO	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna Również międzynarodowa norma przyjęta przez tę organizację
LDAR	Wykrywanie i naprawa wycieków
LO	Niższe olefiny
LPG	Gaz płynny
LTC	Niskotemperaturowe chlorowanie
α -MBA	α -metylobenzylowy alkohol
MCB	Monochlorobenzen
MDA	Diamina metylenodifenyłu
MDI	Diizocyjanian metylenodifenyłu
MEA	Monoetanolamina (2-aminoetanol)
MEG	Glikol monoetylenowy
MHP	Wodorotlenek metylu
MIBK	Keton metylo-izobutyloowy
MTBE	Eter metylo-tert-butylowy.
NAFTA	Północnoamerykańska Strefa Wolnego Handlu
NG	Gaz ziemny
NIOSH	Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy (agencja federalna USA)
NM VOC	Niemetanowe lotne związki organiczne (NM VOC)
OC	Oksychlorowanie
OTNOC	Inne niż normalne warunki eksploatacji
PAH	Wielopierścieniowy węglowodór aromatyczny
PCB	Polichlorowane bifenyle
PEA	Poli-etanolamina(-y)
PEB	Polietylenobenzeny
PMDI	Polimeryczny MDI
PM PPI	Polimeryczny izocyjanian polifenyłu
PO	Tlenek propylenu
PRU	Jednostka odzysku fenolu
PSA	Absorber zmiennociśnieniowy
SCR	Selektywna redukcja katalityczna
SM	Monomer styrenu
SMPO	koprodukcja monomeru styrenu i tlenku propylenu
SNCR	Selektywna redukcja niekatalityczna
SRU	Jednostka odzysku siarki
SSH	Przegrzewacz parowy
TDA	Toluenodiamina
TDI	Diizocyjanian toluenu
TDP	Dysproporcjonowanie toluenu
TEA	Trietanolamina (2,2',2''-nitrilotrietanol)
TEG	Glikol trietylenowy
TSS	Zawiesiny ogółem
TWG	Techniczna grupa robocza. Grupa ekspertów złożona z przedstawicieli państw członkowskich, zainteresowanych branż, organizacji pozarządowych promujących ochronę środowiska oraz Komisji ds.o pracowania i przeglądu BREF
VCM	Monomer chlorku winylu
VDI	Stowarzyszenie inżynierów niemieckich (Verein Deutscher Ingenieure)
VOC	Lotny związek organiczny (VOC)
WS	Roztwór roboczy

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chematur, Hydrogen peroxide, Technical brochure, <http://chematur.se/downloads/> , 2008.
- [2] Goor i wsp., 'Hydrogen peroxide ', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007.
- [3] Fierro i wsp., 'Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the anthraquinone process', *Angew. Chem. Int. Ed.*, Tom. 45, 2006, str. 6962–6984.
- [4] patent EP 1051352 B1, Process for the manufacturing of hydrogen peroxide , 2003.
- [5] Weber i wsp., 'Chapter 2: Phenols', *Pilato L.: Phenolic Resins: A Century of Progress*, 2010.
- [6] Liptáková i wsp., 'Preparation of phenol from benzene by one-step reaction', *Applied Catalysis A: General*, Tom. 263, 2004, str. 33–38.
- [7] Lemke i wsp., 'Selective hydroxylation of benzene to phenol over supported vanadium oxide catalysts', *Applied Catalysis A: General*, Tom. 243, 2002, pp. 41-51.
- [8] Weber et al, 'Phenol', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005.
- [9] Schmidt, 'Industrial catalytic processes—phenol production', *Applied Catalysis A: General*, Tom. 2005, No 280, 2005, pp. 89-103.
- [10] Zakoshansky, 'Phenol Process Celebrates Its 60th Anniversary: The Role of Chemical Principles in Technological Breakthroughs', *Russian Journal of General Chemistry*, Tom. 79, No 10, 2009, pp. 2244-2266.
- [11] Zakoshansky, 'The Cumene Process for Phenol–Acetone Production', *Petroleum Chemistry*, Tom. 47, No 4, 2007, pp. 273-284.
- [12] US EPA, *Locating and estimating air emissions from sources of benzene*, United States Environmental Protection Agency, EPA-454/R-98-011, June, 1998.
- [13] Eni-polimeri, *Phenol and acetone. Proprietary process technology*, Polimeri Europa SpA, Technical brochure, 2009.
- [14] IPP, *Phenol Acetone Plant*, International Process Plants, Technical brochure, 2009.
- [15] ECVM, *Environmental report 2000*, The European Council of Vinyl Manufacturers, Technical report, 2000.
- [16] Uhde.ThyssenKrupp, *Vinyl chloride and polyvinyl chloride*, Uhde ThyssenKrupp, Technical brochure, 2011.
- [17] Rossberg, 'Chlorinated Hydrocarbons, ', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006.
- [18] Cowfer i wsp., 'Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: vinyl chloride', , 2006.
- [19] OSPAR, *Ospar decision 98/4: EDL on VCM and EDC*, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, 1998.
- [20] Frauenkron i wsp., 'Ethanolamines and Propanolamines', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [21] CEFIC, *Ethanolamines CEFIC BAT Reference Document*, CEFIC Ethanolamines Sector group, Input for illustrative chapter, 2011.
- [22] Zahedi i wsp., 'Simulation and Optimization of ethanolamine production plant.', *Korean J. Chemical Engineering*, Tom. 26, No 6, 2009, pp. 1504-1511.
- [23] Tsuneki, 'Development of Diethanolamine Selective Production Process using shape-selective zeolite catalyst', *Catal Surv Asia*, Tom. 14, 2010, pp. 116-123.
- [24] Fässler i wsp., 'Cost-Efficient Production of Ethanolamines', *Sulzer Technical Review*, Tom. 3, No 2008, 2008.
- [25] Ruehl i wsp., Design of a system of Ethanolamine reactors, <http://www.owl.net.rice.edu/~ceng403/etham97.html> , 2010.
- [26] Cheremisinoff, 'Handbook of Air Pollution Prevention and Control', *Butterworth Heinemann*, Tom. 978-0-7506-7499-7, 2002, pp. 86-111.

- [27] Step, 'High-temperature method for coke burn-out in tubular pyrolysis furnaces', *Chemistry and Technology of Fuels and Oils (translated from Khimiy i Tekhnologiya Topliv i Masel)*, Tom. 2, No 6, 1966, pp. 417-418 .
- [28] Ren i wsp., 'Steam Cracking and Methane to Olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs', *Energy*, Tom. 33, 2008, pp. 817-833.
- [29] Gelbein, *Production of TDI from toluene diamine and dimethyl carbonate*, PEP Review 2006-14, December, 2006.
- [30] US EPA, *Locating and estimating air emissions from sources of chlorobenzenes*, 1994.
- [31] Six i wsp., 'Isocyanates, Organic', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [32] WorldBank-IFC, *Environmental, Health and Safety Guidelines for Large Volume Petroleum-based Organic Chemicals Manufacturing*, IFC-International Finance Corporation, 2007.
- [33] Bayer, Press release Hg free catalyst , 2012.
- [34] Vetter, *A safer route to MDI: An assessment of a phosgene free manufacturing process*, University of Groningen, Report Beta 2010-5, 2010.
- [35] Centi i wsp., *Sustainable Industrial Chemistry: Principles, Tools and Industrial Examples*, Wiley-VCH, October, 2009.
- [36] FMC-foret, COD to BOD (Technical bulletin) , 2009.
- [37] FMC-foret, Oxidación en el medio (Technical bulletin) , 2009.
- [38] PT, *MDI permit Estarreja (PT)*, Portuguese Environmental Agency, 2012.
- [39] Edens i wsp., 'Alkanolamines from olefin oxides and ammonia', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2009.
- [40] US EPA, *Locating and estimating air emissions from sources of EO*, 1986.
- [41] CEFIC, *Ethylene oxide/Ethylene Glycols LVOC Bref: Chapter 9*, CEFIC input to the illustrative chapter, 2010.
- [42] Reuss i wsp., 'Formaldehyde', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [43] Trent, 'Propylene Oxide', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2001.
- [44] Kahlich i wsp., 'Propylene Oxide', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.
- [45] patent US 20040031763 A1 , Peroxide impurities removal , 2004.
- [46] patent US 4066706 A , Preparation of ethylbenzene hydroperoxide , 1978.
- [47] Gallego i wsp., 'The use of wet oxidation and Powder Activated Carbon Treatment for Propylene Oxide/Styrene Monomer industrial waste water', *Presented at: CHISA 2002, Praha, The Czech Republic, August 25-29.*, 2002.
- [48] patent US 3988353 A, Preferential removal of metallic catalyst from epoxidation effluent , 1976.
- [49] Foret-Deisa, Wet oxidation with hydrogen peroxide : A novel and effective way to highly increase biodegradability and reduce COD of waste water effluents , 2006.
- [50] Meissner, Nitroaromatics - DNT, <http://www.josefmeissner.com/en/processes-products/nitroaromatics> , 2014.
- [51] Welch i wsp., 'Ethylbenzene', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [52] Nijhuis i wsp., 'The Production of Propene Oxide Catalytic Processes and Recent Developments', *Ind. Eng. Chem. Res.*, Tom. 45, 2006, pp. 3447-3459.
- [53] DÜZENLİ, *Development of sol-gel catalyst by use of fast combinatorial synthesis and high throughput testing techniques for catalytic oxidation of propylene to propylene oxide*, PhD Thesis, 2010.
- [54] Sainz-Pardo, *Incorporación de titanio y molibdeno en materiales meso estructurados para su aplicación en procesos de epoxidación de olefinas*, Tesis doctoral, 2007.
- [55] US EPA, *Locating and estimating air emission from sources of styrene*, US EPA, 1993.
- [56] Vora i wsp., 'Alkylation', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2003.

- [57] Netzer, 'Integrate EB production with olefin plants', *Hydrocarbon Processing*, Tom. MAY, 1999, str. 77–88.
- [58] Aspen, *Production of ethylbenzene from benzene and ethylene by liquid-phase alkylation using zeolite catalysts*, Aspen Model Documentation, SRI Consulting, 1999.
- [59] CBI/UOP, *Ethylbenzene (EBOne) / Styrene monomer*, CBI/UOP, Technical brochure, 2016.
- [60] Chen i wsp., 'Styrene', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2006.
- [61] Woodle, 'Styrene', *Encyclopaedia of chemical processing*, Taylor & Francis, 2006.
- [62] Nexant, PERP Program - Styrene/Ethylbenzene, <http://database.thinking.nexant.com/reports/index.cfm?catID=2>, 2009.
- [63] James i wsp., 'Styrene', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [64] patent US 5461179 A, Regeneration and stabilization of dehydrogenation catalysts, 1995.
- [65] patent US 2010111785 A1, EB/SM splitter heat recovery, 2011.
- [66] patent US 2002015670 A1, Flameless combustor process heater, 2002.
- [67] CEFIC, Cost impression for reducing NOx in Olefins cracking furnaces, 2013.
- [68] Ren i wsp., 'Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes', *Energy*, Tom. 31, 2006, pp. 425-451.
- [69] Mafi i wsp., 'Exergy analysis of multistage cascade low temperature refrigeration systems used in olefin plants', *International journal of refrigeration*, Tom. 32, 2009, str. 279–294.
- [70] Zimmermann i wsp., 'Ethylene', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2009.
- [71] Grub i wsp., 'Butadiene', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.
- [72] MIGA, 'Environmental guidelines for petrochemicals manufacturing', 2000.
- [73] Siemens, *Process analytics in ethylene production plants*, Siemens AG, Technical brochure, www.siemens.com/processanalytics, 2007.
- [74] Ren, 'Energy Efficiency and Innovative Emerging Technologies for Olefin Production', *European Conference on Energy Efficiency in IPPC-Installations, Vienna, Austria, October 21-22, 2004*.
- [75] Shore i wsp., 'Tuning Industrial boilers', 1977.
- [76] Walker i wsp., *Analysis of NOx Reduction Techniques on an Ethylene Cracking Furnace*, Technical report, AM-04-41, 2004.
- [77] Manley, 'Thermodynamically efficient distillation: ethylene recovery', *Latin American Applied Research*, Tom. 28, 1998, pp. 1-6.
- [78] CEFIC, *SteamCrackers (European Ethylene Producers Committee)-presentation*, 2013.
- [79] Kaiser, *BATREF (Lower olefins cracker data analysis)*, Presentation given to EIPPCB by prof. Kaiser at meeting in Seville, October, 2013.
- [80] Lemme, 'Petrochemical Furnaces', *Selas-Linde GmbH, Munich, September 14, 2011*.
- [81] InterEnerStat, 'Harmonisation of Definitions of Energy Products and Flows, Final definitions, Part 2: Products', *InterEnerStat (IEA), Paris, 9 December 2010*, 2010.
- [82] Brayden i wsp., 'Improve Steam Cracking Furnace Productivity and Emissions Control through Filtration and Coalescence', *Presented at the American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Spring National Meeting, Ethylene Producers' Conference (EPC) Orlando, Florida, April 23 – 27*, Tom. GDS138, 2006.
- [83] CEFIC, *Competitiveness of the EU chemical industry, a key sector in the Refining Value Chain*, Second meeting of the EU Refining Forum 27 November 2013, Brussels, CEFIC (José Mosquera, Director Industrial Policy), 2013.
- [84] US DoE, *Energy and Environmental Profile of the U.S. Chemical Industry*, prepared by Energetics Inc. for Office of Industrial Technologies, US Department of Energy, May, 2000.

- [85] Rentz i wsp., *Technical background document for the actualisation and assessment of UN/ECE protocols related to the abatement of the transboundary transport of VOCs from stationary sources*, French-German Institute for Environmental Research (DFIU/IFARE) University of Karlsruhe, Germany Karlsruhe, September, 1999.
- [86] UBA-Austria, *Formaldehyde*, 1999.
- [87] Maxwell, 'Ethanolamines and Secondary Products', *Synthetic Nitrogen Products*, 2004, pp. 317-324.
- [88] Wallace, 'Phenol', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2005.
- [89] COM, *Revised Final draft of the JRC Reference Report on Monitoring of Emissions to Air and Water from IED installations (ROM REF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2017.
- [90] Rebsdatt i wsp., 'Ethylene Oxide', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [91] El Morsy, 'Conceptual Design Approach For Treating High Strength Phenol And Formalin Wastewater', *Seventh International Water Technology Conference IWTC7 Egypt 1-3 April 2003, str. 129-143*, 2003.
- [92] Sikdar i wsp., 'On developing cleaner organic unit processes', *Journal of Cleaner Production*, Tom. 6, No 3-4, 1998, pp. 253-259.
- [93] InfoMil, *Dutch Notes on BAT for the Large Volume Organic Chemical Industry*, Information Centre for Environmental Licensing, The Hague, 2000.
- [94] CEFIC, *Ethylene oxide / ethylene glycols Process BREF: Chapter 4 Candidate BAT*, CEFIC input to the illustrative chapter, 2000.
- [95] Swedish EPA, *Illustrative processes in Sweden*, 2000.
- [96] UNEP, *Minamata Convention on Mercury*, 2013.
- [97] COM, *Proposal for a regulation of the European Parliament and of the Council on mercury, and repealing Regulation (EC) No 1102/2008 (COM(2016) 39 final)*, 2016.
- [98] Centi i wsp., 'Accounting for chemical sustainability; in Cavani F., Centi G., Perathoner S., Trifiró F., *Sustainable Chemistry: Principles, Tools and Industrial Examples*', *Sustainable Chemistry: Principles, Tools and Industrial*, 2009.
- [99] Dreher i wsp., 'Chloroethanes and Chloroethylenes', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.
- [100] Gunardson, *Industrial Gases in Petrochemical processing: Chemical Industries*, CRC Press, 1997.
- [101] Khoo, 'VCM', *ICIS chemical business*, Tom. June 17-23, 2013, str. 35.
- [102] Iwanaga i wsp., 'The development of improved hydrogen chloride oxidation process', *translated from Sumitomo Kagaku (Sumitomo Chemicals Co)*, Tom. 2004-I, 2004.
- [103] Nexant Inc, *Coal to MEG – Changing the Rules of the Game*, Technical report - Prospectus, May, 2011.
- [104] Naqvi, *Coal/based MEG Production by Ube Process*, https://chemical.ihs.com/PEP/Public/Reports/Phase_2013/RW2013-09/, 2013.
- [105] Shell, *Diphenyl Carbonate (DPC)*, Shell Projects & Technology - Technical brochure, 2011.
- [106] Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley & Sons, 2014.
- [107] Chemetics, *Spent Acid from Nitration of Toluene*, http://www.jacobs.com/uploadedFiles/wwwjacobscom/20_Learn_About_Us/25_Products/252_Chemetics/Spent%20Acid%20from%20Nitration%20of%20Toluene.pdf, 2013.
- [108] PLINKE, *NO_x-Absorption*, <http://www.plinke.de/noxabsorption.html?&L=1>, 2012. [109] Wikipedia, *MDI*, https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_diphenyl_diisocyanate, 2016. [110] Dugal, 'Nitrobenzene and Nitrotoluenes', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2005.

- [111] patent WO 2015189235 A1 , Method and apparatus for denoxing waste gases from nitration , 2015.
- [112] Booth , 'Nitro Compounds, Aromatic', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [113] Cartolano, 'Toluenediamine', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2005.
- [114] Shell, Shell Showcases Emerging Technologies, Chemical Processing, <http://www.chemicalprocessing.com/articles/2009/236/>, November 18, , 2009.
- [115] Orlen , Orlen Annual report (EO capacities), http://raportroczny.orlen.pl/report_en_markets_poland_petrochemicals_2012 , 2012.
- [116] CEFIC, Ethylene Oxide / Ethylene Glycols Process BREF: Chapter 3 (for LVOC BREF 2003) , 2000.
- [117] Pérez Ferrández, *Alternatives for the Production of Propene Oxide*, Technical University Eindhoven, Eindhoven, 2015.
- [118] García-Serna i wsp., 'Engineering in direct synthesis of hydrogen peroxide: targets, reactors and guidelines for operational conditions', *Green Chemistry*, Tom. 16, 2014, pp. 2320-2343.
- [119] KIT, KIT Offer 584: Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide, Karlsruhe Institute of Technology, <https://www.kit-technology.de/en/technology-proposals/details/584/> , 2015.
- [120] Meehan i wsp., 'Phenol', *ICIS Chemical Business*, Tom. July 30-August 12, 2012, str. 34.
- [121] Weber, 'Erfahrungen mit der Adsorption für die Abgasreinigung in Großanlagen', *Umweltpraxis*, Tom. 9, 2003, pp. 35-36.
- [122] Rieche, 'Ueber Monooxy-dialkylperoxyde', , Tom. 63, 1930, pp. 2642-2652.
- [123] Weber i wsp., 'Acetone', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2014.
- [124] Liu, 'First Asia Profile: Phenol', *ICIS Chemical Business*, Tom. 18.-24. February, 2013, p. 35.
- [125] Greener Industry, Phenol: New Developments, <http://www.greener-industry.org.uk/pages/phenol/9PhenolNewDev.htm> , 2015.
- [126] ECVM, *Oxychlorination technology comparison*, CEFIC - ECVM input to the illustrative chapter, 2013.
- [127] Lippert , 'New Raw Material Sources in the Chemical Industry', *GDCH-Kolloquium Ortsverband Marl-Recklinghausen*, 2009, Gelsenkirchen (DE).
- [128] Petrochemicals Europe, Facts and Figures: Crackers capacities, <http://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/facts-and-figures/capacity-and-production-data.html> , 2016.
- [129] CEFIC, *Aromatics Processing: Information for LVOC Aromatics BREF*, CEFIC Aromatic Sector Group input to the illustrative chapter, 2015.
- [130] EC VOC Task Force, *Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from stationary sources and possibilities of their control.*, 1990.
- [131] Medevoort i wsp., *Removal of methylene dianiline from process waste water with aniline by pertraction*, TNO, Huntsman Inc, Technical report, 2012.
- [132] Gail i wsp., 'Cyano compounds, inorganic', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.
- [133] patent US 7988942 B2 , Method and system for concentrating waste sulphuric acids from nitration processes , 2011.
- [134] patent DE 102004005913 A1, Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol , 2004.
- [135] ICIS, Chemical profile: TDI, <http://www.icis.com/resources/news/2008/01/21/9093901/chemical-profile-tdi/> , 2008.
- [136] Neelis i wsp., *Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for the Petrochemical Industry (An ENERGY STAR® Guide for Energy and Plant Managers)*, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL-964E, June, 2008.

- [137] Yang i wsp., 'Review (Special Column on New Porous Catalytic Materials): Advances in development and industrial applications of ethylbenzene processes', *Chinese Journal of Catalysis*, Tom. 37, 2016, pp. 16-26.
- [138] Mellor, 'ICIS Europe Chemical Profile: Styrene', *ICIS Chemical Business*, Tom. 21-27 October, 2013, str. 34.
- [139] Perego i wsp., 'Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes', *Catalysis Today*, Tom. 73, 2002, pp. 3-22.
- [140] patent US 3848012 A, Alkylation process , 1974.
- [141] patent W O9116285 A1, Turbulent flow process and monoalkyl aromatic production , 1991.
- [142] Weissrermel i wsp., 'Ethylbenzene', *Industrial Organic Chemistry 3rd Edition*, 2008, pp. 336-338.
- [143] Reddy i wsp., 'Friedel-Crafts Reactions', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2013.
- [144] Campbell, 'The use of by-product AlCl₃ from ethylbenzene plant to treat potable or process water', *Industrial and laboratory alkylations*, American Chemical Society, 1977,, Tom. Chapter 22,, 1977, str. pp 306 – 370.
- [145] Röper i wsp., 'Acylation and Alkylation', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [146] patent WO 2007081923 A2, Zeolitic transalkylation with aluminum chloride alkylation , 2007.
- [147] Čejka i wsp., 'Zeolites and Other Micro- and Mesoporous Molecular Sieves', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2010.
- [148] Argyle i wsp., 'Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review', *Catalysts*, Tom. 5, 2015, pp. 124-269.
- [149] Flego i wsp., 'Zeolite Beta as a catalyst for alkylation of benzene with ethylene: a deactivation study', *Studies in surface science and catalysis*, Tom. 126, 1999, str. 461–464.
- [150] patent WO 2005042159 A1, Alkylation and catalyst regenerative process , 2015.
- [151] patent EP 1068898 B1, Process for the regeneration of zeolitic catalysts used in (trans)alkylation , 2004.
- [152] patent US 20080029437, Olefin upgrading process with guard bed regeneration , 2008.
- [153] patent WO 2008148707 A, Regeneration and stabilization of dehydration catalyst , 2008.
- [154] patent JPH1171305, Preparation of ethylbenzene with AlCl₃ Friedel-Crafts catalyst , 1999.
- [155] patent US 005600048 A, Continuous process for preparing ethylbenzene using liquid phase alkylation and vapor phase transalkylation , 1997.
- [156] patent US 6677496 B2, Process for the coproduction of benzene from refinery sources and ethylene by steam cracking , 2004.
- [157] Yoon i wsp., 'Heat integration analysis for an industrial ethylbenzene plant using pinch analysis', *Applied Thermal Engineering*, Tom. 27, 2007, str. 886–893.
- [158] Song i wsp., 'Coke burning behavior of a catalyst of ZSM-5/ZSM-11 co-crystallized zeolite in the alkylation of benzene with FCC off-gas to ethylbenzene', *Fuel Processing Technology*, Tom. 87, 2006, str. 297–302.
- [159] Martínez i wsp., 'Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes', *Coordination Chemistry Reviews*, Tom. 255, 2011, p. 1558–1580.
- [160] Siefert, 'Polyaluminum Chlorides', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.
- [161] Nederlof, *Catalytic dehydrogenations of ethylbenzene to styrene*, Dissertation, 2012.
- [162] Batista i wsp., 'Ethylbenzene to chemicals: Catalytic conversion of ethylbenzene into styrene over metal-containing MCM-41

- [163] Gerberich i wsp., 'Formaldehyde', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2013.
- [164] Magnusson, 'Formox and Formaldehyde market update – A turbo in the future?', *16th IMPCA 2013 Asian Methanol Conference, Singapore, November, 2013*, Singapore.
- [165] Bahmanpour i wsp., 'Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes', *Rev Chem Eng*, Tom. 30, No 6, 2014, str. 583–604.
- [166] Schulte i wsp., 'H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe₂₊ Processes For The Oxidation Of Hazardous Wastes', *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, Tom. 17, No 2, 1995, pp. 119-134.
- [167] Qian i wsp., 'Formaldehyde synthesis from methanol over silver catalysts', *Applied Catalysis A: General*, Tom. 238, 2003, str. 211–222.
- [168] Nakata i wsp., 'High-Yield Electrochemical Production of Formaldehyde from CO₂ and Seawater', *Angew. Chem. Int. Ed.*, Tom. 53, 2014, str. 871–874.
- [169] Bahmanpour i wsp., 'Formaldehyde production via hydrogenation of carbon monoxide in the aqueous phase', *Green Chem.*, Tom. 17, No 6, 2015, pp. 3500-3507.
- [170] Karrs i wsp., 'Cracking Heater Convection Retrofit with Integral SCR', *2008 Spring Meeting & 4th Global Congress on Process Safety - The 20th Ethylene Producers' Conference*, 2008.
- [171] De Haan i wsp., 'Performance, Maintenance and Environmental Benefits of An Integral SCR', *2012 Spring Meeting & 8th Global Congress on Process Safety - The 24th Ethylene Producers' Conference*, 2012.
- [172] Guo i wsp., 'Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry', *Chem. Soc. Rev.*, Tom. 43, 2014, str. 3480.
- [173] Gravley i wsp., UltraCat - Catalytic Ceramic Filter Systems, Tri-Mer Corporation, http://www.mcilvaine.com/Universal_Power/Subscriber/PowerDescriptionLinks/Rod%20Gravley%20-%20Tri-Mer%20-%20209-27-13.pdf, 2013.
- [174] Billemeier, State of The Art Controls For Particulate, SO₂, SO₃ and NO_x, DuPont Belco Technologies Corporation, http://www.marama.org/calendar/events/presentations/2008_08ControlTech/Billemeier_ControlTech08.pdf, 2008.
- [175] Merichem Comp, Fiber Film, <http://www.merichem.com/company/technologies/fiber-film>, 2015.
- [176] ThyssenKrupp Uhde, *Aromatics*, Technical brochure, <http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com>, 2016.
- [177] Yildirim i wsp., 'Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities (Review)', *Separation and Purification Technology*, Tom. 80, 2011, str. 403–417.
- [178] CEFIC, The European Chemical Industry Facts and Figures Report 2016's data, <http://www.cefic.org/Facts-and-Figures/>, 2016.
- [179] CITEPA, 'Workshop on best available techniques for the chemistry industry in Europe', *Workshop on best available techniques for the chemistry industry in*, 1997, Paris.
- [180] EC DGXI, *Technico-Economic Study on the Reduction Methods, Based on BAT of Industrial Emissions (Air, Water, Wastes) from the Basic Petrochemical Industry*, EC DG XI, 1993.
- [181] CEFIC, *Acrylonitrile Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels*, CEFIC input to the illustrative chapter, 2000.
- [182] TWG, Comments to Draft 1 of the revised LVOC BREF, 2014.
- [183] US EPA, *Energy Use and Energy Intensity of the U.S. Chemical Industry*, Energy Analysis Department, Environmental Energy Technologies Division, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory - for US EPA, LBNL-44314, 2004.
- [184] CEFIC, Styrene Monomer: Environmental, Health & Safety Guidelines - Styrene Producers Association - EHS Guidelines, <http://www.styrenemonomer.org/2.3.html>, 2016.

- [185] Wikipedia, Styrene, https://en.wikipedia.org/wiki/Styrene#/media/File:Styrol_synthesis.svg , 2016.
- [186] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW BREF)*, European Commission - JRC IPTS EIPPCB, 2016.
- [187] COM, *Final Draft of the Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants (LCP BREF)*, European Commission - JRC IPTS EIPPCB, 2016.
- [188] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas (REF BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2015.
- [189] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production (IS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2013.
- [190] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Large Volume Organic Chemicals Industry (LVOC BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [191] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Emissions from Storage (EFS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [192] TK - Vinnolith, Vinyl chloride and polyvinyl chloride (Technical brochure, section 2. The Vinnolith VCM process), <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com> , 2013.
- [193] Evonik, *Hydrogen Peroxide VOC control*, Presentation at the site visit (R. Jahn, Evonik), 2015.
- [194] ECVM, Illustrative process flow schemes (Chlorek etylenu/chlorek winylu plants) , 2014. [195] CEFIC, LVOC BREF - Proposed content of thumbnails , 2011.
- [196] ISOPA, *ISOPA Presentation TDI*, ISOPA - Shah Parakadavil, BASF (presentation at BASF Antwerpen site visit), 2014.
- [197] Dekkers, Comments from Dutch TWG member to first draft , 2000.
- [198] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Thermal regenerative waste-gas incineration plant*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.
- [199] Nickel, The Phillips Trioolefin Process and OCT - The Propylene Story, article from Arabian Oil And Gas, <http://allthingsmetathesis.com/the-phillips-triolefin-process-and-oct-%E2%80%93-the-propylene-story/> , 2010.
- [200] CBI, Olefin Conversion Technology, <http://www.cbi.com/getattachment/0cab5fa3-9956-43c8-9ee0-2acab746d9cd/Olefins-Conversion-Technology.aspx> , 2014.
- [201] Solvay, *Hydrogen peroxide MSDS*, Safety and Handling - Technical Data Sheet, Solvay Chemicals, 2006.
- [202] Aksela i wsp., Regeneration of a working solution in a hydrogen peroxide production process (patent WO 01/66461 A1) , 2006.
- [203] AkzoNobel, *Certified Environmental Product Declaration (EDP) for hydrogen peroxide*, AkzoNobel, Technical brochure, 2008.
- [204] COM, Regulation (EU) 2017/852 of the European parliament and of the Council of 17 May 2017 on mercury, and repealing Regulation (EC) No 1102/2008 , 2017.
- [205] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Organic Fine Chemicals (OFC BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [206] ICIS, Shell advances denox tech; <https://www.icis.com/resources/news/1995/01/11/26606/shell-advances-denox-tech/> , 2017.
- [207] CRI, Shell DeNOx System, Technical brochure; http://s03.static-shell.com/content/dam/shell-new/local/business/cri-catalyst/downloads/pdf/denox_s_096_2013_final.pdf , 2017.
- [208] Brundrett i wsp., 'Application and Operation of the Shell Low Temperature SCR Technology on Ethylene Cracker Furnaces', *2001 AIChE Spring National Meeting – 13th Annual Ethylene Producers Conference*, 2001.

- [209] Nita i wsp., *Bio-economy and sustainability: a potential contribution to the Bio-economy Observatory*, JRC77968, EUR 25743 EN, doi:10.2788/78614, 2013.

Europe Direct stanowi usługę, która pomoże Państwu znaleźć odpowiedzi na pytania dotyczące Unii Europejskiej

**Bezpłatny numer telefonu (*):
00 800 6 7 8 9 10 11**

(* Podane informacje są bezpłatne, podobnie jak większość połączeń (choć niektórzy operatorzy, budki telefoniczne lub hotele mogą pobierać opłaty).

Więcej informacji na temat Unii Europejskiej znajduje się w internecie (<http://europa.eu>).

JAK UZYSKAĆ PUBLIKACJE UE

Bezpłatne publikacje:

- jeden egzemplarz:
za pośrednictwem księgarni UE (<http://bookshop.europa.eu>);
- więcej niż jeden egzemplarz lub plakaty/mapy:
z przedstawicielstw Unii Europejskiej (http://ec.europa.eu/represent_en.htm);
z przedstawicielstw w krajach spoza UE (http://eeas.europa.eu/delegations/index_en.htm);
kontaktując się z biurem Europe Direct (http://europa.eu/europedirect/index_en.htm) lub
dzwoniąc pod numer 00 800 6 7 8 9 10 11 (bezpłatny numer telefonu z dowolnego miejsca w UE) (*).

(* Podane informacje są bezpłatne, podobnie jak większość połączeń (choć niektórzy operatorzy, budki telefoniczne lub hotele mogą pobierać opłaty).

Publikacje cenowe:

- za pośrednictwem księgarni UE (<http://bookshop.europa.eu>).

Misja JRC

Jako służba Komisji Europejskiej zajmująca się nauką i wiedzą, misją Wspólnego Centrum Badawczego (JRC) jest wspieranie polityki UE poprzez dostarczanie niezależnych dowodów w całym cyklu polityki.



EU Science Hub

ec.europa.eu/jrc



@EU_ScienceHub



EU Science Hub - Joint Research Centre



Joint Research Centre



EU Science Hub

doi:10.2760/77304
ISBN 978-92-79-76589-6



Publications Office