

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce

Wielkotonażowe Chemikalia Organiczne



Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

**Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony
Środowiska i Gospodarki Wodnej na zamówienie
Ministra Środowiska**

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce

Wielkotonażowe Chemikalia Organiczne

Opracowanie:

Zespół Specjalistów Technicznej Grupy Roboczej ds. Przemysłu Chemicznego

Przewodniczący TGR
Andrzej Krześlak

Autor:
Elżbieta Lipińska-Łuczyn

Koordynatorzy :
Marian Maciejewski
Tomasz Małek

Ministerstwo Środowiska
Warszawa, czerwiec 2005 r.

SPIS TREŚCI

STOSOWANE SKRÓTY	7
1.0. PRZEDMIOT DOKUMENTU	8
2.0. ŹRÓDŁA INFORMACJI	8
3.0. CEL I ZAKRES STOSOWANIA DOKUMENTU	8
4.0. INFORMACJE OGÓLNE	8
5.0. PROCESY I TECHNIKI STOSOWANE W POLSCE I NA ŚWIECIE	13
5.1. Charakterystyka procesów technologicznych w aspekcie emisji	13
5.1.1. Charakterystyka emisji do powietrza	13
5.1.2. Charakterystyka emisji do wody	14
5.1.3. Charakterystyka odpadów	14
5.1.4. Emisja ciepła	14
5.1.5. Wibracje	14
5.1.6. Hałas	15
5.1.7. Bieżące emisje	15
5.2. Procesy jednostkowe	16
5.2.1. Utlenianie	18
5.2.1.1. Problemy środowiskowe w procesie utleniania	18
5.2.1.1.1. Emisja do powietrza	18
5.2.1.1.2. Emisja do wody	19
5.2.1.1.3. Odpady	19
5.2.2. Chlorowcowanie	19
5.2.2.1. Problemy środowiskowe w procesie chlorowcowania	19
5.2.2.1.1. Emisja do powietrza	19
5.2.2.1.2. Emisja do wody	19
5.2.2.1.3. Odpady	20
5.2.3. Uwodornienie	20
5.2.3.1. Problemy środowiskowe w procesie uwodorniania	20
5.2.3.1.1. Emisja do powietrza	20
5.2.3.1.2. Emisja do wody	20
5.2.3.1.3. Odpady	20
5.2.4. Estryfikacja	20
5.2.4.1. Problemy środowiskowe w procesie estryfikacji	20
5.2.4.1.1. Emisja do powietrza	20
5.2.4.1.2. Emisja do wody	21
5.2.4.1.3. Odpady	21
5.2.5. Alkilowanie i arylowanie, dealkilacja.	21
5.2.6. Sulfonowanie	21
5.2.6.1. Problemy środowiskowe w procesie sulfonowania	21
5.2.6.1.1. Emisja do powietrza	21
5.2.6.1.2. Emisja do wody	21
5.2.6.1.3. Odpady	21
5.2.7. Odwodornienie	21
5.2.7.1. Problemy środowiskowe w procesie odwodornienia	22
5.2.7.1.1. Emisja do powietrza	22
5.2.7.1.2. Emisja do wody	22
5.2.7.1.3. Odpady	22
5.2.8. Hydratacja, dehydratacja	22
5.2.8.1. Problemy środowiskowe w procesie hydrolizy i dehydratacji	22
5.2.8.1.1. Emisja do powietrza	22
5.2.8.1.2. Emisja do wody	22
5.2.9. Reforming. Kraking	22
5.2.10. Karbonylowanie	23
5.2.10.1. Problemy środowiskowe w procesie karbonylowania	23

5.2.10.1.1. Emisja do powietrza	23
5.2.10.1.2. Emisja do wody	23
5.2.10.1.3. Odpady	23
5.2.11. Oksyacetylowanie	23
5.2.12. Nitrowanie	23
5.2.12.1. Problemy środowiskowe w procesie nitrowania	23
5.2.12.1.1. Emisja do powietrza	23
5.2.12.1.2. Emisja do wody	23
5.2.13. Amonoliza	24
5.3. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie	24
5.3.1. Niższe węglowodory nienasycone	24
5.3.1.1. Metody produkcji olefin	25
5.3.1.2. Emisja zanieczyszczeń do środowiska	26
5.3.1.2.1. Emisja do powietrza	26
5.3.1.2.2. Emisja do wody	26
5.3.2. Węglowodory aromatyczne	26
5.3.2.1. Metody produkcji węglowodorów aromatycznych	27
5.3.2.1.1. Emisja zanieczyszczeń do środowiska	28
5.3.2.1.1.1. Emisja do powietrza	28
5.3.2.1.1.2. Emisja do wody	29
5.3.2.1.1.2. Odpady	29
5.3.2.1.2. Zastosowanie	29
5.3.2.2. Metody produkcji styrenu	29
5.3.2.2.1. Zastosowanie	30
5.3.3. Tlenowe związki organiczne	30
5.3.3.1. Metody produkcji alkoholi oxo (2-etyloheksanolu, n-butanolu, izobutanolu)	31
5.3.3.1.1. Metoda produkcji alkoholi oxo na przykładzie jednej instalacji	32
5.3.3.1.1.1. Surowce i materiały pomocnicze do produkcji	32
5.3.3.1.1.2. Emisja z instalacji 2-etyloheksanolu	32
5.3.3.1.1.2.1. Emisja w stanach awaryjnych	33
5.3.3.1.1.2.2. Odpady z instalacji alkoholi oxo	33
5.3.3.1.1.3. Systemy ograniczające emisję zanieczyszczeń	34
5.3.3.1.1.4. Zastosowanie 2-etyloheksanolu	34
5.3.3.1.1.5. Zastosowanie n-butanolu i izobutanolu	35
5.3.3.2. Metoda produkcji ftalanu dwubutylu (FDB)	35
5.3.3.2.1. Surowce do produkcji	35
5.3.3.2.2. Emisja do powietrza z instalacji ftalanu dwubutylu	36
5.3.3.2.3. Odpady	36
5.3.3.2.4. Zastosowanie ftalanu dwubutylu	36
5.3.3.3. Metoda produkcji ftalanu dwuizobutylu	36
5.3.3.3.1. Surowce do produkcji ftalanu dwuizobutylu	36
5.3.3.3.2. Emisja do powietrza z instalacji ftalanu dwuizobutylu	37
5.3.3.3.3. Ścieki wodne z instalacji ftalanu dwuizobutylu	37
5.3.3.3.4. Odpady z instalacji ftalanu dwuizobutylu	37
5.3.3.3.5. Systemy ograniczenia emisji	37
5.3.3.3.6. Zastosowanie ftalanu dwuizobutylu	37
5.3.3.4. Metoda produkcji ftalanu dwuizononylu (FDIN)	38
5.3.3.4.1. Surowce do produkcji ftalanu dwuizononylu	38
5.3.3.4.2. Emisja do powietrza z instalacji ftalanu dwuizononylu	38
5.3.3.4.3. Odpady z instalacji ftalanu dwuizononylu	38
5.3.3.4.4. Systemy ograniczenia emisji	38
5.3.3.4.5. Zastosowanie ftalanu dwuizononylu	39
5.3.3.5. Metoda produkcji ftalanu dwuoktylu (FDO)	39
5.3.3.5.1. Surowce do produkcji ftalanu dwuoktylu	39
5.3.3.5.2. Emisja do powietrza z instalacji ftalanu dwuoktylu	39
5.3.3.5.3. Ścieki z instalacji ftalanu dwuoktylu	39
5.3.3.6. Metody produkcji bezwodnika kwasu ftalowego	40
5.3.3.6.1. Surowce do produkcji bezwodnika kwasu ftalowego	40
5.3.3.6.2. Emisja do powietrza z instalacji bezwodnika kwasu ftalowego	41
5.3.3.6.3. Odpady z instalacji bezwodnika kwasu ftalowego	41
5.3.3.6.4. Zastosowanie bezwodnika kwasu ftalowego	42
5.3.3.7. Metody produkcji bezwodnika kwasu maleinowego (BKM)	42

5.3.3.7.1. Surowce do produkcji bezwodnika kwasu maleinowego	43
5.3.3.7.2. Emisja do powietrza z instalacji bezwodnika kwasu maleinowego	43
5.3.3.7.3. Odpady z instalacji bezwodnika kwasu maleinowego	44
5.3.3.7.4. Zastosowanie bezwodnika kwasu maleinowego	44
5.3.3.8. <i>Metody otrzymywania fenolu i acetonu</i>	44
5.3.3.8.1. Emisje z produkcji fenolu /acetonu metodą kumenową	44
5.3.3.8.2. Zastosowanie fenolu	45
5.3.3.8.3. Zastosowanie acetonu	45
5.3.3.9. <i>Metody produkcji metanolu</i>	45
5.3.3.9.1. Emisje z instalacji metanolu	45
5.3.3.9.2. Zastosowanie metanolu	45
5.3.3.10. <i>Metody produkcji MTBE</i>	45
5.3.3.10.1. Zastosowanie MTBE	46
5.3.3.11. <i>Metody produkcji Bisfenolu A i alkilofenoli</i>	46
5.3.3.11.1. Emisja zanieczyszczeń	46
5.3.3.11.2. Zastosowanie bisfenolu A	46
5.3.3.12. <i>Metody produkcji glikolu etylenowego i tlenku etylenowego</i>	46
5.3.3.12.1. Surowce do produkcji tlenku etylenu	48
5.3.3.12.2. Emisja zanieczyszczeń do powietrza	48
5.3.3.12.3. Emisja do wody z instalacji tlenku etylenu	48
5.3.3.12.4. Odpady z instalacji tlenku etylenu	48
5.3.3.13. <i>Metody produkcji kwasu octowego</i>	48
5.3.3.13.1. Emisje z instalacji produkcji kwasu octowego	49
5.3.3.13.2. Zastosowanie kwasu octowego	49
5.3.3.14. <i>Metody produkcji octanu etylu i octanu butylu</i>	49
5.3.3.14.1. Surowce do produkcji octanu etylu	50
5.3.3.14.2. Zastosowanie octanu etylu i octanu butylu	50
5.3.4. Związki nitrowe organiczne	50
5.3.4.1. <i>Metody produkcji kaprolaktamu</i>	51
5.3.4.1.1. Zastosowanie kaprolaktamu	51
5.3.4.2. <i>Metody produkcji melaminy</i>	51
5.3.4.3. <i>Zastosowanie melaminy</i>	51
5.3.4.4. <i>Metody produkcji 2,4-toluenodizocyanianu (TDI)</i>	52
5.3.4.4.1. Emisje z instalacji TDI	52
5.3.4.4.2. Zastosowanie TDI	52
5.3.5. Organiczne związki fluorowców	53
5.3.5.1 <i>Metody produkcji chlorku allilu / epichlorohydryny</i>	53
5.3.5.1.1. Zastosowanie epichlorohydryny	53
5.3.5.2. <i>Metody produkcji chlorku winylu</i>	53
5.3.5.3. <i>Metody produkcji chlorobenzenów</i>	54
5.3.5.3.1. Zastosowanie chlorobenzenów	54
5.4. Zestaw minimalnych wymagań w zakresie monitoringu	55
6.0. NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI	56
6.1. Metody oceny technologii	56
6.2. Systemy zarządzania	57
6.3. Projekt procesu technologicznego	57
6.4. Eksploatacja instalacji	57
6.5. Zapobieganie/minimalizacja zanieczyszczeniom	58
6.5.1. Ograniczenie zanieczyszczeń wody z surowców, produktów i odpadów	59
6.5.1.1. Ograniczenie zanieczyszczenia wody gruntowej	59
6.5.2. Ograniczenie zanieczyszczeń powietrza	60
6.5.3. Zapobieganie i ograniczanie emisji zanieczyszczeń do wody	62
6.5.4. Zapobieganie i minimalizowanie odpadów	62
6.5.5. Zapobieganie i ograniczanie emisji nieorganizowanej	63
6.6. Magazynowanie, manipulowanie, przesyłanie	63
6.7. Ograniczenie energii	64

6.8.	<i>Ograniczanie hałasu</i>	64
7.0.	<i>NOWE TRENDY W ROZWOJU NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK, DO KTÓRYCH BĘDZIE SIĘ DĄŻYĆ W PRZYSZŁOŚCI</i>	65
8.0.	<i>UWAGI KOŃCOWE</i>	66

STOSOWANE SKRÓTY

BAT (ang. **B**est **A**vailable **T**echniques) – Najlepsza dostępna technika
BREF – Dokumenty (noty) referencyjne BAT przygotowane przez Biuro EIIPCB
EIIPCB (ang. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau) – Europejskie Biuro IPPC w Sewilii, Hiszpania
EU – Unia Europejska
IPPC (ang. : Integrated Pollution Prevention and Control) – Zintegrowane zapobieganie i ograniczanie zanieczyszczeń
LDAR (ang. Leak Detection and Repair) wykrywanie i usuwanie nieszczelności
WWWG (ang. Waste Water and Waste Gas) ścieki wodne i ścieki gazowe
PIPC-ZP – Polska Izba Przemysłu chemicznego-Związek Pracodawców
BTX – Benzen Toluen Ksilen
VCM (ang. vinyl chloride monomer)– chlorek winylu
HDPE – polietylen niskociśnieniowy
LDPE – polietylen wysokociśnieniowy o małej gęstości
LLDPE- liniowy polietylen o małej gęstości
EB -etylobenzen
EDC – (ang. ethylene dichloride) 1,2-dichloroetan
MDI – (ang. methylene diisocyanate) diizocyjanian metylenu
TDI – (ang. toluene diisocyanate) 2,4-toluenoizocyjanian (monomer w produkcji poliuratanów)
EG (ang. ethylene glycol) – glikol etylenowy
EO (ang. ethylene oxide) – tlenek etylenu
EPA- 2-etylo-3-propyloakroleina
FDO- ftalan dwuoktylu
FDIN- ftalan dwuizononylu
FDIB- ftalan dwuizobutyli
FDB- ftalan dwubutyli
BKF – bezwodnik kwasu ftalowego
BKM – bezwodnik kwasu maleinowego
MEG – glikol monoetylenowy
DEG – glikol dietylowy
TEG – glikol trietylowy
PCW – polichlorek winylu
MTBE (ang. methyl tertiary-butyl ether)– eter metylowo-t-butyłowy
NO₂ – Dwutlenek azotu
NO_x – Tlenki azotu
SO₂ – Dwutlenek siarki
CO – Tlenek węgla
HCl - Chlorowódor
ChZT – Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (wskaźnik jakości wód)
VOC (ang. Volatile Organic Compounds) – Lotne związki organiczne
LVOC (ang. Large Volume Organic Chemicals) - Wielkotonażowe chemikalia organiczne

1.0. PRZEDMIOT DOKUMENTU

Przedmiotem Przewodnika Metodycznego dotyczącego Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT) w przemyśle chemicznym, w części szczegółowej dla Wielkotonazowych Chemikaliów Organicznych (LVOC) są zalecane minimalne wymagania opisane w Dokumentach Referencyjnych BAT dla LVOC, które wynikają z Dyrektywy IPPC (pojęcie zintegrowany oznacza, że zanieczyszczenie wszystkich elementów środowiska: powietrza, wody, powierzchni ziemi, musi być minimalizowane w sposób uwzględniający, że środowisko nie jest zbiorem osobnych elementów, ale całością). Zaprezentowano ogólne techniki BAT. Pod terminem technika rozumie się technologię, organizację i przygotowanie produkcji, sposoby zarządzania, nadzoru i monitoringu. BAT nie jest określony raz na zawsze, jest opisem przedstawiającym najlepsze funkcjonowanie branż, w tym przypadku instalacji chemicznych wielkotonazowych produktów organicznych.

2.0. ŹRÓDŁA INFORMACJI

Podstawowym źródłem informacji do opracowania tego Przewodnika był Dokument Referencyjny BAT (BREF) dla LVOC opublikowany przez Europejskie Biuro IPPC w Sewilli, zgodnie z postanowieniami art.16 § 2 Dyrektywy 96/61/WE z 24 września 1996 r. Korzystano też z dostępnych materiałów o produktach krajowego przemysłu chemii organicznej.

3.0. CEL I ZAKRES STOSOWANIA DOKUMENTU

Celem tego Przewodnika, będącego jedną z części szczegółowych Przewodnika Metodycznego Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) –Wytyczne dla branży chemicznej, jest pokazanie zalecanych minimalnych wymagań opisanych w Dokumentach Referencyjnych BAT dla LVOC. Zaprezentowane ogólne techniki BAT mogą posłużyć jako punkt odniesienia, według którego należy oceniać obecne działanie istniejących instalacji lub przygotowywać projekty nowej instalacji. W ten sposób techniki BAT będą pomocne w oszacowaniu warunków dla instalacji „opartych na BAT” lub w ustanowieniu ogólnych reguł wiążących. Dokument ten powinien być pomocny we wdrażaniu formuły BAT, co doprowadzi do znaczącej i systematycznej poprawy stanu środowiska.

Przewiduje się, że istniejące instalacje LVOC powinny aspirować do ogólnych warunków BAT lub nawet do osiągnięcia lepszych poziomów, po uwzględnieniu technicznych i ekonomicznych możliwości tych instalacji.

4.0. INFORMACJE OGÓLNE

Przemysł chemii organicznej wykorzystuje trzy naturalne surowce: ropę naftową, gaz ziemny i węgiel. Bazę surowcową większości produktów organicznych stanowią rafinowane frakcje ropy naftowej (baza petrochemiczna) oraz cięższe składniki gazu ziemnego wypierając prawie

całkowicie węgiel i jego pochodne. Produkcja oparta o węgiel jest bardziej uciążliwa dla środowiska i wysoce energochłonna.

Produkty przemysłu chemii organicznej można podzielić na cztery grupy:

- podstawowe węglowodory stanowiące surowce dla chemii organicznej: etylen, propylen, butylen, butadien, benzen, toluen, ksyleny, acetylen, metan
- baza surowcowa do dalszego przetwarzania w ilości ok.50: alkohole, aldehydy, ketony, kwasy, nityle, aminy, chlorki
- półprodukty /monomery w ilości ok. 500: rozpuszczalniki, detergenty, tworzywa sztuczne, barwniki, baza dla farmacji
- chemikalia organiczne głęboko przetworzone (ang. organic fine chemicals) /polimery w ilości ok. 70 000: żywice, polietyleny, polipropyleny, polistyreny, poliuretany, PCW, plastyfikatory, polimery akrylowe, włókna akrylowe, polimetakrylany metylu, polikaprolaktam, włókna poliestrowe, poliizobutany, kauczuki.

W dokumentach referencyjnych BAT dla przemysłu chemicznego organicznego wydzielono trzy sektory: wielkotonażowe związki organiczne, polimery i chemikalia organiczne głęboko przetworzone. W dyrektywie IPPC nr 96/61/EC nie występuje określenie „wielkotonażowe związki organiczne”, w dokumentach referencyjnych przyjęto, że są to instalacje 100 tys.t/r i większe. W Europie kryterium to spełnia około 90 produktów organicznych

W Polsce tylko 9 produktów LVOC spełnia to kryterium: etylen, propylen, benzen, toluen, etylobenzen, styren, metanol, alkohole oxo i chlorek winylu.

Polski przemysł podstawowych syntez organicznych opiera swoją produkcję na surowcach wydzielanych lub wytwarzanych w procesach przeróbki ropy naftowej i gazu ziemnego. Petrochemiczna baza surowcowa to węglowodory i wytwarzany z nich gaz syntezowy.

Ok. 10% przerabianej ropy odbiera się w polskim przemyśle w postaci półproduktów do syntez chemicznych, w skali światowej tylko 5-6%. Stanowi to ok. 1,8 mln t/r surowców-półproduktów do syntez.

Rozwój przemysłu syntez organicznych w Polsce zależy od dostępności ropy naftowej i gazu ziemnego, wielkości nakładów, jakie przeznaczają się na prace badawczo-wdrożeniowe, na modernizację technologiczno-energetyczną w zakładach produkcyjnych, a także na cele inwestycyjne -budowę nowych instalacji. Potencjał produkcyjny w znacznym stopniu uległ dekapitalizacji technicznej, zastarzały się stosowane technologie, nie odpowiadają wymogom wysokiej efektywności, małej energochłonności. W wielu zakładach podjęto już niezbędne modernizacje inwestycji.

Na rysunku 1 pokazano główne przepływy produktów w przemyśle chemii organicznej, w tabeli 1 podstawowe produkty w polskim przemyśle chemii organicznej, a w tabeli 2 polskich producentów LVOC.

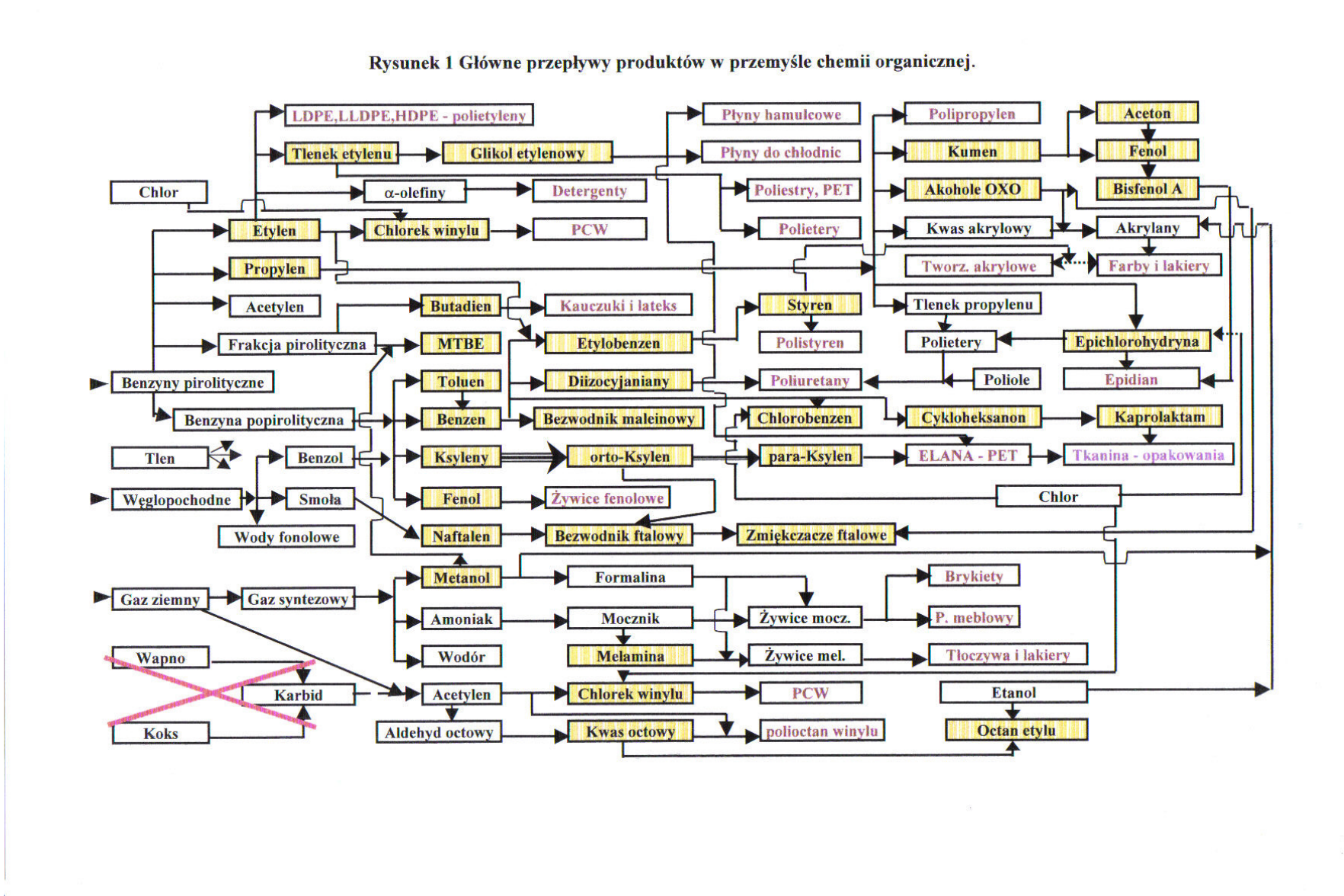


Tabela 1 Podstawowe produkty polskiego przemysłu organicznego

Producent LVO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nizsze węglowodory nienasycone													
Etylen	X												
Propylen	X												
Butadien	X												
Węglowodory aromatyczne													
Benzen	X								X				
Etylobenzen									X				
Toluen	X								X				
Ksyleny	X												
Styren		X											
Naftalen										X			
Tlenowe związki organiczne													
Aceton	X												
Metanol												X	
MTBE	X												
Fenol	X												
Tlenek etylenu	X												
Glikol etylenowy	X												
Bisfenol A - Dian								X					
Alkohole OXO				X									
Bezw. kwasu ftalowego				X									
Bezw. kwasu maleinowego				X									
Ftalany				X									
Kwas octowy		X											
Octan etylu		X											
Octan n-butylu		X											
Alkilofenole								X					
Nitrowe związki organiczne													
TDI							X						
Nitrobenzen													X
Kaprolaktam			X		X								
Melamina					X								
Organiczne związki fluorowców													
Epichlorohydryna							X						
Chlorek allilu							X						
Chlorek winylu						X							
Chlorobenzeny											X		

1. Polski Koncern Naftowy ORLEN S.A. Płock, część petrochemiczna

2. Firma Chemiczna Dwory S.A. w Oświęcimiu

3. Zakłady Azotowe Tarnów-Mościce S.A.

4. Zakłady Azotowe Kędzierzyn-Koźle S.A.

5. Zakłady Azotowe „Puławy” S.A.

6. „ANWIL” S.A. Włocławek

7. Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem”

8. Synteza S.A. w Kędzierzynie-Koźlu

9. Petrochemia-Błachownia S.A. w Kędzierzynie-Koźlu

10. „WĘGLOPOCHODNE” Sp. z o.o.

11. Zakłady Chemiczne „Rokita” S.A. w Brzegu Dolnym

12. Metanol Sp. z o.o. Chorzów

13. Nitro-Chem S.A. Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy

Tabela 2 Wielkotonażowe produkty organiczne w Polsce

Firma	Produkt organiczny		Zdolność produkcyjna, tys. t /r
	Nazwa	CAS ¹⁾	
PKN ORLEN S.A. CZĘŚĆ PETROCHEMICZNA	Etylen	74-85-1	360
	Propylen	115-07-1	240
	Tlenek etylenu	75-21-8	90
	Benzen	71-43-2	310
	Toluen	108-88-3	90
	Paraksylen	106-42-3	32
	Butadien	106-99-0	55.5
	Fenol	108-95-2	45
	Aceton	67-64-1	30
	Glikol monoetylowy	107-21-1	97
	MTBE	1634-04-4	60
Firma Chemiczna Dwory S.A. w Oświęcimiu	Styren	100-42-5	100
	Kwas octowy	64-19-7	30
	Octan etylu	141-78-6	12,5
	octan n-butylu	123-86-4	16
Zakłady Azotowe Tarnów Mościce S.A.	Cykloheksanon	110-82-7	60
	Kaprolaktam	105-60-2	86
Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.	Alkohole OXO (2-EH, n-butanol, izobutanol)	104-76-7, 71-36-3, 78-83-1	205 24
	Bezwodnik ftalowy	85-44-9	7,5
	Bezwodnik maleinowy	108-31-6	76
	Ftalany (FDB, FDIB, FDO, FDIN)	84-74-2, 84-69-5 117-81-7, 28553-12-0	
	Kaprolaktam	105-60-2	65
	Melamina	108-78-1	92
„ANWIL” S.A.-Wrocławek	Chlorek winylu	75-01-4	300
Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem” Bydgoszcz	Chlorek allilu	107-05-1	30
	Epichlorohydryna	106-89-8	33
	TDI	584-84-9	60
Nitro-Chem S.A. Zakłady Chemiczne Bydgoszcz	Nitrobenzen	98-95-3	30
Metanol Sp. z o.o. Chorzów	Metanol	67-56-1	100
Petrochemia-Błachownia S.A. w Kędzierzynie-Koźlu	Etylobenzen	100-41-4	110
	Benzen/Toluen	71-43-2 /108-88-3	100
Synteza S.A. w Kędzierzynie-Koźlu	Bisfenol A (Dian)	80-05-7	12
	Alkilofenole		10
	Biefenole		2,5
„Węglpochodne” Sp. z o.o. Kędzierzyn-Koźle	Naftalen	91-20-3	12
Zakłady Chemiczne „Rokita” S.A. w Brzegu Dolnym	Chlorobenzeny	95-50-1(orto-) 106-46-7(para-)	12

¹⁾ oznacza numer substancji przypisany przez Chemical Abstract Service (CAS) pozwalający na identyfikację substancji

5.0. PROCESY I TECHNIKI STOSOWANE W POLSCE I NA ŚWIECIE

5.1. Charakterystyka procesów technologicznych w aspekcie emisji

Procesy produkcji chemikaliów organicznych są bardzo zróżnicowane i składają się z wielu procesów jednostkowych (opisane w pkt. 5.2.) oraz operacji jednostkowych. W zależności od stosowanych procesów, operacji, parametrów technologicznych, takich jak: temperatura i ciśnienie oraz surowców otrzymuje się pożądany produkt.

Procesy produkcji wielkotonażowych związków organicznych można scharakteryzować przy pomocy pięciu etapów:

1. Przygotowanie surowców
2. Synteza chemiczna
3. Oddzielenie produktów
4. Transport i magazynowanie produktów
5. Ograniczenie emisji

Na tym etapie pracy nie da się zaprezentować informacji dla wszystkich rodzajów procesów produkcyjnych LVOC, w opracowaniu ograniczono się do krótkiego przeglądu procesów produkcyjnych, określenia rodzajów emisji i technik ograniczenia zanieczyszczeń.

Bez szczegółowych badań każdego procesu trudno ilościowo określić poziomy zużycia czynników energetycznych i wielkości emisji.

Najpoważniejsze przyczyny powstawania emisji zanieczyszczeń to:

- zanieczyszczenie surowców
- powietrze stosowane jako czynnik utleniający
- reakcje procesowe uwalniają wodę lub inne produkty uboczne, które trzeba oddzielić od produktu
- materiały pomocnicze wprowadzane do procesu nie są całkowicie odzyskiwane
- reakcje nie przebiegają ze 100% wydajnością, a nieprzereagowane surowce nie mogą być odzyskane lub ponownie użyte ze względów ekonomicznych

Charakter i skala emisji zależy od takich czynników jak:

- wiek instalacji
- skład surowców
- skład produktów
- stosowane materiały pomocnicze
- warunki procesu
- zapobieganie emisji w przebiegu procesu
- stosowane techniki obróbki końcowej emisji
- przyjęty schemat procesu

5.1.1. Charakterystyka emisji do powietrza

Lotne związki organiczne (VOC) uwalniane są z ciągłych i okresowych odpowietrzeń procesu, w transporcie cieczy i gazów, z przecieków instalacji. Skuteczność zapobiegania i ograniczania emisji VOC zależy od rodzaju związku, stężenia, natężenia przepływu, źródła oraz założonego poziomu emisji.

Emisja VOC z przecieków instalacji i urządzeń pojawia się na skutek utraty szczelności. Źródłami przecieków są: uszczelnienia dławicowe pomp, zaworów, kompresorów, odpowietrzenia, włazy, króćce do poboru prób, zawory bezpieczeństwa.

Pojedyncze miejscowe nieszczelności na instalacji powodują mało znaczącą emisję, ale suma emisji ze wszystkich przecieków może powodować znaczne straty VOC.

Procesy spalania (piece procesowe, kotły parowe, turbiny gazowe) są przyczyną emisji dwutlenku węgla, tlenków azotu, dwutlenku siarki i pyłów. Modyfikacja procesu spalania w kierunku obniżenia temperatury pozwala na obniżenie emisji tlenków azotu. Stosuje się palniki niskoemisyjne NO_x, cyrkulację spalin i ograniczenie wstępnego podgrzewania.

5.1.2. Charakterystyka emisji do wody

Podstawowe zanieczyszczenie wody z procesów produkcji LVOC to mieszaniny olejów, związki organiczne biodegradowalne, metale ciężkie, kwaśne lub alkaliczne wycieki, zawiesiny. Obecnie pracujące instalacje mają ograniczone możliwości redukcji zanieczyszczeń w ramach procesu oczyszczania poszczególnych strumieni i oczyszczania końcowego. Nowe instalacje mają większe możliwości dostosowania się do wymagań środowiskowych poprzez stosowanie technologii zapobiegających powstawaniu wodnych ścieków.

Większość wodnych ścieków z procesów produkcji LVOC zawiera biodegradowalne związki, które kieruje się na centralną oczyszczalnię ścieków. Zanim ścieki zostaną przesłane do centralnej oczyszczalni powinno się ze strumieni wód odpadowych usunąć metale ciężkie, związki, toksyczne oraz nierozkładające się związki organiczne wykorzystując do tego np. utlenianie chemiczne, adsorpcję, filtrację, ekstrakcję, usuwanie z parą wodną, hydrolizę (dla poprawy biodegradowalności) lub rozkład beztlenowy.

5.1.3. Charakterystyka odpadów

Procesy produkcji LVOC wyróżniają się odpadami, które powstają w czasie pracy instalacji, odpady te można określić znając: proces technologiczny, materiały konstrukcyjne, z których zbudowano aparaturę, mechanizmy korozji i erozji oraz materiały eksploatacyjne. Zapobieganie odpadom z reguły obejmuje: zapobieganie powstawaniu u źródła, minimalizację powstawania, recykulację powstających odpadów. Wybór techniki obróbki odpadów zależy od specyfiki procesu produkcyjnego. Katalizatory zawierają drogie metale i są poddawane regeneracji. Pod koniec okresu użytkowania metale są odzyskiwane a nośniki (materiały inertne) są składowane. Materiały adsorpcyjne (węgiel aktywny, sita molekularne, materiały filtracyjne, osuszające, żywice jonowymienne) są w miarę możliwości regenerowane, albo składowane lub spalane (w odpowiednich warunkach). Ciężkie pozostałości z kolumn destylacyjnych i szlamy ze zbiorników stosowane są jako surowce lub jako paliwo do innych procesów, bądź unieszkodliwiane w spalarniach odpadów. Odpadowe reagenty (lotne rozpuszczalniki), które nie można zregenerować lub zastosować jako paliwo są spalane w przystosowanych do tego spalarniach.

5.1.4. Emisja ciepła

Emisja ciepła może być ograniczona tzw. twardymi technikami (izolacja termiczna, wymienniki ciepła, modyfikacje instalacji).

5.1.5. Wibracje

Ograniczenie wibracji następuje przez wybór urządzeń o niskim poziomie wibracji oraz stosowanie amortyzatorów antywibracyjnych.

5.1.6. Hałas

Źródłem hałasu są pompy, kompresory, pochodnie, wydmuchy pary.

Techniki ograniczania obejmują: tłumiki hałasu, obudowanie źródeł hałasu, projektowanie budynków ograniczające hałas.

5.1.7. Bieżące emisje

Polska wprowadziła wymagania i zalecenia Dyrektywy 96/61/WE do swojego prawodawstwa ustawą „Prawo ochrony środowiska” z 27 kwietnia 2001r., a następnie Rozporządzeniem Ministra Środowiska wprowadziła szczegółowe regulacje. Rozporządzenie z dnia 13 czerwca 2003r. (Dz.U.03.110.1057) w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji, reguluje kiedy użytkownicy urządzeń zobowiązani są do ciągłego pomiaru emisji, a kiedy są wymagane pomiary okresowe. Po 24 listopada 2004r. użytkownicy urządzeń energetycznych i ciepłych o mocy 100 MW i powyżej są zobowiązani do pomiarów ciągłych. Zakłady emitujące VOC są zobowiązane do pomiarów emisji ciągłych lub okresowych. W Rozporządzeniu podaje się częstotliwość pomiarów i sposób ich ewidencjonowania.

Dyrektywa 96/62/EC na temat oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza ma na celu zdefiniowanie podstawowych zasad wspólnej strategii poświęconej:

- zdefiniowaniu i ustanowieniu celów jakości otaczającego powietrza na terenie Unii
- ocenie jakości powietrza na podstawie wspólnych kryteriów
- uzyskaniu prawidłowych informacji dostępnych społeczeństwu
- utrzymaniu jakości powietrza tam gdzie jest dobrze i poprawę tam gdzie jest źle

W oparciu o ustanowione wartości graniczne i progi ostrzegawcze dokonywana jest ocena jakości powietrza na całym terytorium państw członkowskich. Aneks I podano wykaz substancji zanieczyszczających powietrze, które należy brać pod uwagę przy ocenie i kontroli jakości otaczającego powietrza.

W fazie początkowej: dwutlenek siarki, dwutlenek azotu, drobna materia stała, np. sadza, ołów, ozon

Inne substancje zanieczyszczające powietrze: benzen, tlenek węgla, węglowodory poliaromatyczne, kadm, arsen, nikiel, rtęć.

Tabela 3 Dopuszczalne poziomy niektórych substancji w powietrzu dla terenu kraju, czas ich obowiązywania

Nazwa substancji (CAS) ^{a)}	Okres uśredniania wyników pomiarów	Dopuszczalny poziom substancji w powietrzu w ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Dopuszczalna częstotliwość przekraczania dopuszczalnego poziomu w roku kalendarzowym ^{b)}	Margines tolerancji (%) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
				2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Benzen (71-43-2)	rok kalendarzowy	5 ^{c)}	-	100 5	100 5	100 5	100 5	80 4	60 3	40 2	20 1	0
Dwutlenek azotu	jedna godzina	200 ^{c)}	18 razy	40 80	35 70	30 60	25 50	20 40	15 30	10 20	5 10	0

(10102-44-0)	rok kalendarzowy	40 ^{e)}		-	40 16	35 14	30 12	25 10	20 8	15 6	10 4	5 2	0
Tlenki azotu (10102-44-0. 10102-43-9)	rok kalendarzowy	40 ^{e)} do 31.12. 2002	30 ^{e)} od 1.01. 2003	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dwutlenek siarki (7446-09-5)	jedna godzina	350 ^{e)}		24 razy	25,8 90	17,2 60	8,6 30	0	0	0	0	0	0
	24 godziny	150 ^{e)} do 31.12. 2004	125 ^{e)} od 1.01. 2005	3 razy	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	rok kalendarzowy	40 ^{e)} do 31.12. 2002	20 ^{e)} od 1.01. 2003	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ołów ^{d)} (7439-92-1)	rok kalendarzowy	0,5 ^{e)}		-	60 0,3	40 0,2	20 0,1	0	0	0	0	0	0
Ozon (10028-15-6)	Osiem godzin	120 ^{e)b)}		60 dni ^{h)} do 31.12. 2004	25 dni ^{h)} od 1.01. 2005	0	0	0	0	0	0	0	0
	Okres wegetacyjny (IV-31 VII)	24000 µg/m ³ h ^{e)i)} do 31.12. 2009	18000 µg/m ³ h ^{e)i)} od 1.01. 2010	-		0	0	0	0	0	0	0	0
Pył zawieszony PM10 ^{j)}	24 godziny	50 ^{e)}		35 razy	30 15	20 10	10 5	0	0	0	0	0	0
	rok kalendarzowy	40 ^{e)}		-	12 4,8	8 3,2	4 1,6	0	0	0	0	0	0
Tlenek węgla	osiem godzin ^{k)}	10000 ^{e)k)}		-	60 6000	40 4000	20 2000	0	0	0	0	0	0

Objaśnienia

- oznaczenie numeryczne substancji wg Chemical Abstracts Service Registry Number
- w przypadku programów ochrony powietrza, o których mowa w art. 91 ustawy z dnia 27 kwietnia 2001r. – Prawo ochrony środowiska (Dz.U.Nr 62, poz. 627 i Nr 115, poz. 1229 oraz z 2002r. poz. 676) częstość przekraczania odnosi się do poziomu dopuszczalnego wraz z marginesem tolerancji
- poziom dopuszczalny ze względu na ochronę zdrowia ludzi
- suma dwutlenku azotu i tlenku azotu w przeliczeniu na dwutlenek azotu
- poziom dopuszczalny ze względu na ochronę roślin
- suma metalu i jego związku w pyłe zawieszonym PM10
- maksymalna średnia ośmiogodzinna spośród średnich kroczących, obliczanych ze średnich jednogodzinnych w ciągu doby: każdą tak obliczoną średnią 8-godziną przypisuje się do doby, w której się ona kończy; pierwszym okresem obliczeniowym dla każdej doby jest okres od godziny 17.00 dnia poprzedniego do godziny 01.00 danego dnia; ostatnim okresem obliczeniowym dla każdej doby jest okres od godziny 16.00 do 24.00 tego dnia
- liczba dni z przekroczeniem poziomu dopuszczalnego w roku kalendarzowym uśredniona w ciągu kolejnych trzech lat; w przypadku braku danych pomiarowych z trzech lat dotrzymanie dopuszczalnej częstości przekroczeń sprawdza się na podstawie danych pomiarowych z co najmniej jednego roku
- wyrażony jako AOT 40, które oznacza sumę różnic pomiędzy stężeniem średnim jednogodzinnym wyrażonym w µg/m³ a wartością 80µg/m³, dla każdej godziny w ciągu doby pomiędzy godziną 8.00 a 20.00 czasu środkowoeuropejskiego, dla której stężenie jest większe niż 80µg/m³, wartość tę uznaje się za dotrzymaną, jeżeli nie przekracza jej średnia z takich sum obliczona dla okresów wegetacyjnych z pięciu kolejnych lat; w przypadku braku danych pomiarowych z pięciu lat dotrzymanie tej wartości sprawdza się na podstawie danych pomiarowych z co najmniej trzech lat; w przypadku gdy w serii pomiarowej występują braki, obliczoną wartość AOT 40 należy pomnożyć przez iloraz liczby możliwych terminów pomiarowych do liczby wykonanych w tym okresie pomiarów
- stężenie pyłu o średnicy aerodynamicznej ziaren do 10 µm (PM10) mierzone metodą wagową z separacją frakcji lub metodami uznanymi za równorzędne
- maksymalna średnia ośmiogodzinna spośród średnich kroczących obliczanych co godzinę z ośmiu średnich jednogodzinnych w ciągu doby. Każdą tak obliczoną średnią 8-godziną przypisuje się do doby, w której się ona kończy; pierwszym okresem obliczeniowym dla każdej doby jest okres od godziny 17.00 dnia poprzedniego do godziny 01,00 danego dnia; ostatnim okresem obliczeniowym dla każdej doby jest okres od godziny 16.00 do 24.00 tego dnia

5.2. Procesy jednostkowe

Surowce organiczne są materiałem wyjściowym, z którego otrzymuje się różnorodne produkty pośrednie, zwane również półproduktami oraz produkty gotowe.

Jest około 35 różnych chemicznych reakcji, które stosuje się do produkcji LVOC. Niektóre reakcje (np. oksyfluorowanie) są specyficzne dla jednego lub dwóch produktów, a inne (utlenianie, fluorowanie) są stosowane w wielu procesach.

W tabeli poniżej pokazano procesy jednostkowe, które stosuje się w wytwórniach 140 produktów organicznych w Europie.

Tabela 4. Procesy jednostkowe syntezy organicznej stosowane w wytwórniach 140 związków organicznych

Proces jednostkowy	Liczba produktów wytwarzanych z zastosowaniem procesu	Liczba jednostek produkcyjnych stosujących proces jednostkowy	Szacunkowy wkład emisji do powietrza procesu jednostkowego przed oczyszczeniem
Utlenianie	63	43	48,3
Chlorowanie	67	43	14,5
Uwodornianie	26	13	10,8
Estryfikacja	24	8	6,9
Alkilacja	15	5	4,0
Sulfonowanie	11	6	3,4
Odwodornienie	15	4	2,7
Hydratacja	27	8	2,4
Reforming	1	1	2,2
Karbonylowanie	10	8	1,2
Oksyacetylowanie	1	2	1,0
Nitrowanie	12	1	0,8
Dehydratacja	18	4	0,7
Amonoliza	11	6	0,6
Kondensacja	51	4	0,5
Dealkilacja	4	1	0
1. Tabelę opracowano w 1980 r. i nie ma więcej dostępnych danych z USEPA 2. tabelka nie uwzględnia innych zjawisk środowiskowych (np. energia)			

Prawie połowa emisji do powietrza pochodzi z procesu utleniania – 63 produkty emituje 48,3 % zanieczyszczeń, stosunkowo mało zanieczyszczeń powstaje w procesie kondensacji (51 produktów emituje tylko 0,5 % wszystkich zanieczyszczeń).

Tabela 4 Procesy jednostkowe stosowane w produkcji związków organicznych

Proces jednostkowy	Surowiec		Warunki		Produkty
	Reagenty	Substraty	Kataliza	Faza	
Utlenianie	Tlen (Powietrze)	parafiny, olefiny, BTX	heterogeniczna	gazowa	kwasy, bezwodniki, epoksydy
			homogeniczna	gazowo-ciekła	alkohole, aldehydy, ketony, kwasy
			nie	gazowo-ciekła	hydronadtlenki
Amooksydacja	Tlen, NH ₃	olefiny, alkiloaromaty	heterogeniczna	gazowa	nitryle
Chlorowanie	Chlor	olefiny, aromaty	homogeniczna	gazowo-ciekła	chloroorganika

		olefiny, parafiny	nie		
Uwodornianie	Wodór	CO, aldehydy, nitrozwiazki	heterogeniczna	gazowo	alkohole, aminy
Hydroformylo wanie	H ₂ , CO	olefiny	homogeniczna	gazowa-ciekła	aldehydy, alkohole
Dehydratacja	-	parafiny, olefiny, alkiloaromaty, alkohole	heterogeniczna	gazowa	olefiny, diolefiny, aromaty, aldehydy, ketony
Alkilacja	Olefiny, alkohole, chloroorgani ka	aromaty	heterogeniczna	gazowa	alkiloaromaty
			homogeniczna	gazowo- ciekła	alkiloaromaty

5.2.1. Utlenianie

Utlenianie związków organicznych polega na częściowym przyłączeniu tlenu, w wyniku czego powstają alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe (np. katalityczne utlenianie bezpośrednie: propylen – kwas akrylowy), związki nitrowe (utlenianie amin organicznych - barwniki) albo polega na półspalaniu, szczególnie gazu ziemnego do gazu syntezowego, złożonego z tlenku węgla i wodoru (np. surowiec do syntezy alkoholi OXO/ przyłączanie CO₂ i H₂ do propylenu, etanolu, kwasu octowego) lub polega na całkowitym spalaniu związku organicznego do dwutlenku węgla i wody (energetyka, komunikacja, samochody z katalizatorem dopalaczem lub w tzw. niskiej energetyce stałe paliwa bezdymne – brykiety węglowe). W przypadku spalarni odpadów całkowitego spalania utlenianie prowadzące do otrzymania wolnego chloru (halogenu) zamiast dioksyn czy polichlorofuranów, często jest to spalanie całkowite jako współspalanie z gazem ziemnym, wodorem, węglowodorami (np. spalanie w cieczy niepalnej jak w regeneracji kwasu siarkowego, piroliza odpadów i następnie współspalanie odgazów, brykiety nasycane parafiną, ciężkim olejem opałowym).

5.2.1.1. Problemy środowiskowe w procesie utleniania

Podczas utleniania związków organicznych powstaje wiele produktów ubocznych (włączając w to wodę) i odpadów powstałych w wyniku częściowego i całkowitego utlenienia.. W przemyśle chemii organicznej związki takie jak aldehydy, ketony, kwasy i alkohole są często produktami częściowego lub całkowitego utleniania węglowodorów. Zalecana jest dokładna kontrola procesu częściowego utleniania w celu uniknięcia utlenienia związków w większym stopniu niż to planowano, ponieważ proces ten uwalnia dwutlenek węgla i wiele innych toksycznych substancji ubocznych (gazowych, płynnych, półstałych)

5.2.1.1.1. Emisja do powietrza

Emisje lotnych substancji organicznych mogą pochodzić z nieprzetworzonego surowca, produktów ubocznych oraz produktów takich jak aldehydy i kwasy. Dwutlenek węgla jest wszechobecnym produktem ubocznym utleniania związków organicznych, ponieważ nie jest możliwe całkowite utlenienie węgla. Aldehydy, szczególnie formaldehyd, wymagają dokładnego traktowania w celu zminimalizowania możliwości kontaktu z tymi substancjami, jednocześnie ograniczając możliwość emisji do atmosfery. Kwaśne gazy powinny być usuwane ze strumieni odpadów. Reakcje utleniania są egzotermiczne, ciepło można odzyskać i ponownie użyć w procesie.

5.2.1.1.2. Emisja do wody

Aby w oczyszczalniach ścieków umożliwić biodegradację konieczna jest neutralizacja jakichkolwiek komponentów kwaśnych i usunięcie (poprzez zniszczenie) jakichkolwiek związków chloru, które mogłyby spowolnić czynności biologiczne

5.2.1.1.3. Odpady

W wyniku reakcji utleniania mogą powstać smoły i popioły. Odpadem są zużyte katalizatory

5.2.2. Chlorowcowanie

Procesy chlorowcowania mają na celu wprowadzenie do związku organicznego jednego lub więcej atomów chlorowca. Zależnie od rodzaju wprowadzanego chlorowca rozróżnia się procesy chlorowania, bromowania, jodowania i fluorowania.

Chlorowcopochodne, a zwłaszcza chloro- i fluoropochodne związków aromatycznych i alifatycznych mają duże znaczenie dla produkcji pośrednich, barwników, środków leczniczych, rozpuszczalników, środków owadobójczych. W Europie najczęściej produkuje się 1,2-dichloroetanu (EDC) i chlorku winylu (VCM), jest to baza surowcowa dla PCW.

5.2.2.1. Problemy środowiskowe w procesie chlorowcowania

5.2.2.1.1. Emisja do powietrza

Oczyszczane gazy odpadowe rozdziela się na strumienie: kwaśne, gazy reakcyjne i neutralne. Strumienie powietrza pochodzące ze zbiorników, kolumn destylacyjnych i odpowietrzeń zbiera się i oczyszcza za pomocą kondensacji w niskiej temperaturze lub spalania. Znacznie więcej problemów sprawia oczyszczanie odpadowych strumieni kwaśnych, ponieważ urządzenia muszą być wykonane z materiałów kwasoodpornych. Zawartość fluorowców w gazie odpadowym może być wartościowym surowcem. Techniki kontroli zanieczyszczeń oferują możliwość odzysku i ponownego użycia, są to:

- odzysk produktu (poprzez oddzielenie oparów od strumieni płynnych i następnie zawrót do procesu)
- przemywanie kwaśnego gazu związkiem podatnym na chlorowcowanie (najlepiej surowcem używanym w technologii)
- absorbowanie w wodzie kwaśnego gazu w celu uzyskania wodnego roztworu kwasu (często po tym następuje przemywanie ługiem w celu ochrony środowiska)
- przemywanie organicznymi rozpuszczalnikami związków organicznych
- kondensacja organicznych produktów ubocznych, które następnie zostaną użyte jako surowiec w innych technologiach (np. konwersja 1,1,2 trichloroetanu do 1,1 dichloroetyleny)

5.2.2.1.2. Emisja do wody

Istnieją poważne problemy związane z wodnymi ściekami, ponieważ biodegradowalność węglowodorów z zawartością fluorowców (szczególnie związków aromatycznych) zmniejsza się ze wzrostem zawartości fluorowca. Tylko węglowodory z niską zawartością chloru są degradowalne w biologicznej oczyszczalni ścieków i tylko wtedy, gdy koncentracja chloru nie przekracza pewnego poziomu. Wodne ścieki zawierające związki chloru zanim trafią do biologicznej oczyszczalni ścieków poddaje się procesowi wstępnego oczyszczania (jest to drogi proces) na drodze oddzielenia, ekstrakcji i adsorpcji (na aktywnym węglu lub żywicach polimerowych). Aby uniknąć skażenia wodnych ścieków należy zrezygnować z gaszenia wodą gazów reakcyjnych w celu oddzielenia chlorowodoru (np. w produkcji chloroetanów lub chloroetylenów). Sucha destylacja i chłodnie mogą zmniejszyć skażenie wody.

5.2.2.1.3. Odpady

Odpady stałe to osady, które powstają w reaktorze lub zużyte katalizatory. Spalanie jest częstą metodą niszczenia związków organicznych, należy zwrócić uwagę na warunki spalania w celu uniknięcia powstawania dioksyn.

{PRIVATE "TYPE=PICT;ALT="}

5.2.3 Uwodornienie

Przylączenie wodoru do atomu węgla, tlenu, azotu w związkach organicznych nazywa się uwodornieniem. Uwodornienie jest reakcją powolną, dlatego odpowiednią operacją jest uwodornienie katalityczne, gdzie katalizatorami są metale (platyna, pallad, nikiel, kobalt, żelazo), tlenki miedzi, cynku, chromu, siarczki molibdenu, wolframu i niklu oraz katalizatory będące mieszaninami lub związkami tlenu (np. CuO Cr_2O_3). Proces uwodornienia ma duże znaczenie przemysłowe – utwardzanie tłuszczów, produkcja aniliny z nitrobenzenu, cykloheksanonu z benzenu, cykloheksanolu z fenolu, produkcja 2-etyloheksanolu z aldehydu n-masłowego i n-butanolu z aldehydu n-masłowego.

5.2.3.1. Problemy środowiskowe w procesie uwodorniania

5.2.3.1.1. Emisja do powietrza

Emisje lotnych związków organicznych (VOC) pochodzących z procesów uwodorniania są stosunkowo małe, chociaż odpowietrzenia bogate w wodór są zazwyczaj odprowadzane do spalarni. Odpad z wodorem pochodzi z zanieczyszczenia surowca siarką lub z pyłu i produktów ubocznych powstałych przy produkcji wodoru. Małe ilości związków siarki (np. SO_2 , H_2S) mogą być zaabsorbowane w roztworze ługu lub adsorbowane na węglu aktywnym. Większe ilości muszą być przetworzone w płynną lub stałą siarkę.

5.2.3.1.2. Emisja do wody

W procesie uwodorniania tlenowych związków organicznych (np. aniliny, TDI) powstają ścieki wodne. Pochodne aniliny poddaje się dodatkowej czynności oczyszczania w biologicznej oczyszczalni ścieków. Pochodne produktów OXO wykazują zazwyczaj dobrą biodegradowalność.

5.2.3.1.3. Odpady

Zużyte katalizatory są często traktowane jako odpady, czasami odzyskuje się z nich metale szlachetne. Reakcje uwodorniania nie dostarczają prawie żadnych niechcianych produktów ubocznych

5.2.4. Estryfikacja

Estryfikacja polega na reakcji zachodzącej pomiędzy kwasem i alkoholem, produktami są estry i woda. Tylko mocne karboksylowe kwasy reagują odpowiednio szybko bez dodatku katalizatora, zwykle do reakcji dodaje się mocny kwas mineralny (np. siarkowy). W miejsce kwasów stosuje się zamiennie odpowiednie bezwodniki, np. przy produkcji dialkiloftalanu. Ważne przemysłowe produkty estryfikacji to: octany octanu, etylu, winylu (rozpuszczalniki, monomery do produkcji tworzyw), ftalany dibutyłu i diooktylu (zmiękczacze do tworzyw sztucznych), metakrylan metylu (monomer w produkcji polimetakrylanu metylu), DMT (monomer do produkcji włókien poliestrowych) oraz estry winylowe służące do wytwarzania farb emulsyjnych.

5.2.4.1. Problemy środowiskowe w procesie estryfikacji

5.2.4.1.1. Emisja do powietrza

Rozpuszczalne opary mogą być zebrane i przerobione (np. poprzez spalanie lub adsorpcję)

5.2.4.1.2. Emisja do wody

Produkcja ścieków jest zazwyczaj mała, ponieważ woda jest jedynym produktem ubocznym w procesie estryfikacji. Wybór żywicy jonowymiennej likwiduje potrzebę neutralizacji katalizatora i związanego z tym oczyszczania ścieków. Większość estrów jest niskotoksyczna, ponieważ można je poddać łatwej hydrolizie w kontakcie z wodą lub wilgotnym powietrzem i dlatego właściwości pochodnych kwasu i alkoholu są bardziej istotne.

5.2.4.1.3. Odpady

Strumienie odpadów mogą być zredukowane poprzez odzysk (i ponowne użycie) rozpuszczalników organicznych, wody oraz alkoholi. Odpady z oczyszczalni ścieków mogą być spalane (jeżeli mają wysoką temperaturę wrzenia) lub odzyskane poprzez destylację do kolejnego użycia (dla związków o niskiej temp wrzenia)

5.2.5 Alkilowanie i arylowanie, dealkilacja.

Alkilowanie i arylowanie polegają na wprowadzeniu rodnika alkilowego lub arylowego do związku organicznego za pomocą reakcji podstawienia lub przyłączenia.

Największe zastosowanie tego procesu jest w rafineriach do produkcji alkilatów, które mają zastosowanie w rafineriach, jest to dokładnie opisane w Dokumencie Referencyjnym BREF dla Rafinerii. Inne produkty alkilacji to etylobenzen, kumen, alkilobenzeny, tetrametylooleń i tetraetylooleń. Reakcja alkilacji przebiega w fazie ciekłej, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temp wyższej niż 200 °C. Wyższe temperatury zwiększają ilość produktów ubocznych. Czasami reakcja w fazie gazowej jest bardziej efektywna. Reagenty alkilacji to zwykle olefiny, alkohole, siarczany alkilu lub halogenek alkilu. Katalizatory to HF, kwas siarkowy lub fosforowy, w niektórych procesach stosuje się katalizatory zeolitowe (produkcja etylobenzenu) co zwiększa wydajność i zmniejsza emisję. Kwasy Lewisa ($AlCl_3$, BrF_3) mogą być użyte w tym procesie jako katalizatory. Dealkilacja jest to proces eliminacji grupy alkilowej z cząsteczki związku organicznego.

5.2.6. Sulfonowanie

Proces sulfonowania polega na reakcjach podstawienia wodoru grupą sulfonową $-SO_3$ lub przyłączenia bezwodnika siarkowego do węgla w związkach karbocyklicznych lub alifatycznych. Sulfonowanie stosuje się do produkcji detergentów i alkoholu izopropylowego (sulfonowanie propylenu).

5.2.6.1. Problemy środowiskowe w procesie sulfonowania

5.2.6.1.1. Emisja do powietrza

Emisja VOC i nieprzereagowanych reagentów sulfonowania użytych w nadmiarze w celu przyspieszenia procesu.

5.2.6.1.2. Emisja do wody

Kwaśne ścieki muszą być poddane procesowi neutralizacji

5.2.6.1.3. Odpady

Oleum (roztwór SO_3 w bezwodnym kwasie siarkowym), reagent sulfonowania, jest silnym środkiem utleniającym i dlatego powstają produkty uboczne, powstaje smoła jako odpad.

5.2.7 {PRIVATE "TYPE=PICT;ALT="}Odwodornienie

Odwodornienie, proces odszczepienia cząsteczki wodoru od związku organicznego jest podstawą ważnych procesów przemysłowych, takich jak: wytwarzanie aldehydów z alkoholi (np. formaldehyd z metanolu), styrenu z etylobenzenu, izobutyleny z izobutanu, produkcja butenów. Reakcja odwodornienia jest silnie endotermiczna, jej realizowanie w skali przemysłowej jest bardzo energochłonne i dlatego ten problem czasami rozwiązuje się stosując odwodornienie utleniające (np. produkcja 1,3-butadienu)

5.2.7.1. Problemy środowiskowe w procesie odwodornienia

5.2.7.1.1. Emisja do powietrza

Duże strumienie gazowego wodoru mogą być wykorzystane w innych procesach lub jako paliwo. Lotne węglowodory z odpowietrzeń powinny być przetworzone (można powiązać z produkcją energii). W spalarniach kwaśnego gazu mogą powstać emisje dwutlenku siarki. W części piecowej krakera tworzą się tlenki azotu.

5.2.7.1.2. Emisja do wody

Ścieki z dużą zawartością zanieczyszczeń mogą być poddane wstępnemu oczyszczaniu, zanim zostaną skierowane do oczyszczalni biologicznej. Inne odpady płynne, takie jak „zielony olej” (powstały z konwersji acetyleny w produkcji etylenu) mogą być spalane w celu odzysku pary lub energii.

5.2.7.1.3. Odpady

NaOH lub aminy stosowane w procesie, katalizatory, smoła, polimery, oleje odpadowe, reagenty ekstrakcyjne – nie nadają się do recyklingu.

5.2.8. Hydratacja, dehydratacja

W procesach hydratacji olefin $\text{C}_3\text{-C}_4$ otrzymuje się alkohole II- i III-rzędowe. Procesy te odgrywają ważną rolę w przemyśle syntez organicznych (produkcja syntetycznego etanolu, produkcja alkoholu tert-butyłowego TBA wytwarzanego metodą hydratacji izobutyleny. Reakcje są egzotermiczne. Dehydratacja jest reakcją endotermiczną. W zintegrowanej wytwórni tlenku propylenu i styrenu metylofenylometanol jest półproduktem, którego dehydratacja prowadzi do styrenu.

5.2.8.1. Problemy środowiskowe w procesie hydrolizy i dehydratacji

5.2.8.1.1. Emisja do powietrza

Niskie emisje VOC z reaktorów

5.2.8.1.2. Emisja do wody

Produkty hydrolizy są w większości biodegradowalne

5.2.9. *Reforming. Kraking*

W procesie reformingu zachodzą dwa typy reakcji: odwodornienie i izomeryzacja, są to reakcje katalityczne (platyna, pallad na nośniku), zmieniają właściwości ropy.

Kraking to proces rozpadu większych cząstek na mniejsze. Kraking termiczny (piroliza) stosowany jest głównie w celu otrzymania prostych olefin jak etylen, propylen, butadien. Rozpad następuje po podgrzaniu układu do ok. 2000 °C, użycie katalizatorów pozwala na obniżenie temperatury do ok. 450 °C (kraking katalityczny)

5.2.10. *Karbonylowanie*

Synteza tlenku węgla i związku organicznego to karbonylowanie, tlenku węgla i wodoru to hydrokarbonylowanie, tlenku węgla i wody to hydroksykarbonylowanie a tlenku węgla i tlenu to oksykarbonylowanie. Szczególnie ważne w przemyśle chemicznym są procesy hydroformylowania (syntezy OXO) oraz karbonylowanie (produkcja kwasu octowego z metanolu).

5.2.10.1. *Problemy środowiskowe w procesie karbonylowania*

5.2.10.1.1. Emisja do powietrza

Proces ten generuje duże ilości gorących wyziewów zawierające niektóre VOC i dodatkowo CO₂, CO i H₂ oraz nietlne substancje organiczne. Odzyskany gaz może być używany jako paliwo lub spalony w pochodni

5.2.10.1.2. Emisja do wody

Metale ciężkie (z katalizatora) muszą być usunięte ze ścieków, zanim ścieki trafią do oczyszczalni biologicznej

5.2.10.1.3. Odpady

Zużyte katalizatory

5.2.11. *Oksyacetylowanie*

Oksyacetylowanie to proces przyłączenia tlenu i grupy acetylowej do olefin w wyniku, którego powstają nienasycone estry, octany (produkcja octanu winylu z etylenu)

5.2.12. *Nitrowanie*

Nitrowanie polega na wprowadzeniu do cząsteczki związku organicznego jednej lub kilku grup nitrowych -NO₂. Grupa nitrowa może być połączona bezpośrednio z węglem -C-NO₂, powstaje organiczny związek nitrowy R-NO₂ lub poprzez atom tlenu -C-O NO₂, wtedy powstaje organiczny ester kwasu azotowego R-CONO₂.

Aromatyczne związki nitrowe są produktami pośrednimi w syntezie barwników syntetycznych, stosowane są również jako rozpuszczalniki, środki grzybo- i chwastobójcze. Trinitrotoluen i kwas pikrynowy stosuje się jako materiały wybuchowe. Nitropochodne węglowodorów alifatycznych to przede wszystkim półprodukty, stosuje się je również jako rozpuszczalniki. Estry organiczne kwasu azotowego są materiałami lub składnikami materiałów wybuchowych, są stosowane do produkcji włókien sztucznych (nitroceluloza).

Półprodukty nitrowania służą też do produkcji izocjanianów, ważnego składnika otrzymywania poliuretanów (pianki poliuretanowe, lakiery).

5.2.12.1. Problemy środowiskowe w procesie nitrowania

5.2.12.1.1. Emisja do powietrza

Kwaśne opary (głównie kwasy, azotowy i siarkowy) pochodzące z reakcji. Nieprzereagowany azot pochodzący z nadmiaru użytego do przyspieszenia reakcji. Emisje VOC. Strumienie gazowe bogate w tlenki i azot.

5.2.12.1.2. Emisja do wody

Duże ilości mieszanych ścieków kwaśnych, które powinny być zneutralizowane i usunięte lub odzyskane (poprzez destylację) i ponownie użyte. Produkty celowe i produkty uboczne są często słabo biodegradowalne i toksyczne, dlatego należy podjąć środki takie jak ekstrakcja lub spalanie ścieków płynnych, jeżeli jest to wymagane

5.2.13. Amonoliza

Amonoliza jest reakcją rozszczepienia związku organicznego pod działaniem amoniaku, np. amonoliza estrów na amidy kwasowe. Przemysłowe procesy to utleniająca amonoliza propylenu (produkcja akrylonitrylu), utleniająca amonoliza p-ksylenu (produkcja nitryli kwasu tereftalowego).

5.3. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie

5.3.1. Niższe węglowodory nienasycone

W tabeli poniżej pokazano zdolności produkcyjne niższych węglowodorów w Polsce i w Europie. W Polsce jest tylko jeden producent olefin - PKN Orlen S.A. w Płocku.

Tabela 5 Produkcja niższych węglowodorów nienasyconych w Polsce i w Europie

Niższe węglowodory nienasycone	Zdolności produkcyjne w Europie, kt/r	Zdolności produkcyjne w Polsce, kt/r
Etylen	18 700	360
Propylen	12 100	240
Butadien	2 282	55,1

W Europie 73% produkcji etylenu pochodzi z przerobu benzyny ciężkiej (produkt destylacji ropy naftowej). Inne surowce mają mniejsze znaczenie, 10% produkuje się z oleju gazowego, 6% z butanu, 5% z etanu, 4% z propanu, a 2% z innych surowców. Surowce ciekłe dominują, ponieważ są w dużej ilości i łatwe w transporcie. Surowce gazowe są używane w mniejszym stopniu, ponieważ nie są dostępne po cenach ekonomicznie uzasadnionych.

Kilka instalacji w Europie przerabia skroplony gaz rafineryjny (LPG), ale jest to ograniczone zmiennym składem tego surowca.

Wybór surowca jest zdeterminowany wieloma czynnikami. Niewielka ilość europejskich krakerów ma dostęp do etanu, który otrzymuje się z gazu ziemnego. Benzyna ciężka jest ogólnie dostępna i łatwa w transporcie, dlatego ona jest głównie używana. Krakery powinny być zintegrowane z rafinerią ropy naftowej i dlatego są zawsze sytuowane w tym samym miejscu, co rafineria. Nie jest możliwe określenie BAT dla surowca, chociaż emisje z instalacji, które używają surowca gazowego są mniejsze niż te z instalacji używających benzyny ciężkiej czy oleju gazowego.

Krakerie parowe są dużymi instalacjami zużywającymi znaczne ilości energii (15 do 50 GJ/t etylenu) w celu przerobienia łatwopalnych węglowodorów w podwyższonym ciśnieniu i temperaturze. BAT dla projektowania instalacji krakerów parowych składa się z:

- sprzęt i orurowanie są zaprojektowane w taki sposób, aby zapewnić wysoki poziom zamknięcia i zminimalizowania emisji; elementy instalacji, w których znajdują się substancje niebezpieczne dla zdrowia (np. butadien, benzen) muszą być zaprojektowane w taki sposób, aby zminimalizować ryzyko kontaktu do rozsądnego poziomu.
 - instalacje nie posiadają wentylacji węglowodorów do atmosfery podczas normalnego ruchu (wszystkie zawory i odpowietrzenia używane w czasie konserwacji są zamknięte lub puste)
 - systemy zbierania z pochodni węglowodorów zapewniają bezpieczne pozbycie się strumieni; konieczność spalania w pochodni może być zminimalizowana poprzez odpowiednie podawanie ciśnienia na instalacji; projekt pochodni zapewnia całkowite i bezdymne spalanie w różnych warunkach.
 - ściśle zintegrowany system odzysku energii, zakładający użycie energii na różnych poziomach, z pomocą zaawansowanej analizy w celu maksymalizacji odzysku i zredukowania zużycia energii
 - zaplanowany czas pracy instalacji pomiędzy gruntownymi przeglądami (najczęściej co 5 lat); to zakłada również dobre planowanie przechowywania części zamiennych, elektroniczne monitorowanie stanu sprzętu, strategię działania i konserwacji.
 - szeroko pojęty system zapewniający bezpieczne zamknięcie instalacji, osobne zasilanie energii w razie awarii,
 - stosowane są różne techniki w celu zminimalizowania odpadów u źródła poprzez recykling i ponowne przetwarzanie odpadów na terenie instalacji,
 - zastosowanie oddzielnych systemów gromadzenia strumieni ściekowych, co pozwala na efektywne przetwarzanie wody (prawdopodobnie skażonej) pochodzącej z wycieków i innych źródeł, aby mogła być później skierowana do nieskażonych strumieni; systemy ściekowe wykonane są z materiałów odpornych na korozję i zamknięte w celu uniknięcia niechcianych emisji substancji lotnych;
 - magazynowanie produktów pośrednich na terenie instalacji krakingu
 - magazynowanie surowców i produktów poza terenem instalacji krakingu
- BAT dla systemu sterowania procesem określają takie elementy jak:
- nowoczesny system sterowania i optymalizacji procesu typu „on line” dla krakerów; instalacje posiadają wielostopniowy system sterowania obejmujący analizatory pracy instalacji
 - ciągły monitoring gazów, kamery video i urządzenia diagnostyki stanu urządzeń, dostarczające informacje o mogącej wystąpić awarii,
 - program zarządzania środowiskiem obejmujący regularne przeglądy oraz monitoring poprzez badanie wycieków i źródeł emisji (minimum programu) nieprzewidzianej do atmosfery, wody, gleby i odpowiedni program naprawczy
 - monitoring środowiska w pobliżu wytwórni
 - monitoring zdrowia załogi
 - procedury postępowania w sytuacjach awaryjnych dla zapewnienia ograniczenia emisji związanych z rozprężaniem, opróżnianiem, wydmuchiowaniem i czyszczeniem urządzeń

5.3.1.1. Metody produkcji olefin

Podstawową metodą produkcji olefin są procesy krakingu frakcji ropy naftowej lub gazów węglowodorowych. Procesy te dzielą się na termiczne (piroliza, kraking termiczny) i katalityczne (kraking katalityczny). Proces pirolizy nastawiony jest na produkcję olefin, a w krakingu katalitycznym olefiny otrzymuje się ubocznie obok celowego produktu, benzyny.

Wydajność olefin zależy od rodzaju surowca, pokazano to w tabeli poniżej.

Tabela 6 Wydajności produktów pirolizy w zależności od rodzaju surowca

	Wydajność produktów, % wag. w stosunku do surowca
--	---

Surowiec pirolizy	Wydajność produktów, % wag. w stosunku do surowca										
Etan	3,0 ¹	6,7 ¹	0,3 ¹	48,0 ¹	34,8 ¹	20,0 ¹	0,9 ¹	11,8 ¹	2,9 ¹	olej	100 ¹
Propan	1,4	21,5	0,5	33,0	4,0	16,0	8,5 ¹	3,7	10,7	0,7	100
Butany	1,2	20,8	0,6	31,0	4,0	16,0	0,4	15,1 ¹	10,9	1,0	100
Benzyna ciężka	0,9	16,0	0,5	28,2	4,0	13,2	0,5	7,5	22,6	6,6	100
Olej napędowy atmosferyczny	0,6	10,3	0,3	23,1	3,0	13,1	0,4	0,9	17,0	21,8	100
¹ surowce, które nie uległy pirolizie, dane dla procesu z tzw. jednym przejściem przez piec rurowy (bez recyrkulacji lekkich węglowodorów zawartych w produkcie)											

Przebieg procesu pirolizy olefinowej zależy od następujących czynników:

- rodzaju surowca i jego wpływu na selektywność reakcji rozkładu termicznego i stałe szybkości tych reakcji
- czasu przebywania surowca w temperaturze, w której zachodzi rozkład termiczny
- wpływu temperatury na selektywność procesu i stałą szybkość rozkładu termicznego
- ciśnienia cząstkowego węglowodorów

Piece pirolityczne mają różne rozwiązania technologiczno-konstrukcyjne, sposób doprowadzenia ciepła musi być dostosowany do wymogów silnie endotermicznego procesu pirolizy.

Dużą wydajność etylenu osiąga się przez wysoką temperaturę i krótki czas przebywania w węzownicy pieca. Wiąże się to z większym zapotrzebowaniem obciążenia cieplnego rur. W nowoczesnych piecach pirolitycznych obciążenie to wynosi 250-500 kJ/(m²h).

Produkty pirolizy opuszczające piec mają temp 750-900⁰C. Szybkie, przeponowe chłodzenie pirogazu wykonuje się w specjalnych wymiennikach ciepła, które są równocześnie wysokociśnieniowymi kotłami parowymi.

Instalacje do rozdzielania i oczyszczania gazów pirolitycznych są bardzo kosztowne. Są to ciśnieniowe instalacje niskotemperaturowe, w których obok typowej aparatury: wymienniki ciepła, pompy, kolumny rektyfikacyjne i absorpcyjne, pracują specjalne instalacje chłodnicze, turbosprężarki i reaktory do usuwania acetyleny i jego pochodnych metodą hydrorafinacji.

Do wydzielania butadienu z frakcji C₄ stosuje się procesy destylacji ekstrakcyjnej z zastosowaniem różnych rozpuszczalników (N-metylopirolidonu, acetonitrylu, furfurolu, dimetyloacetamidu, dimetyloformamidu)

Postęp technologiczny w procesie pirolizy w piecach rurowych to:

- unowocześnianie pieców pirolitycznych co zwiększy wydajność etylenu
- modernizowanie instalacji, co uelastyczni stosowanie surowca
- zmniejszenie zużycia energii

Obecnie około 70% światowej produkcji propylenu, 20 % butenów 90 % butadienu wytwarza się równolegle przy pirolitycznej produkcji etylenu. Inne źródła to przede wszystkim procesy przeróbki ropy, zwłaszcza z krakingu katalitycznego.

5.3.1.2. Emisja zanieczyszczeń do środowiska

5.3.1.2.1. Emisja do powietrza

Najważniejsze sposoby ograniczenia emisji zanieczyszczeń do powietrza oparte są na technikach recyklingu i ponownego wykorzystania, są zalecane jako BAT. Strumienie odpadowe węglowodorów mogą być wykorzystane jako paliwo (wytwarzanie ciepłej wody lub pary), powtórnie wykorzystane w procesie lub jako uzysk sprzedane.

Wybór metody zależy będzie od uwarunkowań technicznych i ekonomicznych oraz lokalizacji instalacji.

5.3.1.2.2. Emisja do wody

BAT obróbki końcowej ścieków obejmuje: separację, utlenianie nadtlutkiem wodoru lub obróbkę biologiczną.

5.3.2. Węglowodory aromatyczne

W skali światowej zdolność przerobu instalacji reformingu wynosiła w 1999r. ok. 0,8 mln t/dobę i była mniejsza jedynie od zdolności instalacji do destylacji ropy pod ciśnieniem atmosferycznym. Reformaty są zdecydowanie najważniejszym źródłem węglowodorów aromatycznych. Obecnie ponad 85% benzenu, ok. 90% toluenu i ok. 98% ksilenów otrzymuje się z ropy naftowej, przede wszystkim dzięki procesowi katalitycznego reformingu benzyn. W tabeli poniżej pokazano zdolności produkcyjne węglowodorów aromatycznych w Europie i w Polsce.

Tabela 7 Zdolności produkcyjne węglowodorów aromatycznych

Węglowodory aromatyczne	Zdolności produkcyjne w Europie, kt/r	Zdolności produkcyjne w Polsce, kt/r
Benzen	8 056	310
Etylobenzen	4 881	110
Styren	4 155	100
Ksileny	2 872	32
Toluen	2 635	190
Naftalen	289	12

Głównym źródłem frakcji BTX są benzyna reformowana i pirolityczna, tylko kilka procent światowej produkcji węglowodorów aromatycznych dostarcza proces koksowania węgla kamiennego (w Polsce benzen/toluen na bazie benzolu koksowniczego produkuje się w Petrochemii-Blachownia S.A. w Kędzierzynie-Koźlu). Frakcje BTX pochodzące z reformatów zawierają znacznie więcej ksilenów i mniej benzenu niż frakcje BTX wydzielone z benzyn pirolitycznych. Ważnymi surowcami do syntez są również etylobenzen i izopropylobenzen (kumen), które otrzymuje się metodą katalitycznego alkilowania benzenu etylenem lub propylenem. Surowy benzol wydzielony z surowego gazu koksowniczego jest żółtawą lub brunatną cieczą, wrzącą w zakresie temperatur 75-180°C, zawiera on 65-75% benzenu, 14-16% toluenu, 2,5-4% ksilenów, 1-4% tzw. solvent-nafty oraz 0,3-0,4% związków siarkowych (CS₂, tiofen). Wstępne rozdzielanie surowego benzolu przebiega w układzie dwóch kolumn destylacyjnych.. Benzen, toluen, frakcję ksilenową wydziela się z frakcji BTX w odpowiednim układzie kolumn rektyfikacyjnych. Otrzymany benzen techniczny zawiera >0,1%mas siarki, co uniemożliwia jego użycie jako surowca w wielu syntezach katalitycznych. Z tego względu przeprowadza się jego hydrorafinację

5.3.2.1 Metody produkcji węglowodorów aromatycznych

Reakcja hydrodealkilowania węglowodorów metylo- i etyloaromatycznych stanowi szczególnie przypadek reakcji hydrokrakowania. Reakcja ta ma istotne znaczenie w przemysłowych procesach hydrodealkilowania jako sposób otrzymywania węglowodorów aromatycznych-benzenu i naftalenu- z ich pochodnych metylowych lub etylowych.

Tabela 8 Wskaźniki technologiczne procesów produkcji benzenu metodą hydrodealkilowania

Wskaźniki	Hydrodealkilowanie katalityczne	Hydrodealkilowa nie termiczne
-----------	---------------------------------	----------------------------------

	Proces Detol	Proces Hydeal	Proces Pyrotol	Proces MHC
Surowiec	Toluen	Toluen	Benzyna popirolityczna	Toluen
Wydajność benzenu, %mas.	81,8	83,4	68,1	83,4
Zużycie wodoru, %mas.	4,2	2,7	2,7	2,4
<u>Zużycie (na 1 t benzenu):</u>				
Energii elektrycznej, kW	0,21	16	57,8	28
Paliwa (oleju opałowego), kg	83,5	150	63,5	63
Wody chłodzącej, m ³	0,13	16	0,5	7
Pary wodnej, kg	800	-	0,9	-

W procesie wytwarzania węglowodorów aromatycznych z propanu i butanów (proces *Cyclar*) otrzymuje się wyłącznie węglowodory aromatyczne, wodór węglowodory gazowe, inne węglowodory w ilości <0,1%mas. W reaktorze przebiegają równolegle i następnie reakcje:

- odwodornienie propanu i butanów z wytworzeniem odpowiednich olefin
- oligomeryzacja olefin
- izomeryzacja olefin
- cyklizacja wytworzonych dimerów i trimerów
- odwodornienie związków cyklicznych do węglowodorów aromatycznych (głównie BTX). W tym procesie uzyskuje się duże wydajności węglowodorów aromatycznych (ok. 67,5%wag., gdy surowcem są butany i ok. 63,5%wag. przy przeróbce propanu).

Tabela 9 Skład mieszaniny węglowodorów aromatycznych wytworzonych metodą *Cyclar*, %mas.

Węglowodory aromatyczne	Surowiec	
	Propan	Butany
Benzen ¹	30,9	26,8
Toluen	41,4	42,8
Ksyleny i etylobenzen	17,3	19,8
Węglowodory aromatyczne C ₉ +	10,4	10,6
¹ z zawartością domieszek <0,1%mas.		

Gazy pirolityczne oraz reformaty zawierają około 50% toluenu. Około 50% produkcji toluenu służy do przetwarzania na benzen i ksylen przez hydrodealkilację i reakcje dysproporcjonowania..

Źródłem ksylenów jest reformat (85 – 90% produkcji ksylenów). Na ogół dąży się do uzyskania p-ksylenu, ale wielu producentów wytwarza też o-ksylen.

5.3.2.1.1. Emisja zanieczyszczeń do środowiska

Tabela 10 Rodzaje zanieczyszczeń z produkcji aromatów

Źródło	Substancje				
	NO _x	SO ₂	CO /CO ₂	VCO	pył
Piece opalane gazem	X	X	X	X	X
Źródła punktowe	X	X	X	X	
Działania eksploatacyjne				X	
Emisja niezorganizowana				X	
Piece regeneracyjne	X	X	X	X	

5.3.2.1.1.1. Emisja do powietrza

Strumień gazów z uwodorniania może zawierać siarkowodór (z odsiarczania surowca), metan i wodór. Gazy odpadowe zazwyczaj kierowane są do sieci gazu opałowego, do wykorzystania ich wartości opałowej. W pewnych sytuacjach gazy odpadowe mogą być kierowane na pochodnie,

które są źródłem emisji CO, NO_x, VOC i pyłu. Gazy odpadowe z dealkilacji mogą być kierowane na instalacje oczyszczania wodoru dla uzyskania wodoru i metanu.

Emisja ze spalania:

- dwutlenek siarki: gaz opałowy zawiera związki siarki, które przechodzą w dwutlenek siarki po spaleniu gazu

- tlenki azotu: we wszystkich procesach spalania powstają tlenki azotu, szczególnie w silnikach gazowych instalacji sprężania wodoru

- emisja z pochodni: powstaje znacznie więcej węglowodorów i sadzy niż w piecach

Na instalacjach produkcji aromatów nie ma zazwyczaj źródeł ciągłej emisji VOC, chociaż niektóre instalacje stosują systemy próżniowe, które mają ciągłą emisję. Występująca emisja VOC to przecieki na instalacjach (zawory, kołnierze, uszczelnienia pomp) oraz takie operacje jak przeglądy. Ponieważ ciśnienie i temperatura na instalacjach produkcji aromatów jest znacznie niższa niż na innych wielkotonazowych instalacjach produkcji związków organicznych to i emisja VOC jest mniejsza.

5.3.2.1.1.2. Emisja do wody

W procesie produkcji aromatów woda jest używana do odzyskiwania rozpuszczalników ze strumienia rafinatu i jako para w kolumnach odpadowych do oddzielania ciężkich aromatów od rozpuszczalnika. W instalacjach produkcji aromatów woda z reguły krąży w obiegu zamkniętym. Zasilanie następuje w formie pary lub wody jako uzupełnienie strat w obiegach.

W procesie produkcji aromatów strumień ścieków jest niewielki, a nawet okresowy, w zależności od typu instalacji. Główne źródła ścieków to odzysk wody z kondensatów pary z pomp próżniowych i zasobników szczytowych kolumn destylacyjnych. Ścieki te zawierają niewielkie ilości węglowodorów i są na ogół odprowadzane na centralną oczyszczalnię ścieków. W skrubkach alkalicznych powstają ścieki zawierające siarczki. Inne ścieki to przypadkowe rozlewy, zanieczyszczenia z obiegu wody chłodzącej, deszczówka, ścieki z mycia urządzeń, mogące zawierać rozpuszczalniki ekstrakcyjne i aromaty.

Wody zawierające węglowodory można gromadzić oddzielnie i przed skierowaniem na oczyszczalnię biologiczną wprowadzić na kolumnę odpędową.

5.3.2.1.1.2. Odpady

Na instalacjach produkcji aromatów nie ma odpadów niebezpiecznych. Wszystkie składniki surowca są wykorzystane w formie produktów lub jako gaz opałowy.

Główne rodzaje odpadów to:

- katalizatory: z uwodorniania olefin i siarki, kierowane do regeneracji po 2 do 5 latach pracy

- zeolity: z procesu usuwania olefin po okresie użytkowania (6 miesięcy do 2 lat) są kierowane na składowisko lub do spalarni

- adsorbenty: z procesu wydzielania ksylenów (zawierają tlenek glinu lub sita molekularne), są usuwane na składowisko

- szlamy, spolimeryzowane materiały: usuwane z instalacji przy czyszczeniu urządzeń, są spalane jako paliwo.

- zaolejone materiały i szlamy olejowe: z rozpuszczalników, obróbki biologicznej i filtracji wody, są spalane z odzyskiem ciepła.

5.3.2.1.2. Zastosowanie

Najważniejsze syntezы z BTX pokazano na rys.1. Szacuje się, że w skali światowej ok. 45% benzenu zużywa się w syntezie etylobenzenu, ok. 20 % jako surowiec w syntezie fenolu, 15%

uwodornia się do cykloheksanu i po 5% zużywa się w syntezach aniliny i alkilobenzenów, pozostałe 10% na produkcję bezwodnika maleinowego, chlorobenzenu i innych chemikaliów. p-Ksylen służy do wytwarzania tereftalanu polietylenu (PET) z którego produkuje się butelki plastikowe. Mieszanki ksylenów służą jako rozpuszczalniki, a o-ksylen jest surowcem do produkcji bezwodnika ftalowego (zmiękczacze tworzyw sztucznych).

Główne zastosowanie toluenu to produkcja fenolu, surowca do produkcji kaprolaktamu. Około 12% toluenu zużywa się do wytwarzania diizocyjanianu toluenu (TDI), monomeru w produkcji poliuretanów.

5.3.2.2. *Metody produkcji styrenu*

Styren jest jednym z najważniejszych monomerów, jest on produkowany na prawdziwie masową skalę (w Europie ponad 4 mln t/rok), przede wszystkim metodą odwodornienia etylobenzenu (w kilku instalacjach styren otrzymuje się równolegle obok tlenku propylenu; etapami pośrednimi są: utlenianie etylobenzenu do jego wodoronadtlenku i epoksydacja propylenu tym wodoronadtlenkiem). Ocenia się, że ok. 80 % kosztów produkcji styrenu stanowi surowiec, a ok. 19% energia. Oszczędność energii i surowców wyjściowych (benzenu i toluenu) przynosi zintegrowanie technologiczne instalacji alkilowania benzenu i odwodornienia etylobenzenu. Dzięki tej integracji i różnym udoskonaleniom zmniejszono w najnowocześniejszych instalacjach wskaźnik zużycia benzenu z 0,85 na ok. 0,80 t/t wytworzonego styrenu.

Oszczędność etylobenzenu przynosi głównie zwiększenie selektywności procesu. W tym celu zmodernizowano reaktory i osiągnięto wyższy stopień przereagowania etylobenzenu (65-75%), zachowując dużą selektywność (ok.90%). Pracują już instalacje, w których stopień przereagowania benzenu przekroczył 80%.

Na ogół endotermiczny proces odwodornienia prowadzi się w reaktorze adiabatycznym, do którego wprowadza się w temp. 520-550⁰C etylobenzen i przegrzaną parę wodną w temp. 720⁰C, w stosunku masowym 1kg do 2,6 kg.

Stosowane katalizatory charakteryzują się odpornością na działanie pary wodnej, ich głównym składnikiem jest Fe₂O₃ (69-80%mas). Zawierać mogą ponadto Cr₂O₃ (2-25 %) oraz sole potasu (najczęściej 15-30% K₂CO₃) jako aktywatory. Obecność K₂CO₃ powoduje samoczynną regenerację katalizatora. Katalizatory regeneruje się co 1-2 miesiące (wypalanie koksu).

W latach 1996-98 wybudowano w Polsce nowoczesną instalację styrenu wg technologii Lummus/UOP o zdolności produkcyjnej 100 tys. t/rok na licencji włoskiej firmy „Snamprogetti”. Nowa instalacja jest hermetyczna, pracuje w podciśnieniu i praktycznie nie ma możliwości uwalniania do atmosfery styrenu i węglowodorów. Inne zalety tej instalacji to zamknięty układ chłodzenia oraz duża oszczędność energetyczna. Efektem uruchomienia tej instalacji jest zmniejszenie zużycia węgla do produkcji pary technologicznej o 44 tys. ton. Ilość odprowadzanych ścieków zmniejszyła się ośmiokrotnie.

5.3.2.2.1. Zastosowanie

Styren jest stosowany jako półprodukt do wytwarzania różnego rodzaju polimerów i kopolimerów z innymi olefinami (butadien, akrylonitryl).

5.3.3. *Tlenowe związki organiczne*

W tabeli poniżej pokazano zdolności produkcyjne tlenowych związków organicznych w Europie i w Polsce. W Polsce tylko instalacje metanolu i alkoholi oxo spełniają kryterium produkcji „wielkotonażowych związków organicznych”, jakie przyjęto w dokumentach referencyjnych.(>100 kt /r). W dokumentach referencyjnych IPPC tlenowe związki organiczne występują jako osobna podgrupa, są to: alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry, octany, etery i nadrtlenki.

Tabela 11 Zdolności produkcyjne tlenowych związków organicznych w Europie i w Polsce

Tlenowe związki organiczne	Zdolność produkcyjna w Europie, kt/r	Zdolność produkcyjna w Polsce, kt/r
Aceton	1 117	30
Metanol	2 834	100
MTBE	3 159	60
Tlenek etylenu	1 887	90
Fenol	1 459	45
Kwas octowy	1 302	30
Bezwodnik ftalowy	1 008	24
Bezwodnik maleinowy	176	7,5
Ftalany		76
Bisfenol A (Dian)	598	12
Alkohole oxo (n-butanol, 2-etyloheksanol, izobutanol)	1 531	205
octan etylu	322	12,5
octan butylu	338	16
glikol etylenowy	1 210	97
alkilofenole	132	12,5

5.3.3.1. Metody produkcji alkoholi oxo (2-etyloheksanolu, n-butanolu, izobutanolu)

Produkcja alkoholi oxo (2-etyloheksanolu, n-butanolu i izobutanolu) oparta jest na procesie hydroformylowania propylenu, jest to nieodwracalna, egzotermiczna reakcja propylenu z gazem syntezowym (mieszaniną tlenku węgla i wodoru). Wydajność aldehydów *n*- i *izo*- zależy od zastosowanego rodzaju katalizatora i parametrów procesu.

W tabeli poniżej porównano wskaźniki procesu hydroformylowania olefin realizowanych z różnymi katalizatorami.

Tabela 12 Porównanie wskaźników procesów hydroformylowania olefin

Wskaźnik	Proces z katalizatorem		
	kobaltowym	kobaltowym modyfikowanym	rodowym modyfikowanym
Katalizator	HCo(CO) ₄	HCo(CO) ₃ P(n-C ₄ H ₉) ₃	HRh(CO)(PPh) ₃
Temperatura, °C	140-180	160-200	80-120
Ciśnienie, MPa	20-35	5-10	1,5-2,5
Stężenie katalizatora, %mas metalu (Co lub Rh) w odniesieniu do surowca olefinowego	0,1-1,0	0,5-1,0	<0,01
Stosunek produktów <i>n</i> -do <i>izo</i> -	(3-4) : 1	(6-7) : 1	(10-14) : 1 ¹⁾
Wydajność produktów, %mas:			
-aldehydów	80	-	96
-alkoholi	10	80	-
-parafin	1	15	2
-innych związków	9	5	2

1) w przypadku przeróbki α-olefin

Jak wynika z porównania zawartego w tabeli powyżej produkcja aldehydów realizowana z zastosowaniem katalizatora rodowego jest technologicznie dogodniejsza niż z zastosowaniem

konwencjonalnego katalizatora kobaltowego. Proces z katalizatorem prowadzi się pod znacznie niższym ciśnieniem (oszczędność energii) i uzyskuje w nim dużą selektywność. Poza tym prawie o 40% jest mniejsze zużycie gazu syntezowego, a także zużycie węglowodorów olefinowych liczone na 1 t wytworzonych aldehydów. Na 1 t wyprodukowanego aldehydu *n*-masłowego zużywa się ok. 675-700 kg propylenu wobec 930-956 kg w procesie z konwencjonalnym katalizatorem kobaltowym.

Jednak nadal 60% aldehydu *n*-masłowego produkuje się w świecie z użyciem niemodyfikowanego katalizatora kobaltowego, ponieważ korzyści osiągane z oszczędności surowcowych i energetycznych (niższe ciśnienie) nie kompensują kosztów związanych z bardzo wysoką ceną i trudną dostępnością katalizatorów modyfikowanych. Liczba instalacji stosujących katalizatory rodowe wzrasta. W latach osiemdziesiątych uruchomiono w świecie 15 takich instalacji, m. in. w Polsce.

Surowcem do produkcji 2-etyloheksanolu jest aldehyd *n*-masłowy z hydroformylowania propylenu. Produkcja 2-etyloheksanolu z etanolu lub acetyleny przez aldehyd octowy nie jest obecnie opłacalna. Również przeróbka na aldehyd *n*-masłowy aldehydu octowego otrzymanego metodą katalizacyjnego utleniania etylenu nie jest ekonomicznie konkurencyjna w stosunku do procesu hydroformylowania propylenu. Wynika to z faktu, że cena etylenu jest wyższa od ceny propylenu, a ponadto nieco większe jest zużycie etylenu na wytworzenie 1 t 2-EH (1,17 t etylenu wobec 1,12 t propylenu).

5.3.3.1.1. Metoda produkcji alkoholi oxo na przykładzie jednej instalacji

Etapy produkcji alkoholi oxo (2-etyloheksanolu, *n*-butanolu, izobutanolu):

- Synteza aldehydów masłowych (*n*-masłowego i izomasłowego) - reakcja hydroformylowania propylenu w układzie dwufazowym ciec-z-gaz; rodowy katalizator hydroformylowania jest bardzo czuły na zmiany temperatury, dlatego konieczny jest precyzyjny system jej regulacji.
- Aldolizacja aldehydu *n*-masłowego 1% NaOH, powstaje 2-etylo-3-propyloakroleina (EPA)
- Uwodornienie EPA
- Rafinacja 2-etyloheksanolu
- Uwodornienie aldehydów masłowych uzupełnionych opcjonalnie aldehydem *n*-masłowym
- Rafinacja *n*-butanolu, izobutanolu

5.3.3.1.1.1. Surowce i materiały pomocnicze do produkcji

Surowce do produkcji alkoholi oxo:

- Propylen o czystości polimerowej (zawartość propylenu min. 99.6 %mol.), ewentualnie propylen o czystości chemicznej (zawartość propylenu min. 96.0 %mol.)
- Gaz syntezowy (syn-gaz) – prawie równomolowa mieszanina tlenku węgla i wodoru
- Wodór

Materiały pomocnicze do produkcji alkoholi oxo:

- Ług sodowy – 45 % wodny roztwór
- Katalizatory hydroformylowania:
Acetyloacetonianokarbonylotrifenylofosfinorod (I) – $(\text{CO})\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ lub (Acetyloacetoniano)dikarbonylorod (I) – $(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$
Trifenylofosfina – $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
- Katalizatory oczyszczania propylenu:
 - Aktywowany tlenek glinu – rozkład COS oraz usuwanie związków chloru z propylenu (Selexsorb COS)
 - Tlenek cynku – usuwanie H_2S i cyjanków
 - Węgiel aktywny aktywowany miedzią – usuwanie pozostałych związków siarki i chloru z propylenu
 - Pallad osadzony na tlenku glinu – usuwanie tlenu oraz selektywne uwodornienia węglowodorów nienasyconych

5.3.3.1.1.2. Emisja z instalacji 2-etyloheksanolu

Tabela 13. Wielkość emisji w warunkach normalnej pracy instalacji

Miejsce	Parametr	Czas pracy h/rok	Emisja		
			kg/h	kg/dobę	kg/rok
Zrzuty z łapaczki	ChZT (tlen)	8000	1.2	28.8	9 600
Zrzuty z dekantera	ChZT (tlen)	8000	180	4 320	1 440 000
Agregat próżniowy	n-butanol	8000	0.49	11.9	3 950
	metan	8000	0.32	7.74	2 580
Zbiorniki 2-EH	2-etyloheksanol	4780	0.0425	1.02	203
Zbiorniki butanoli	n-butanol	7604	0.0560	1.35	426
	izobutanol	7391	0.0965	2.32	714
Nalewaki do cystern butanoli	n-butanol	308	1.8	9.03	116
	izobutanol	386	3.15	20.5	330
Nalewaki do cystern 2-EH	2-etyloheksanol	1267	0.169	1.25	66
Nalewaki do autocystern 2-EH	2-etyloheksanol	224	0.169	1.07	12
Wytwornica pary	SO ₂	8000	0.49	2.40	800
	NO ₂	8000	5.06	124.8	41 600
	CO	8000	2.73	23.1	7 710
	CO ₂	8000	4970	119 292	39 764 000
	Pył PM 10	8000	0.08	4.14	1 380
Pochodnia	SO ₂	8000	0.0018	0.045	15
	NO ₂	8000	0.045	1.08	360
	CO	8000	0.011	0.27	90
	CO ₂	8000	42	1008	336 000
	Pył PM 10	8000	0.0054	0.13	42

5.3.3.1.1.2.1. Emisja w stanach awaryjnych

W czasie awarii może nastąpić emisja następujących zanieczyszczeń:

- propylen zanieczyszczony innymi węglowodorami C₁ ÷ C₄
- tlenek węgla
- wodór
- aldehydy masłowe
- ług sodowy
- 2-Etyloheksanol
- n-butanol
- izobutanol

5.3.3.1.1.2.2. Odpady z instalacji alkoholi oxo

Tabela 14 Charakterystyka odpadów z instalacji oxo

Charakterystyka odpadu	Ilość	Sposób postępowania
Aktywny tlenek glinu – usuwanie związków chloru z propylenu	5.8 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż
Tlenek cynku – usuwanie H ₂ S i cyjanów z gazu syntezowego i propylenu	15.7 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż
Węgiel aktywny aktywowany miedzią – usuwanie pozostałych związków siarki i	4.2 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż

chloru z propylenu		
Pallad osadzony na tlenku glinu – usuwanie tlenu oraz selektywne uwodornienia węglowodorów nienasyconych z propylenu i gazu syntezowego	9.7 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż
Węgiel aktywny – sorpcja karbonylków żelaza i niklu z gazu syntezowego	5.6 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż
Siarczek platyny osadzony na tlenku glinu – usuwanie tlenu oraz COS z gazu syntezowego	6.5 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż
Kaustyfikowany tlenek glinu – usuwanie związków chloru z gazu syntezowego	5 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż
Katalizator uwodornienia aldehydów masłowych	4.9 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż
Katalizator uwodornienia aldehydów masłowych	9.4 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż
Katalizator uwodornienia EPA	34 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż
Katalizator uwodornienia EPA	24 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż
Katalizator polishingu	6.8 Mg/3 lata	Magazynowanie max. 3 lata potem utylizacja lub odsprzedaż
Odpady remontowe: izolacja, złom stalowy, zużyte uszczelki, czyściwo, gruz budowlany, zużyte oleje, smary, materiały konstrukcyjne zawierające azbest	Nie do określenia	Wysypisko odpadów, wysypisko odpadów niebezpiecznych, utylizacja

5.3.3.1.1.3. Systemy ograniczające emisję zanieczyszczeń

-Skolektorowana instalacja PVG (wydmuchy z zaworów bezpieczeństwa) kierująca wszystkie wydmuchy do pochodni, co uniemożliwia zanieczyszczenie atmosfery metanem, tlenkiem węgla, wodorem, propanem, propylenem, aldehydami masłowymi oraz butanolami i oktanołem.

-Łapaczka ścieków, do której kierowane są wszystkie strumienie wodne wyprowadzane z instalacji, a także wody deszczowe z tac oraz ewentualne zrzuty awaryjne. Łapaczka pozwala na usunięcie warstwy organicznej z powierzchni wody. Faza organiczna jest następnie spalana w wytwornicy pary.

-Tace betonowe pod aparatami uniemożliwiają przedostanie się ewentualnych zrzutów awaryjnych (np. w przypadku rozszczelnienia się aparatu) do gleby. Zrzuty takie są kierowane poprzez specjalny system kanalizacyjny do łapaczki ścieków. To samo dotyczy wody deszczowej, która padając na instalację może się zanieczyścić – również ona dzięki tacom przechodzi przez łapaczkę ścieków.

-Studzienki bezodpływowe służą do gromadzenia fazy organicznej oraz wodnej, których miejsce powstawania można określić, np. punkty poboru próbek analitycznych. Jest to system kolektorów i zbiorników podziemnych służących do czasowego przechowywania tych ścieków. Okresowo są one wypompowywane i w zależności od rodzaju kierowane do spalania w wytwornicy pary lub też zwracane ponownie do procesu.

-Stripper wodny – służy do oczyszczania strumieni wodnych z instalacji zawierających związki organiczne. Poprzez destylację z parą wodną następuje odpędzenie nadmiaru organiki z wody –

oczyszczona woda kierowana jest do łapaczki. Natomiast faza organiczna kierowana jest do kolumny wstępnej destylacji butanoli.

- Pochodnia – służy do spalania zrzutów awaryjnych oraz gazów powstających w nadmiarze podczas rozruchu instalacji.

- System detektorów CO i propylenu – przede wszystkim chroni ludzi, informując ich o lokalnym zagrożeniu, ale też jednocześnie pozwala na szybkie wykrycie ewentualnych nieszczelności o ograniczenie do minimum czasu trwania niekontrolowanej emisji do atmosfery.

- Wytwornica pary – jedynym paliwem tej instalacji są purge-gazy z instalacji aldehydów i alkoholi oraz paliwo ciekłe powstające ze składników ciężkich

5.3.3.1.1.4. Zastosowanie 2-etyloheksanolu

2-Etyloheksanol ma następujące zastosowanie:

- Słabo lotny rozpuszczalnik dla olejów roślinnych, tłuszczów zwierzęcych, żywic, wosków i produktów petrochemicznych

- Składnik słabo lotnych rozpuszczalników stosowanych w przemyśle barwników oraz powłok malarskich i lakierniczych (np. w tuszach drukarskich i pieczętkarskich, lakierach do malowania zanurzeniowego itp.)

- Dodatek uszlachetniający poprawiający plastyczność oraz połysk powłok termoutwardzalnych

- Dodatek dyspergujący i nawilżający w pastach barwiących

- Czynnik ekstrakcyjny w produkcji barwników i aromatów spożywczych

5.3.3.1.1.5. Zastosowanie n-butanolu i izobutanolu

n-Butanol i izobutanol mają następujące zastosowanie:

- Przemysł barwników, farb i lakierów: rozpuszczalniki dla różnych barwników (stosowane np. w tuszach do drukarek)

- Substrat w produkcji estrów (np. octanów, maślanów) stosowanych jako rozpuszczalniki oraz środki zapachowe

- W produkcji tzw. bieli tytanowej – tworzy związki pośrednie tytanu w procesie produkcyjnym

- W farbach zapobiega powstawaniu zmętnień w nałożonej warstwie farby oraz poprawia jej płynność

- Jako czynnik zmniejszający lepkość w farbach wodorozcieńczalnych oraz czynnik zmieniający przewodność elektryczną w farbach rozpylanych elektrostatycznie.

- Przemysł tworzyw sztucznych: do produkcji dodatków do tworzyw sztucznych (plastyfikatorów), do produkcji żywic butylowanych, melaminowo-formaldehadowych oraz mocznikowo-formaldehadowych wykazujących się bardzo dużą stabilnością koloru i wysokim połyskiem; żywice powstałe na bazie izobutanolu mają niższą temperaturę twardnienia niż żywice powstałe na bazie *n*-butanolu

- Jako rozpuszczalnik w produkcji lakierów nitrocelulozowych oraz tzw. czynnik sprzęgający poprawiający właściwości tych lakierów

- Jako rozpuszczalnik stosowany w czasie powlekania powierzchni żywicami mocznikowo-formaldehadowymi oraz melaminowo-formaldehadowymi

5.3.3.2 Metoda produkcji ftalanu dwubutyłu (FDB)

Ftalan dwubutyłu (FDB) otrzymuje się w periodycznym procesie katalitycznej estryfikacji bezwodnika kwasu ftalowego alkoholem butylowym. Proces prowadzi się kolejno w węzłach: estryfikacja, destylacja, rafinacja, filtracja produktu

5.3.3.2.1. Surowce do produkcji

Surowce podstawowe:

- *n*-butanol

- bezwodnik ftalowy ciekły

Materiały pomocnicze:

- węgiel aktywny
- ług sodowy
- kwas metanosulfonowy,
- tkanina filtracyjna.

5.3.3.2.2. Emisja do powietrza z instalacji ftalanu dwubutyłu

Tabela 15. Emisja z instalacji FDB

Określenie źródła	Rodzaj substancji zanieczyszczającej	Wielkość emisji	
		kg/h	t/rok
Produkcja FDB	Alkohol		
	n-butyłowy	2,86	0,450
	BKF	$6,3 \cdot 10^{-3}$	0,001
	Ftalan dibutyłu	0,105	0,017

5.3.3.2.3. Odpady

Tabela 16. Odpady z instalacji FDB

Źródło	Rodzaj i skład	Ilość Mg /rok	Sposób postępowania	Wskaźnik kg/t
filtracja	szlam pofiltracyjny (węgiel aktywny, ftalan dwubutyłu)	0,400	Szlam przekazuje się do unieszkodliwienia na centralną oczyszczalnię ścieków lub odbiorcom zewnętrznym	0,08
filtracja	zużyte tkaniny filtracyjne	0.075	okresowy wywóz na zakładowe składowisko	0,015

5.3.3.2.4. Zastosowanie ftalanu dwubutyłu

Ftalan dwubutyłu stosowany jest jako plastyfikator w przetwórstwie tworzyw sztucznych oraz w przemyśle farb i lakierów, jako składnik kompozycji zapachowych i klejów.

5.3.3.3. Metoda produkcji ftalanu dwuizobutyłu

Ftalan dwuizobutyłu otrzymuje się w periodycznym procesie katalitycznej estryfikacji bezwodnika kwasu ftalowego alkoholem izobutyłowym.

Pierwszym etapem procesu jest estryfikacja w estryfikatorze mieszalnikowym, do którego po przedmuchiowaniu azotem odtlenionym dozuje się:

- czysty alkohol izobutyłowy,
- ciekły bezwodnik ftalowy,
- alkohol nadmiarowy izobutyłowy
- katalizator kwasowy.

Kolejne węzły procesu to: neutralizacja, mycie, destylacja i rafinacja produktu.

5.3.3.3.1. Surowce do produkcji ftalanu dwuizobutyłu

Surowce podstawowe:

- izobutanol,
- bezwodnik ftalowy ciekły

Materiały pomocnicze:

- węgiel aktywny,
- ług sodowy
- kwas metanosulfonowy,
- tkanina filtracyjna.

5.3.3.3.2. Emisja do powietrza z instalacji ftalanu dwuizobutyłu

Tabela 17 Emisja do powietrza z instalacji FDIB

Określenie źródła	Rodzaj substancji zanieczyszczającej	Wielkość emisji	
		kg/h	t/rok
Produkcja FDIB	Alkohol		
	izobutyłowy	4,44	0,613
	BKF	$6,3 \cdot 10^{-3}$	0,001
	Ftalan dibutyłu	0,105	0,017

5.3.3.3.3. Ścieki wodne z instalacji ftalanu dwuizobutyłu

Źródłem ścieków na instalacji ftalanów: dwubutyłu, dwuizobutyłu, dwuizononyłu jest destylacja wód odpadowych z procesów wymienionych w tabeli poniżej. Wyroby te produkowane są naprzemiennie na jednej instalacji.

Tabela 18 Ścieki z instalacji FDIB, FDB i FDIN

Źródła	Ilość m ³ /h	Jakość ścieków	Miejsce odprowadzenia	Średnie stężenie CHZT /mgO ₂ /dm ³ /	Wskaźnik [kgO ₂ /Mg]
estryfikacja neutralizacja mycie destylacja	2,0	ftalan dwubutyłu sole sodowe n-butanol	Studzienka przemysłowa	16 500	60

5.3.3.3.4. Odpady z instalacji ftalanu dwuizobutyłu

Tabela 19 Odpady z instalacji FDIB

Źródło	Rodzaj i skład	Ilość Mg/rok	Sposób postępowania	Wskaźnik kg/t
filtracja	szlam pofiltracyjny (węgiel aktywny, ftalan dwuizobutyłu)	0,400	Szlam przekazuje się do unieszkodliwienia na centralną oczyszczalnię ścieków lub przekazywany jest odbiorcom zewnętrznym	0,08
filtracja	zużyte tkaniny filtracyjne	0.075	Okresowy wywóz na zakładowe składowisko odpadów	0,015

			poprodukcyjnych	
--	--	--	-----------------	--

5.3.3.3.5. Systemy ograniczenia emisji

Systemy ograniczenia emisji do atmosfery, wód i gruntu:

-Chłodnice powietrzne i chłodnica wodna, do których kierowane są gazy odlotowe ze zbiornika magazynowego estru. Wykroplona w chłodnicy wodnej ciecz zawracana jest do procesu, pozostałe gazy usuwane są do atmosfery.

-Węzeł destylacji wód odpadowych na instalacji FDB, FDIB, FDIN.

5.3.3.3.6 Zastosowanie ftalanu dwuizobutyłu

Falan dwuizobutyłu stosowany jest jako dodatkowy, uzupełniający zmiękcacz polichloru winylu, poprawiający żelowanie.

5.3.3.4. Metoda produkcji ftalanu dwuizononyłu (FDIN)

Ftalan dwuizononyłu (FDIN) otrzymuje się w periodycznym procesie katalitycznej estryfikacji bezwodnika kwasu ftalowego alkoholem izononyłowym.

Pierwszym etapem procesu jest estryfikacja w estryfikatorze mieszalnikowym, do którego po przedmuchaniu odtlenionym azotem dozuje się surowce. Kolejne etapy procesu to: neutralizacja, mycie, destylacja, rafinacja produktu.

5.3.3.4.1. Surowce do produkcji ftalanu dwuizononyłu

Surowce podstawowe:

-izononanol,

-bezwodnik ftalowy ciekły

Materiały pomocnicze:

-węgiel aktywny,

-ług sodowy

-kwas metanosulfonowy,

-tkanina filtracyjna.

5.3.3.4.2. Emisja do powietrza z instalacji ftalanu dwuizononyłu

Tabela 20. Emisja do powietrza z instalacji FDIN

Określenie źródła	Rodzaj substancji zanieczyszczającej	Wielkość emisji	
		kg /h	t /rok
Produkcja FDIB	Alkohol i-nonyłowy	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	BKF	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	Ftalan diizononyłu	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$

5.3.3.4.3. Odpady z instalacji ftalanu dwuizononyłu

Tabela 21. Odpady z instalacji FDIN

Źródło	Rodzaj i skład	Ilość Mg /rok	Sposób postępowania	Wskaźnik kg/t
filtracja	Szlam pofiltracyjny (węgiel aktywny, ftalan dwubutyłu)	0,160	Szlam przekazywany jest do unieszkodliwienia na centralną oczyszczalnię ścieków lub odbiorcom zewnętrznym	0,08
filtracja	zużyte tkaniny filtracyjne	0.030	Okresowy wywóz na zakładowe składowisko odpadów	0,015

			poprodukcyjnych	
--	--	--	-----------------	--

5.3.3.4.4. Systemy ograniczenia emisji

Systemy ograniczenia emisji do atmosfery, wód i gruntu:

- Chłodnice powietrzne i chłodnica wodna, do których kierowane są gazy odlotowe ze zbiornika magazynowego estru. Wykroplona w chłodnicy wodnej ciecz zawracana jest do procesu, pozostałe gazy usuwane są do atmosfery
- Węzeł destylacji wód odpadowych na instalacji FDB, FDIB, FDIN.

5.3.3.4.5. Zastosowanie ftalanu dwuizononylu

Ftalan dwuizononylu stosowany jest jako plastyfikator w przetwórstwie tworzyw sztucznych oraz w przemyśle farb i lakierów

5.3.3.5. Metoda produkcji ftalanu dwuoktylu (FDO)

Ftalan dwuoktylu otrzymuje się w ciągłym procesie katalitycznej estryfikacji bezwodnika kwasu ftalowego alkoholem 2-etyloheksylovym. Pierwszym etapem procesu jest bezkatalityczna, prowadzona w podwyższonej temperaturze, estryfikacja bezwodnika ftalowego alkoholem 2-etyloheksylovym do ftalanu mono-2-etyloheksylovowego przeprowadzana okresowo w zbiornikach przygotowania mieszanek. Tak przygotowana mieszanka zasila w sposób ciągły kaskadę czterech reaktorów zbiornikowych.

Kolejne etapy procesu to: neutralizacja, mycie, destylacja, osuszanie i rafinacja z węglem aktywnym.

5.3.3.5.1. Surowce do produkcji ftalanu dwuoktylu

Surowce podstawowe:

- oktanol
- bezwodnik ftalowy ciekły

Materiały pomocnicze:

- węgiel aktywny,
- ług sodowy
- kwas metanosulfonowy,
- tłaczyna filtracyjna

5.3.3.5.2. Emisja do powietrza z instalacji ftalanu dwuoktylu

Tabela 22. Emisja do powietrza z instalacji FDO

Określenie źródła	Rodzaj substancji zanieczyszczającej	Wielkość emisji	
		kg/h	t/rok
Produkcja FDO	Alkohol oktylovym	1,903	5,367
	BKF	$6,3 \cdot 10^{-3}$	0,011
	Ftalan dwuoktylu	0,066	0,033

5.3.3.5.3. Ścieki z instalacji ftalanu dwuoktylu

Źródłem ścieków na instalacji FDO jest destylacja wód odpadowych z procesów wymienionych w tabeli poniżej.

Tabela 23 Ścieki z instalacji FDO

Źródła	Ilość m ³ /h	Jakość ścieków	Miejsce odprowadzenia	Średnie stężenie ChZT mgO ₂ /dm ³	Wskaźnik
estryfikacja neutralizacja mycie destylacja suszenie	10	ftalan dwuoktylu sole sodowe sole sodowe oktanolu oktanol	studzienka kanalizacji przemysłowej	4 600	0,80m ³ /t 15 kgO ₂ /t

5.3.3.6. Metody produkcji bezwodnika kwasu ftalowego

Bezwodnik ftalowy otrzymuje się przez utlenianie naftalenu lub o-ksylenu prowadzone w fazie gazowej z zastosowaniem stacjonarnej lub fluidalnej warstwy katalizatora. Ze stechiometrycznych uwarunkowań wynika, że teoretycznie na wyprodukowanie 1 tony bezwodnika potrzeba 0,87 t naftalenu lub tylko 0,72 t o-ksylenu. Z uwzględnienia tych wskaźników, wydajności bezwodnika ftalowego uzyskiwanych w instalacjach przemysłowych oraz różnic cen naftalenu o-ksylenu wynika preferowanie o-ksylenu. W niektórych krajach, m. in. i w Polsce, BKF produkuje się przede wszystkim z naftalenu. Stosowany jest zarówno naftalen petrochemiczny jak i koksochemiczny, zawierający domieszkę do 15% metylonaftalenów.

W tabeli poniżej porównano parametry i wskaźniki procesów produkcji BKF z naftalenu i z o-ksylenu z zastosowaniem stacjonarnej warstwy katalizatora wanadowego.

Tabela 24. Porównanie procesów produkcji bezwodnika ftalowego z naftalenu i z o-ksylenu z zastosowaniem stacjonarnej warstwy katalizatora wanadowego

Parametry lub wskaźniki	Konwencjonalne procesy utleniania		Utlenianie o-ksylenu
	Naftalenu	o-ksylenu (niskoenergetyczny proces <i>Ftalital</i>)	Utlenianie o-ksylenu (proces <i>LAR</i>)
Temperatura, °C	360-400	370-410	370-400
Ciśnienie, MPa	0,098	0,035	0,02
Czas zetknięcia, s	0,6-1,5	4-5	
Stosunek molowy			
Powietrze:węglowodór	18:1 do 25:1	18:1 do 20:1	9,5:1
Stężenie o-ksylenu, g/m ³	-	65	134
Wydajność BKF			
-t/surowca	0,96-1,0	1,05-1,1	1,1
-%mol	75-80	65-75	78,8

Poniżej opisano wytwórnictwo bezwodnika kwasu ftalowego, gdzie proces wytwarzania polega na katalitycznym utlenieniu, przy pomocy powietrza, par o-ksylenu i naftalenu w oddzielnych reaktorach na stacjonarnym złożu katalizatora. Po utlenieniu następuje wydzielenie surowego produktu z gazów poreakcyjnych na drodze kondensacji desublimacyjnej. Produkt surowy poddaje się wstępnemu oczyszczaniu poprzez rafinację termiczno - chemiczną i dalszemu oczyszczaniu poprzez destylację próżniową.

5.3.3.6.1. Surowce do produkcji bezwodnika kwasu ftalowego

Surowce i materiały pomocnicze: o-ksylen, naftalen, therminol 66, węglan sodu, eter dwufenylu, dwufenyl, powietrze, azot, azotyn sodu, azotan potasu. Katalizator tytanowo -wanadowy :zawartość

nośnika: węgiel krzemu - 88÷91 %, zawartość V₂O₅: 0,4 ÷0,6 %, zawartość tlenku tytanu; Ti₂O₃ - 8÷12 %

Czynniki energetyczne: para 0,6 MPa, para 1,5 MPa, woda przemysłowa, woda zdemineralizowana, azot 0,4 MPa, gaz opałowy, powietrze pomiarowe 0,4 MPa, energia elektryczna 220-380 V.

5.3.3.6.2. Emisja do powietrza z instalacji bezwodnika kwasu ftalowego

Tabela 25 Emisja do powietrza z instalacji BKF

Emiter	Rodzaj zanieczyszczeń	Emisja	
		kg / h	t / rok
Stokaż naftalenu	naftalen	1,43	0,294
Zbiornik rozładowczy naftalenu	naftalen	Ilości śladowe	
Zbiornik stokażowy o-ksylenu	o-ksylen	0,775	0,261
Zbiornik przejściowy o-ksylenu	o-ksylen	0,021	0,036
Piecze grzewcze Paliwo : gaz koksowniczy Moc cieplna 2 x 0,700 MW _t	SO ₂	0,0108	0,09
	NO ₂	0,21	1,734
	CO	0,104	0,858
	pył	0,0044	0,036
	CO ₂	242	2004
Odparowanie naftalenu z pozostałości	naftalen	0,0130	0,108
Wytłoczenie pozostałości	naftalen	3,14	0,006
Ogrzewanie startowe	SO ₂	0,0049	0,0007
	NO ₂	0,0820	0,0120
	CO	0,0470	0,0068
	pył	0,0020	0,0003
	CO ₂	109,2	15,7
Kondensatory BKF	CO	400,0	3343
	BKF	17,0	142,2
	BKM	2,0	16,7
	CO ₂	1412,5	11846
Zbiorniki surowego BKF	BKF	0,305	2,629
Zbiorniki surowego BKF na BF II	BKF	4,32	5,73
Rafinatory	Kwas benzoowy	0,0033	0,012
	BKF	0,47	2,30
	BKM	0,0091	0,045
	naftalen	3,6·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³
Destylatory: wytłaczanie pozostałości podestylacyjnej	BKF	5,368	0,247
Wytłaczanie pozostałości podestylacyjnej	BKF	Ilości śladowe	
Piecze grzewcze Paliwo: gaz koksowniczy. Moc cieplna: 1,16 KW _t x 2	SO ₂	0,018	0,152
	NO ₂	0,348	2,954
	CO	0,172	1,462
	PM10-pył	0,0078	0,060
	CO ₂	402	3412
Zbiorniki BKF skolektorowane	BKF	Ilości śladowe	
Zbiorniki buforowy BKF	BKF	0,0047	0,040
Zbiorniki produktu ciekłego, cysterna kolejowa przy załadunku	BKF	0,314	1,681
Zbiorniki układu płatkowania BKF	BKF	0,314	0,022
Płatkowanie i pakowanie BKF	BKF	1,2	0,240
Nalewanie BKF do cystern samochodowych	BKF	0,518	1,477
Pompy próżniowe destylacji odpędowej	BKF	Ilości śladowe	

Pompy próżniowe destylacji przedgonowej	BKF	Ilości śladowe
Pompy próżniowe redestylacji	BKF	Ilości śladowe

5.3.3.6.3. Odpady z instalacji bezwodnika kwasu ftalowego

-Stop saletry: służy do odbioru ciepła reakcji w reaktorach. Odpad to wodny roztwór stopu saletry o składzie ok. 50% NaNO_2 i ok. 50% KNO_3 (50 ton / 5 lat)

-Pozostałość po destylacji naftalenu (ok. 12 ton/rok):

zawartość naftalenu - nie więcej niż 40 %

zawartość części smolistych – ok. 50 %

zawartość siarki – nie więcej niż 0,5 %

zawartość popiołu – nie więcej niż 2,0 %

zawartość chloru w przeliczeniu na NaCl – ok. 0,03 %

wartość opałowa – 20 MJ/kg

-Pozostałość po destylacji BKF (ok. 650 ton/rok):

-Zużyte katalizatory: ciała stałe, niepalne, zawierające metale przejściowe lub ich związki zaliczane do substancji niebezpiecznych (tj. tlenki: chromu, wanadu, molibdenu, miedzi, niklu); odpady występują w postaci kulek, drobnych wytłoczek, pastylek i pod względem właściwości zachowują cechy materiału, z którego są wykonane (21 ton / 5÷7 lat)

Tabela 26. Odpady z instalacji BKF

Źródła	Jakość ścieków	Ilość m^3/h	Miejsce odprowadzenia	Ilość ścieków w $\text{m}^3/\text{Mg BKF}$
Wymywanie gazów	BKF BKM Naftochinony Bezwodnik cytrakonowy Ftalid Kwas benzoowy	~ 12	Kolektor	4,4
Ścieki z wymywania gazów pokondensacyjnych powstają wskutek wymywania wodą zanieczyszczeń organicznych w skrubach z gazów pokondensacyjnych, pozostałych po reakcji selektywnego utleniania naftalenu i o-ksylenu na stacjonarnych złożach katalizatorów. Stężenie ChZT w odprowadzanych ściekach waha się od 11 000 do 54 000 mgO_2/dm^3				
Basen resztek BKF	BKF BKM Kwas benzoowy Naftochinony	~ 0,5	Kolektor	0,2
Ścieki z basenu powstają na skutek rozpuszczania związków organicznych podczas hydrotransportu resztek na składowisko i filtracji poprzez resztki w komorze osadowej, nadmiar wody poprzez przelew w postaci ścieków jest odprowadzany. Stężenie ChZT w odprowadzanych ściekach waha się od 60 000 do 250 000 mgO_2/dm^3				
Zamknięcie barometryczne	BKF BKM Kwas benzoowy	~ 5	Kolektor	1,8
Ścieki powstają na skutek wymywania w skrubach próżniowych związków organicznych z oparów wydzielanych podczas destylacji próżniowej oraz nadmiaru wody stosowanej w pompach próżniowych z pierścieniem wodnym. Stężenie ChZT w odprowadzanych ściekach waha się od 120 do 130 mgO_2/dm^3				

5.3.3.6.4. Zastosowanie bezwodnika kwasu ftalowego

Bezwodnik kwasu ftalowego stosuje się do otrzymywania zmiękczaczy dla przetwórstwa mas plastycznych, głównie polichlorku winylu, do produkcji farb i lakierów ftalowych, żywic poliestrowych, barwników.

5.3.3.7. Metody produkcji bezwodnika kwasu maleinowego (BKM)

Bezwodnik maleinowy otrzymuje się w przemyśle przede wszystkim metodą katalitycznego utleniania benzenu w fazie gazowej. W ciągu ostatnich kilkunastu lat obserwuje się rosnącą rolę procesu produkcji tego bezwodnika metodą utleniania n-butenów. Są również instalacje, w których surowcem jest cała frakcja C₆, zwykle po uprzednim wydzieleniu 1,3-butadienu i izobutyleny. W reakcji utleniania n-butenów stosuje się jako katalizatory V₂O₅ promotowany tlenkiem fosforu, osadzony na SiO₂.

W przypadku utleniania benzenu jedynym produktem ubocznym jest CO₂. Natomiast utlenianie węglowodorów C₆ przebiega mało selektywnie. Produkty ubocznych reakcji utleniania to: kwas mrówkowy, formalina, aldehyd i kwas octowy, akroleina. Obecność kwasów w produktach procesu wymusza zastosowanie aparatury ze stali szlachetnych.

W tabeli poniżej porównano wskaźniki z procesów produkcji bezwodnika maleinowego z zastosowaniem różnych surowców.

Tabela 27. Wskaźnikowe porównanie (w odniesieniu do kosztów produkcji z benzenu) procesów produkcji bezwodnika maleinowego z różnych surowców

Wskaźnik	Proces utleniania			
	Benzenu S	n-butenów		n-butanu
		S	F	
Zużycie surowca, t/t BKM	1,29	1,45	1,31	1,15
Koszt surowca, %				
-benzen	100	-	-	-
-n-buteny	-	180	180	-
-n-butan	-	-	-	65
Koszty energii	100	170	71	71
Koszt własny BKM, %	100	108	91	43

S- proces w stacjonarnej warstwie katalizatora; F –proces w warstwie fluidalnej

Poniżej opisano instalację gdzie surowcem do otrzymywania bezwodnika kwasu maleinowego jest benzen. Na tej instalacji bezwodnik kwasu maleinowego otrzymuje się w procesie katalitycznego utleniania benzenu zawartego w mieszaninie z powietrzem, w reaktorze rurkowym, na katalizatorze wanadowo-molibdenowym, w temperaturze 400÷500°C. Powstały bezwodnik kwasu maleinowego wydzielany jest z gazów poreakcyjnych częściowo przez wykroplenie i częściowo przez wymycie wodą w dwustopniowej absorpcji, otrzymuje się roztwór kwasu maleinowego. Gazy poabsorpcyjne, zawierające bezwodnik kwasu maleinowego, nieprzereagowany benzen i produkty spalania, tlenek i dwutlenek węgla, kierowane są do spalania katalitycznego. Część gazów poabsorpcyjnych (około 45%) kierowana jest do instalacji katalitycznego dopalania „Swingtherm”, a część (około 55%) do instalacji „Katerm”. Gazy odlotowe z obu instalacji kierowane są do atmosfery wspólnym emiterem- kominem gazów zrzutowych. Wodny roztwór kwasu maleinowego, po osiągnięciu stężenia około 40%, poddawany jest dehydratacji w procesie azeotropowej destylacji. Czynnikiem odwadniającym jest o-ksylen. Otrzymany w kolumnie odwadniającej ksylenowy roztwór bezwodnika maleinowego wraz z surowym BKM poddaje się destylacji uzyskując czysty bezwodnik kwasu maleinowego

5.3.3.7.1. Surowce do produkcji bezwodnika kwasu maleinowego

Surowce: - benzen, powietrze

Materiały pomocnicze: - o-ksylen, NaNO₂, KNO₃.

5.3.3.7.2. Emisja do powietrza z instalacji bezwodnika kwasu maleinowego

Tabela 28. Emisja do powietrza

Emisja sumaryczna z instalacji BKM	Wielkość emisji		
	kg/h	kg/dobę	Mg/rok
Tlenek węgla	20,0	480,0	160,0
Benzen	1,140	27,36	8,875
O-ksylen	0,634	15,216	0,318
BKM	1,967	47,208	9,534
Formaldehyd	0,8	19,2	6,4
Dwutlenek węgla	1800	43200	14400

5.3.3.7.3. Odpady z instalacji bezwodnika kwasu maleinowego

Odpady: zużyty katalizator molibdenowo-wanadowy z węzła utleniania benzenu, ilość tego odpadu wynosi średnio ok. 2,5 Mg na rok

-Osady z podczyszczalni ścieków pochodzące z mycia układu destylacyjnego, ilość wytwarzanego odpadu wynosi ok. 12,4 Mg na rok.

-Zużyty stop saletrzany /mieszanina KNO_3 i NaNO_2 / pochodzący z układu saletrzanego, ilość zużytego stopu wynosi ok. 50 Mg na 5 lat

5.3.3.7.4. Zastosowanie bezwodnika kwasu maleinowego

Bezwodnik maleinowy znajduje głównie zastosowanie w produkcji żywic poliestrowych, kwasów spożywczych (kwas fumarowy), środków pomocniczych dla papiernictwa i włókiennictwa (polimery estrów kwasu maleinowego)

5.3.3.8. Metody otrzymywania fenolu i acetonu

Najbardziej ekonomiczną metodą otrzymywania fenolu jest metoda kumenowa, w której otrzymuje się równolegle wartościowy koprodukt - aceton. Produkcja fenolu metodą kumenową przebiega w trzech etapach:

- wytwarzanie kumenu w procesie alkirowania benzenu propylenem
- utlenianie kumenu do jego wodoronadtlenku
- rozkład wodoronadtlenku kumenu pod wpływem kwasu do fenolu i acetonu

Ze względu na wybuchowość wodoronadtlenku kumenu eksploatację wytwórni fenolu wymaga sprawnie działającej automatyki i szczególnie odpowiedzialnej pracy załogi.

Kumenowa metoda produkcji fenolu jest zdecydowanie dominująca, głównie ze względu na koszt własny fenolu „kumenowego”, jest on o 30-40% niższy od kosztów własnych fenolu produkowanego przez utleniające chlorowanie benzenu, z toluenu przez kwas benzoesowy czy z benzenu przez cykloheksan czy cykloheksanol.

Synteza fenolu metodą kumenową jest uznawana za najlepszą nie tylko ze względu na równoległe otrzymywanie dwóch rynkowych produktów (fenoli i acetonu), ale przede wszystkim dlatego, że w produkty te przekształca się praktycznie cała ilość surowców. Natomiast w przypadku produkcji fenolu, pośrednio przez chlorobenzen, uzyskuje się wprawdzie duże wydajności produktu, liczone na wyjściowy benzen, ale jednocześnie dwa pozostałe surowce (chlor i wodorotlenek sodu) przekształcają się w odpadowy chlorek sodu nieprzedstawiający większej wartości.

5.3.3.8.1. Emisje z produkcji fenolu /acetonu metodą kumenową

Typowa emisja do powietrza z nowoczesnej instalacji do produkcji fenolu /acetonu metodą kumenową to (w kg /t produktu): propylen (0,4), propan (0,2), benzen (0,2), aceton (0,9), kumen (0,4), NO_x (0,3), SO₂ (0,01), CO₂ (520).

Typowe ścieki z tej instalacji to:

-związki fenolu w ściekach wodnych zawraca się do procesu; powstaje 0,5 t/ t produktu i zawierają: fenol (0,1 kg/t), metanol (0,4 kg/t), DOC (2,4 kg/t)

-odpady- m. in. żywice jonowymienne 0,4 kg/t produktu

Konieczne jest zwrócenie należytej uwagi na problem ścieków i wydmuchów. Ścieki zawierające fenol można oczyścić tylko metodą biologiczną. W przypadku większych zrzutów fenolu trzeba uprzednio odzyskać go metodą ekstrakcji.

5.3.3.8.2. Zastosowanie fenolu

Główne zastosowania fenolu: produkcja Bisfenolu A (38%), żywic fenolowych (27%), kaprolaktamu (24%) i alkilofenoli (4%).

5.3.3.8.3. Zastosowanie acetonu

Aceton jest doskonałym rozpuszczalnikiem wielu substancji organicznych, zwłaszcza tłuszczów, olejów, żywic, nitrocelulozy. Stosuje się do produkcji chloroformu, alkoholu izopropylowego, niektórych preparatów farmaceutycznych.

5.3.3.9. Metody produkcji metanolu

Podstawą syntezy metanolu są egzotermiczne i odwracalne reakcje między składnikami gazu syntezowego, tlenkiem i dwutlenkiem węgla oraz wodorem. Dodatek CO₂ jest szczególnie istotny w przypadku realizowania syntezy na katalizatorach zawierających miedź. Zastosowanie katalizatorów miedziowych pozwala na obniżenie temp reakcji do 210-270⁰C, pod średnim ciśnieniem 5-15 MPa., co znacznie zmniejsza koszty produkcji metanolu, ponieważ:

- zmniejsza zużycie energii elektrycznej na sprężarce gazu syntezowego i gazu recykulowanego
- istnieje możliwość zastosowania sprężarek napędzanych turbinami parowymi zasilanymi parą z wytwórni gazu syntezowego zintegrowanej z instalacją syntezy metanolu
- znacznie ogranicza przebieg reakcji ubocznych przynoszących zmniejszenie zużycia gazu syntezowego o ok. 10%
- są oszczędności eksploatacyjne-rzadsze remonty, mniejsza liczba przestojów awaryjnych
- są mniejsze koszty budowy instalacji przemysłowych, bo sprężarki napędzane turbinami są znacznie tańsze od tłokowych sprężarek z silnikami elektrycznymi, które stosuje się w syntezie wysokociśnieniowej; zmniejszenie zużycia gazu syntezowego umożliwia zmniejszenie wielkości instalacji do produkcji i oczyszczania tego gazu; otrzymywanie bardziej czystego surowego metanolu (mniej produktów ubocznych) umożliwia zmniejszenie instalacji do jego destylacyjnego oczyszczania.

5.3.3.9.1. Emisje z instalacji metanolu

Zanieczyszczenia z produkcji:

- gazy odpadowe spala się w pochodni; są to NO_x i CO₂; emisję NO_x można ograniczyć przez obniżenie produkcji pary
- ścieki wodne kieruje się do biologicznej oczyszczalni; ścieki zawierają związki nieorganicznych chlorków
- stałe odpady odzyskuje się lub spala

5.3.3.9.2. Zastosowanie metanolu

Metanol stosuje się jako rozpuszczalnik, poza tym do produkcji formaldehydu, kwasu octowego i MTBE.

5.3.3.10. Metody produkcji MTBE

Syntezę eteru metylo-*tert*-butylowego (MTBE) prowadzi się w fazie ciekłej, pod ciśnieniem ok. 1,2 MPa w temp 90-100°C, w której selektywnie reaguje z metanolem tylko izobutylen. Stwarza to możliwość użycia jako surowca w procesie frakcji C₄ z krakingu katalitycznego lub z pirolizy olefinowej. Konieczne jest uprzednie usunięcie butadienu. Często też usuwa się butany i przerabia frakcję składającą się wyłącznie z butenów.

Technologie produkcji MTBE różnią się m. in. rozwiązaniem węzła syntezy-w miejsce reaktorów rurowych stosuje się np. reaktory z kilkoma warstwami katalizatora i chłodzeniem za pomocą zimnych strumieni surowców wprowadzanych pomiędzy te warstwy.

Zużycie energii elektrycznej i pary wodnej w instalacjach syntezy MTBE zależy od stopnia przereagowania izobutyleny i czystości produktu. W procesie *Snamprogetti* zużywa się na 1 t wytworzonego eteru 0,37 t metanolu, ok. 1,3 t frakcji butylenowej zawierającej 50% izobutyleny oraz 10-13 KWh energii elektrycznej i 0,5-0,7 t pary wodnej.

Instalacje MTBE są integrowane z instalacjami realizującymi inne procesy technologiczne.

W wyniku dużego zapotrzebowania na MTBE, komponentu benzyny bezołowiowej, jego produkcja ciągle wzrasta, stwarza to możliwość powiązania produkcji metanolu z różnych surowców a rafineryjną produkcją benzyn wysokooktanowych oraz węglowodorów aromatycznych i olefin.

5.3.3.10.1. Zastosowanie MTBE

MTBE jest komponentem benzyny bezołowiowej, ponadto z eteru otrzymanego z frakcji C₄ otrzymuje się czysty izobutylen.

5.3.3.11. Metody produkcji Bisfenolu A i alkilofenoli

Bisfenol A produkuje się na drodze kondensacji fenolu i acetonu wg dwóch wariantów procesu, jest to reakcja egzotermiczna:

I wariant: reakcję katalityczną prowadzi się w nadmiarze fenolu. Produkty reakcji to: bisfenol A, izomery bisfenolu A, oligomery bisfenolu A, chlorowódór i woda. Chlorowódór odzyskuje się w procesie destylacji, w wyniku tej operacji powstają wodne ścieki. Nadmiar fenolu, po destylacji, zawraca się do procesu. Za pomocą gorącego toluenu z mieszaniny poreakcyjnej wyprowadza się bisfenol A, izomery i oligomery bisfenolu A. Kolejne operacje to: chłodzenie mieszaniny, krystalizacja i separacja bisfenolu A.

II wariant: reakcję katalityczną również prowadzi się w nadmiarze fenolu lecz bez węzła wydzielania z gorącym toluenem. Konwersja acetonu wynosi prawie 100%. Bisfenol A wydziela się z mieszaniny reakcyjnej na drodze krystalizacji i separacji.

5.3.3.11.1. Emisja zanieczyszczeń

Zanieczyszczenia z I wariantu procesu:

-powietrza: HCl, fenol, toluen

-wody: woda reakcyjna jest oczyszczana przez destylację, neutralizację i kierowana do centralnej oczyszczalni ścieków

Zanieczyszczenia z II wariantu:

-powietrza: fenol

-wody: z wody reakcyjnej odzyskuje się aceton i fenol, a następnie kieruje się ją do biologicznej oczyszczalni ścieków

-odpady: frakcje ciężkie spala się w spalarni

5.3.3.11.2. Zastosowanie bisfenolu A

Bisfenol A znajduje zastosowanie do produkcji: żywic epoksydowych, poliwęglanów, polisulfonów oraz innych tworzyw i powłok.

5.3.3.12. *Metody produkcji glikolu etylenowego i tlenku etylenowego*

Europejskie zakłady chemiczne produkują mieszaniny tlenku etylenu i glikoli etylenowych w jednej instalacji, związki te można produkować osobno.

Tlenek etylenu otrzymuje się utleniając etylen tlenem lub powietrzem. Prawie 40% przerabia się do glikoli etylenowych, głównie monoetylenowego. Glikol ten jest stosowany przede wszystkim jako surowiec w produkcji włókien poliestrowych i poliuretanowych oraz jako komponent płynów nie zamarzających w niskich temperaturach. Wytwarzane ubocznie DEG i TEG znajdują zastosowanie jako absorbenty w instalacjach osuszania gazów.

PKN ORLEN jest jedynym producentem tlenku etylenowego i glikoli, ok. 80% tlenku przerabia się na miejscu do glikoli, a pozostałą ilość do oksyetylatów i etanoloaminy.

Tlenek etylenu jest substancją wyjątkowo niebezpieczną, przy zawartości powyżej 0,2% tlenu ulega wybuchowi, przechowywany w temp. powyżej 20°C ulega polimeryzacji, a wydzielane ciepło doprowadza do eksplozji. Ze względu na niebezpieczeństwo wynikające z transportu tlenku etylenu jego przetwarzanie powinno być w pobliżu jego wytwarzania.

W przemysłowej syntezie tlenku etylenu stosuje się dwa warianty technologiczne: utlenianie etylenu powietrzem lub tlenem. Do procesu katalizy heterogenicznej w fazie gazowej stosuje się metaliczne srebro osadzone na inertym nośniku, np. na tlenku glinu. Aby osiągnąć zadowalającą selektywność procesu prowadzi się go w temp. 240-275°C ze stopniem przereagowania etylenu w granicach 40-50%. Im niższą temperaturę się wybierze, tym korzystniej jest stosować zwiększone ciśnienie, co pozwala utrzymać pożądaną wydajność katalizatora.

Aby zapobiec zatruciu katalizatora srebrowego surowce do procesu (etylen, powietrze) poddaje się dokładnemu oczyszczaniu od acetyleny i związków siarki. Acetylen usuwa się z etylenu metodą selektywnego uwodornienia. Powietrze oczyszcza się ze związków siarki przez absorpcję w roztworze sodu i w wodzie.

W instalacjach utleniania etylenu podstawową trudnością technologiczną jest niebezpieczeństwo wybuchu mieszanin powietrze-etylen lub tlen-etylen. W warunkach normalnych mieszaniny etylen-powietrze nie są wybuchowe, jeśli zawartość etylenu wynosi poniżej 2,7 lub powyżej 34% objętości. W wyższej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem zagrożenie wzrasta. Niebezpieczeństwo wybuchu na instalacji jest duże, ale sprawna automatyka, ciągła kontrola składu mieszanin gazowych (chromatografy gazowe analizują kolejno strumienie wlotowe i wylotowe w reaktorach) umożliwia jego wyeliminowanie.

Innym zagadnieniem w instalacji produkującej tlenek etylenu jest jego toksyczność. Dopuszczalne stężenie tlenku etylenu w powietrzu wynosi 0,001 mg/dm³. Aby wyeliminować lub ograniczyć do minimum obecność tlenku etylenu w powietrzu należy stale i dokładnie sprawdzać szczelność aparatury, wszystkie manipulacje (zwłaszcza przy transporcie i magazynowaniu) należy wykonywać zgodnie z przyjętymi procedurami.

Surowcem w produkcji glikolu etylenowego jest zwykle surowy tlenek etylenu. Transport glikolu etylenowego jest znacznie bezpieczniejszy. Dlatego wytwarzanie tych dwóch produktów bardzo często realizuje się w zintegrowanym kompleksie instalacji. Taka integracja to również oszczędności energii wynikające z możliwości wykorzystania ciepła utleniania etylenu w instalacji wytwarzającej glikol (np. w wyparkach zagęszczających poreakcyjny roztwór glikoli).

Glikol etylenowy otrzymuje się w procesie hydratacji tlenku etylenu. Powstający glikol monoetylowy może dalej reagować z tlenkiem etylu i tworzyć glikol dietylenowy, a następnie trietylenowy. Przy odpowiednim doborze parametrów procesu hydratacji ok. 85% tlenku

przekształca się w glikol monoetylenowy, a tylko ok. 12% w DEG i ok. 3% w TEG. Przemysłowe procesy hydratacji tlenku etylenu w większości instalacji prowadzi się bez katalizatora, z zastosowaniem dużego nadmiaru wody (molowo 15-20krotnego), w temp. 180-200°C i pod ciśnieniem 1,8-2 MPa (wymagane, aby utrzymać reagującą mieszaninę w fazie ciekłej). Glikol monoetylenowy otrzymuje się z wydajnością ok. 85% w odniesieniu do przereagowanego tlenku etylenu.

5.3.3.12.1. Surowce do produkcji tlenku etylenu

Tabela 29 Zużycie surowców do produkcji tlenku etylenu

		Proces z tlenem	Proces z powietrzem
Etylen	Selektywność (%)	75-85	70-80
	Zużycie kg/tTE	750-850	800-900
Tlen	Zużycie kg/tTE	750-1100	

5.3.3.12.2. Emisja zanieczyszczeń do powietrza

W wielu przypadkach odpadowe strumienie gazowe lub ciekłe są kierowane do spalania razem z odpadowymi strumieniami węglowodorów z innych produkcji. Spala się w pochodniach, dopalaczach termicznych lub katalitycznych, paleniskach. Dlatego trudno jest określić wielkość emisji z danej produkcji w stosunku do całkowitej emisji z urządzenia spalającego. Więcej informacji na ten temat można znaleźć w dokumentach referencyjnych dotyczących szczegółowych metod ograniczenia ilości ścieków, zanieczyszczeń gazowych oraz spalania.

W metodzie opartej o powietrze, lotne związki organiczne emitowane są z odpowietrzenia absorbera odpowietrzenia kolumny destylacji frakcyjnej. W metodzie opartej o tlen głównym źródłem emisji jest odpowietrzenie absorbera i system absorpcji dwutlenku węgla.

Tabela 30 Emisja lotnych związków organicznych z instalacji produkcji tlenku etylenu

Zanieczyszczenie, kg/tTE	Metoda z powietrzem	Metoda z tlenem
Etan	6	3
Etylen	92	0,1-2,5
Tlenek etylenu	1	0,5

5.3.3.12.3. Emisja do wody z instalacji tlenku etylenu

Strumienie ciekłych zanieczyszczeń z instalacji TEG/MEG kierowane są przeważnie na centralną oczyszczalnię ścieków i trudno jest określić ich udział w całkowitej emisji po oczyszczalni. W oparciu o wysoką biodegradowalność glikoli ocenia się, że oczyszczanie biologiczne zmniejsza ładunek związków organicznych co najmniej o 90%.

Całkowity strumień ciekłych zanieczyszczeń z procesu wynosi 450–1100 kg/tTE i zawiera od 200 do 4000 ppm wag. całkowitego węgla organicznego.

5.3.3.12.4. Odpady z instalacji tlenku etylenu

-Ciekłe zanieczyszczenia z węzła odzysku tlenku etylenu; każdy strumień o dużym stężeniu węglowodorów może być albo sprzedany, albo spalony. Wielkość strumienia: 0,5-10kg/tTE, zawartość węglowodorów do 40% wag. węgla organicznego.

-Glikole ciężkie, oligomery, strumień jest sprzedawany albo spalany.

-Zużyty katalizator, katalizator stopniowo traci swą skuteczność i jest wymieniany (średnio od 1 do 4 lat). Katalizator jest wysyłany do dostawcy w celu odzyskania srebra. Materiał inertny trafia na składowisko odpadów stałych.

5.3.3.13. Metody produkcji kwasu octowego

W kraju producentem kwasu octowego, octanu etylu i butylu jest Firma Chemiczna DWORY S.A. W roku 2003 Firma przystąpiła do prac nad wnioskiem o Pozwolenie Zintegrowane, będące kompleksowym dokumentem wprowadzającym Firmę w prawodawstwo Unii Europejskiej w zakresie ochrony środowiska, technologii oraz strategii produkcyjnej, nieodzownym dla funkcjonowania przedsiębiorstwa w strukturach Unijnych.

Kwas octowy produkuje się trzema metodami:

-utlenianie aldehydu octowego w fazie ciekłej za pomocą tlenu lub powietrza wzbogaconego w tlen, w temp ok. 50⁰C i pod ciśnieniem 0,2 MPa; technologia ta jest stosowana tylko w starych instalacjach, których eksploatacja jest kontynuowana, nie wybiera się jej w przypadku nowych instalacji, ponieważ koszt własny kwasu octowego wytwarzanego z metanolu jest znacznie niższy

-utlenianie lekkich n-parafin w temp 150-200⁰C pod ciśnieniem 0,8 MPa; ciekłą mieszaninę poreakcyjną oczyszcza się w układzie kolumn destylacyjnych otrzymując aceton, kwas mrówkowy i propionowy oraz aceton.

Kwas octowy w Firmie Chemicznej „Dwory” otrzymywany jest przez bezpośrednie utlenianie aldehydu octowego tlenem gazowym. Proces ten zachodzi w kolumnach utleniających w obecności octanu manganu jako katalizatora. Surowy kwas octowy poddawany jest destylacji w wyniku, czego otrzymywany jest kwas octowy gatunku „T-I”. Proces ten prowadzi się w sposób ciągły. Kwasy wyższych gatunków: „S”, „odczynnikiowe - czysty i cz. d. a.” i „farmakopealny” otrzymuje się przez chemiczne oczyszczanie kwasu octowego gatunku T-I, a następnie rektyfikację oczyszczonego kwasu octowego. Zarówno proces chemicznego oczyszczania jak i rektyfikacji prowadzony jest w sposób okresowy. Otrzymywanie kwasów o różnym stężeniu odbywa się w sposób okresowy, w zależności od zapotrzebowania klientów.

W latach 60-tych główną metodą otrzymywania kwasu octowego było utlenianie aldehydu octowego, udział tej metody w zdolnościach produkcyjnych w świecie systematycznie maleje.

W Polsce, po zamknięciu instalacji otrzymywania octanu winylu i aldehydu octowego, opartych na acetylenie, kwas octowy produkuje się z aldehydu z importu, a kierunek jego stosowania nie jest bogaty.

Trzecią metodą otrzymywania kwasu octowego jest karbonylowanie metanolu. Karbonylowanie metanolu wobec katalizatorów będących kompleksami rodu promotowanymi jodem prowadzi się w łagodnych warunkach: temp 200⁰C, ciśnienie <3,5 MPa, uzyskuje się bardzo duże wydajności kwasu octowego: ok. 99% w odniesieniu do metanolu i ok. 90% w odniesieniu do tlenu węgla.

5.3.3.13.1. Emisje z instalacji produkcji kwasu octowego

Zanieczyszczenie z produkcji kwasu octowego metodą utleniania aldehydu octowego i utleniania lekkich n-parafin:

-gazowe lekkie węglowodory; emisja z pomp próżniowych: kwas octowy, aldehyd octowy, aceton, CO; emisja z odpowietrzeń skrubera: aceton, octan metylu, benzen, kwas octowy, MEK, estry, metanol

-ściek wodny zawiera kwas octowy, metanol, ketony oraz aldehyd octowy z układów próżniowych

Zanieczyszczenie z produkcji kwasu octowego metodą karbonylowania metanolu:

-gaz odlotowy zawierający metanol, po schłodzeniu i oczyszczeniu zwraca się do procesu

-zużyty katalizator

5.3.3.13.2. Zastosowanie kwasu octowego

Największe ilości kwasu octowego zużywa się do produkcji octanu winylu przerabianego dalej na poli(octan winylu), poli(alkohol winylowy) i inne polimery. Na drugim miejscu jest produkcja bezwodnika octowego przerabianego głównie na octan celulozy. Duże ilości kwasu octowego zużywa się też do produkcji octanów stosowanych jako rozpuszczalniki oraz do produkcji kwasu tereftalowego i jego estru dimetylowego (DMT). Udział tych zastosowań w globalnym zużyciu kwasu octowego wynosi 85 %.

5.3.3.14. Metody produkcji octanu etylu i octanu butylu

W F.Ch. „Dwory” octan etylu produkowany jest metodą kondensacji aldehydu octowego w obecności katalizatora – etanolanu glinu. Syntezę prowadzi się w reaktorach rurowych w układzie ciągłym, a oczyszczanie surowego octanu etylu z aldehydu octowego, etanolu, wody oraz ciężkich produktów odbywa się metodą rektyfikacji okresowej.

Octan n-butyłu produkowany jest metodą bezpośredniej estryfikacji kwasu octowego n-butanolem w obecności kwasu fosforowego jako katalizatora. Syntezę prowadzi się w reaktorach-estryfikatorach w układzie ciągłym. Surowy octan n-butyłu poddawany jest neutralizacji ługiem sodowym w celu usunięcia śladowych ilości nieprzereagowanego kwasu octowego. Nieprzereagowany n-butanol, wodę oraz ciężkie produkty estryfikacji usuwa się na drodze destylacji, również w układzie ciągłym.

Wszystkie estry kwasu octowego produkowane są w skali przemysłowej metodą estryfikacji kwasu octowego odpowiednim alkoholem. Do produkcji octanu i-butyłu i octanu etylu stosuje się również reakcję Tiszczewki (aldehyd octowy i odpowiednio aldehyd i-masłowy i octowy). Ponadto według procesu firmy BP octan etylu otrzymuje się bezpośrednio z kwasu octowego i etylenu. Firmy, które stosują do otrzymywania kwasu octowego metodę utleniania n-butanu w fazie gazowej otrzymują octan etylu jako produkt uboczny. W zależności od stosowanych surowców przy produkcji poli(alkoholu winylowego) powstaje ubocznie albo kwas octowy, albo octan etylu.

5.3.3.14.1. Surowce do produkcji octanu etylu

Podstawowymi surowcami są: kwas octowy, aldehyd octowy, etanol, etylen.

Etylen jest stosowany jako surowiec bezpośredni oraz jako surowiec do produkcji aldehydu octowego. Aktualnie w skali globalnej wszystkie te półprodukty są szeroko dostępne. W ostatnich latach zmieniła się jedynie struktura surowców zużywanych do ich produkcji. Trend ten trwa nadal, głównie z powodu wzrastającego nacisku na stosowanie technologii energooszczędnych i o małym zagrożeniu dla środowiska naturalnego.

W przemysłowo rozwiniętych regionach świata acetylen nie jest już stosowany jako surowiec do produkcji aldehydu octowego i tym samym do produkcji octanu etylu. Jest jednak nadal stosowany jako surowiec do produkcji innego octanu – octanu winylu

5.3.3.14.2. Zastosowanie octanu etylu i octanu butylu

Estry kwasu octowego: octan etylu i octan butylu praktycznie są w całości zagospodarowane jako rozpuszczalniki w przemyśle farb i lakierów, w przemyśle poligraficznym, jako rozpuszczalniki procesowy w przemyśle farmaceutycznym i syntezie organicznej oraz w innych zastosowaniach rozpuszczalnikowych.

Octan n-butyłu dobrze rozpuszcza nitrocelulozę, etery celulozy, akrylany, polimetakrylany, kopolimery chlorku winylu, polistyren, żywice naturalne i sztuczne, żywice alkidowe, tłuszcze i oleje. Jest najważniejszym rozpuszczalnikiem, średnio lotnym, stosowanym w przemyśle farb i lakierów. Zazwyczaj octan n-butyłu jest stosowany razem z węglowodorami aromatycznymi jako rozpuszczalnik pomocniczy w farbach typu high-solid.

5.3.4. Związki nitrowe organiczne

Organiczne związki azotu charakteryzują się wielką różnorodnością budowy, mają ponad 20 azotowych grup funkcyjnych. Do najczęściej spotykanych należą aminy różnego rodzaju, związki nitrowe, nitryle, amidy, izocyjaniany. W tabeli poniżej podano zdolności produkcyjne wielkotonażowych związków organicznych produkowanych w Polsce i dla porównania tych związków produkowanych w Europie.

Tabela 31 Zdolności produkcyjne związków nitrowych w Polsce i w Europie

Związki nitrowe organiczne	Zdolności produkcyjne w Europie, kt/r	Zdolności produkcyjne w Polsce, kt/r
Kaprolaktam	1.095	151
TDI	413	60
Nitrobenzen	1 213	30
Melamina	270	92

Do nitrowania węglowodorów aromatycznych stosuje się zwykle stężony kwas azotowy albo mieszaninę nitrującą, czyli mieszaninę kwasu azotowego i siarkowego.

5.3.4.1. Metody produkcji kaprolaktamu

Kaprolaktam – $C_6H_{11}ON$ - jest otrzymywany z oksymu cykloheksanonu w reakcji przegrupowania Beckmanna; wydajność wynosi 99%. Produkt zobojętnia się amoniakiem i oczyszcza się metodą ekstrakcji. Surowcem wyjściowym jest albo fenol, albo toluen.

Toluen jest trzy razy tańszy od fenolu. W procesie z toluenem po zobojętnieniu amoniakiem powstaje siarczan amonu. Cały czas trwają modyfikacje metod otrzymywania kaprolaktamu.

5.3.4.1.1. Zastosowanie kaprolaktamu

Kaprolaktam jest stosowany do produkcji tworzywa poliamidowego, które z kolei przerabiane jest na przędzę tekstylną, techniczną oraz do wytwarzania różnych artykułów technicznych i przemysłowych. W przemyśle włókienniczym znajduje zastosowanie do produkcji dywanów, odzieży, dzianin i tkanin przemysłowych. Żywyce poliamidowe są używane w przemyśle: samochodowym, elektrycznym, elektronicznym a także do formowania i pokrywania powierzchni (foliowanie, farby i lakiery), do produkcji osłonek dla wyrobów spożywczych, opakowań spożywczych odpornych na wysokie temperatury i opakowań dla części produktów medycznych.

5.3.4.2. Metody produkcji melaminy

Melamina – $C_3H_6N_6$ - jest produktem w postaci białego proszku otrzymywanym w procesie termicznego rozkładu mocznika do kwasu izocyjanowego i następnie jego konwersji do melaminy na katalizatorze lub konwersji pod wysokim ciśnieniem bez użycia katalizatora. Melamina jest produktem nietoksycznym i niepalnym.

Produkcja melaminy jest jednym z najbardziej zaawansowanych technologicznie procesów w polskim przemyśle chemicznym. Wytwórnia "Melamina III", podobnie, jak w przypadku "Melaminy II" pracuje wg technologii wysokociśnieniowej. Jest to proces bezkatalityczny. Jego

zalety to m.in. bardzo duża "płynność" pracy instalacji i jednakowa jakość melaminy przez cały okres pracy instalacji

Zakłady Azotowe "Puławy" S.A. uzyskały Pozwolenie Zintegrowane na wytwórnę "Melamina III" oraz wytwórnę "Melamina II". "Puławy" są pierwszym przedsiębiorstwem w Polsce, które uzyskało Pozwolenie Zintegrowane dla nowej instalacji przed oddaniem jej do ruchu.

5.3.4.3. Zastosowanie melaminy

Melamina służy do wyrobu szerokiego asortymentu żywic syntetycznych mających zastosowanie w procesach wytwarzania laminatów dekoracyjnych, płyt drewnopochodnych, klejów, farb i lakierów - w tym lakierów piecowych także dla przemysłu motoryzacyjnego, środków pomocniczych dla przemysłu włókienniczego i papierniczego, tłoczyw dla przemysłu elektrotechnicznego i wytwarzania przedmiotów gospodarstwa domowego. Melamina stosowana jest również do produkcji środków ognioochronnych oraz do modyfikacji betonu.

5.3.4.4. Metody produkcji 2,4-toluenodiizocyanianu (TDI)

W Polsce jedyna synteza w dużej skali prowadzona na bazie toluenu to otrzymywanie dinitrotoluenu (DNT), w Nitro-Chem S.A. w Bydgoszczy, z przeznaczeniem na TDI.

W ostatnim okresie wytwórnę TDI poddano trzem modernizacjom, miały one na celu:

- zwiększenie zdolności produkcyjnej instalacji produkcji TDI i półproduktów,
- ograniczenie uciążliwości tych produkcji dla środowiska,
- poprawienie bezpieczeństwa technicznego

5.3.4.4.1. Emisje z instalacji TDI

Tabela 32 Zanieczyszczenia z instalacji TDI

	Roczna ilość substancji zanieczyszczającej		
	Stan (30 tys. t TDI /rok) t /rok	Stan po rozbudowie (60 tys. t TDI /rok) t /rok	Efekt ekologiczny t /rok
Dwutlenek siarki	196,88	45,676	151.204
Dwutlenek azotu	46,488	39,644	6,844
Tlenek węgla	379,543	50,541	329,002
Fosgen	5,2592	3,9804	1,2788
Siarkowodór	0,2490	0,1336	0,1154
Chlorowodór	5,980	4,895	1,085

Trzecia modernizacja wytwórni TDI wpłynęła korzystnie na środowisko:

- zmiany w technologii oczyszczania tlenku węgla-poprawa wydajności procesu syntezy fosgenu-eliminacja emisji związków siarki,
- wylaminowanie emisji tlenku węgla z rozpalania generatorów CO - spalanie gazów odpadowych z uzyskiem pary wodnej,
- eliminacja składowania fosgenu ciekłego-integracja dotychczasowych dwóch węzłów skraplania w jeden zlokalizowany w hermetycznym i monitorowanym obiekcie,
- zmiany w konfiguracji węzła syntezy TDI - poprawa wydajności procesu, obniżenie ilości powstających smół i w konsekwencji ilości odpadowego koksiku,
- modernizacja i intensyfikacja układu absorpcji/ desorpcji fosgenu -poprawa selektywności absorpcji - obniżenie zużycia fosgenu do procesu syntezy TDI.

Produkcja TDI realizowana jest w zintegrowanym ciągu technologicznym obejmującym procesy:

- nitrowanie toluenu

-katalityczne uwodornienie mieszaniny dinitrotoluenów

-synteza fosgeny z tlenku węgla i chloru

-fosgenowanie toluenodiamin lub ich chlorowodorków, otrzymywanie toluenodiiizocyjanianów

Uwodornienie mieszaniny dinitrotoluenów prowadzi się w fazie ciekłej, ponieważ w wyższych temperaturach charakterystycznych dla procesu w fazie gazowej poważnym zagrożeniem byłaby silna wybuchowość aromatycznych pochodnych dinitrowych. Stosuje się temp 150-200°C i ciśnienie kilku MPa oraz katalizatory niklowe lub palladowe.

5.3.4.4.2 Zastosowanie TDI

TDI jest monomerem w realizowanej na dużą skalę produkcji tworzyw poliuretanowych

5.3.5. Organiczne związki fluorowców

W tabeli poniżej pokazano zdolności produkcyjne organicznych związków fluorowców w Europie i w Polsce.

Tabela 33 Zdolności produkcyjne instalacji organicznych związków fluorowców w Europie i w Polsce

Organiczne związki fluorowców	Zdolności produkcyjne w Europie, kt/r	Zdolności produkcyjne w Polsce, kt/r
Chlorek allilu	244	30
Chlorek winylu	6 025	300
Epichlorohydryna	290	30
Chlorobenzeny	233	12

5.3.5.1 Metody produkcji chlorku allilu / epichlorohydryny

Epichlorohydryna jest pochodną propylenu i chloru. Otrzymuje się ją za pomocą dwóch procesów:

-z chlorku allilu (ponad 90% produkcji otrzymuje się tą metodą, jako bardziej ekonomiczną, pod warunkiem zagospodarowania na miejscu powstającego ubocznie chlorowodoru)

-z alkoholu allilowego

Epichlorohydryna jest związkiem toksycznym, zaliczanym w Europie do 2 klasy toksyczności i prawdopodobnie rakotwórczy

Oryginalna polska technologia zastosowana w wytwórni w Bydgoszczy obejmuje zintegrowane instalacje chlorku allilu i epichlorohydryny. Przy niskich wskaźnikach zużycia surowców i mediów otrzymuje się epichlorohydrynę o bardzo wysokiej czystości, powyżej 99,9%. Proces przebiega w reaktorze zbiornikowym, pracującym z wymuszoną zewnętrzną cyrkulacją. Do cyrkulującego strumienia wprowadza się mleko wapienne i chlorek allilu oraz na końcu chlor. Zastosowana technologia eliminuje wodę (w konwencjonalnym procesie wodę wprowadza się w celu rozdzielania strumienia propylenu i chloru), przynosi to znaczne uproszczenie aparatury, ograniczenie jej korozji oraz istotne polepszenie jakości ubocznie produkowanego kwasu solnego. Kwas solny wydzielony metodą suchą nie jest zanieczyszczony związkami chloroorganicznymi.

5.3.5.1.1. Zastosowanie epichlorohydryny

Epichlorohydryna (ECH) jest głównym surowcem do otrzymywania żywic epoksydowych (przypada na nie ok. 75% całej produkcji ECH), ponadto surowcem do produkcji wodoodpornych żywic stosowanych w przemyśle papierniczym, syntetycznej gliceryny i elastomerów oraz w niedużym stopniu do wytwarzania eterów i estrów glicydylowych.

5.3.5.2. Metody produkcji chlorku winylu

Producentem chlorku winylu w Polsce są zakłady ANWIL S.A. we Włocławku. W kwietniu 2004r. Wytwórnia Chlorku Winylu (instalacja chlorku winylu i instalacja odzysku chlorowodoru z odpadowych związków chloroorganicznych) otrzymała Pozwolenie Zintegrowane, które udzielił Wojewoda Kujawsko - Pomorski.

W instalacjach przemysłowych stosuje się trzy metody syntezy chlorku winylu z etylenu lub/ i acetylenu:

- chlorowodorowanie acetylenu chlorowodorem powstającym ubocznie w różnych procesach produkcji związków chloroorganicznych

- zbilansowane chlorowanie mieszaniny etylenu i acetylenu; istota zbilansowania polega na tym, że w chlorku winylu odbiera się całą ilość zużytego w procesie chloru, nie ma ubocznej produkcji chlorowodoru

- zbilansowane chlorowanie i oksychlorowanie etylenu

Obecnie >90% wytwórni stosuje trzecią metodę, również krajowa wytwórnia

W tabeli poniżej pokazano rozkład kosztów własnych chlorku winylu w zależności od metody produkcji.

Tabela 34 Rozkład kosztów własnych chlorku winylu w zależności od metody produkcji

Składnik kosztu własnego	Metoda		
	Chlorowodorowa nie acetylenu	Chlorowanie etylenu i acetylenu	Chlorowanie etylenu
Surowce i podstawowe materiały	82-93	69	70
Energia	2-4	14	10
Inne stałe koszty	5-14	17	20

Aby zmniejszyć wskaźniki zużycia surowców oraz paliw i energii opracowano i zastosowano w instalacji przemysłowej modyfikację trzeciej metody. Istota tego procesu polega na wprowadzeniu tzw. termochlorowania, tj. połączeniu w jedno stadium chlorowania etylenu i krakingu DCE. Oba te procesy przebiegają w jednym reaktorze w temp 500-600⁰C, pod ciśnieniem 0,12-0,3 MPa. Dzięki temu ciepło egzotermicznej reakcji chlorowania etylenu wykorzystywane jest w endotermicznej reakcji krakingu jej produktu (DCE), co pozwala wyeliminować energochłonne piece krakingowe. Proces ten jest ekonomiczny w przypadku skojarzonych wytwórni chlorku winylu i rozpuszczalników chloroorganicznych. Nie jest zalecany jako sposób produkcji samego tylko chlorku winylu.

Zdecydowana dominacja technologii produkcji chlorku winylu metodą zbilansowanego chlorowania i oksychlorowania etylenu wynika przede wszystkim z dużej różnicy cen etylenu i acetylenu. Etylen jest również łatwiej dostępny.

5.3.5.3. Metody produkcji chlorobenzenów

Chlorobenzeny produkowane są w Polsce w ZCh „Rokita” wg powszechnie stosowanej technologii bezpośredniego chlorowania katalitycznego benzenu.

Wytwórnia Chlorobenzeny zwana "instalacją trzech produktów" oferuje:

- monochlorobenzen jako produkt główny

- dwuchlorobenzeny jako mieszaninę czy też wydzielony para-dwuchlorobenzen

Od marca 2001r. zakłady posiadają Certyfikat Systemu Zarządzania Środowiskiem zgodny z normą ISO 14001. Zobowiązuje to firmę do ciągłej poprawy na rzecz oddziaływania na środowisko i dostosowywania się do unijnych standardów

W procesie chlorowania benzenu duże znaczenie ma jakość surowców. Benzen powinien być oczyszczony od związków siarki (tiofenu, siarkowodoru) i dokładnie osuszony. Obecność siarkowodoru wpływa ujemnie na jakość chlorobenzenu, który jest wtedy zabarwiony i ma odczyn kwaśny. Natomiast tiofen reaguje z chlorkiem żelaza tworząc skomplikowane związki nierozpuszczalne ani w benzenie, ani w chlorobenzenie. Wytrącają się one w postaci tzw. czarnych osadów, które dezaktywują katalizator, co może doprowadzić do przerwania chlorowania i strat chloru z gazami opuszczającymi reaktor. Ponadto osady te osadzają się w aparaturze i rurociągach

5.3.5.3.1. Zastosowanie chlorobenzenów

Produkowany wysokiej jakości specjalistyczny rozpuszczalnik monochlorobenzen stosowany jest u wiodących producentów europejskich w branżach tworzyw sztucznych, farb i lakierów oraz środków ochrony roślin.

5.4. Zestaw minimalnych wymagań w zakresie monitoringu

Monitoring został zdefiniowany jako czynność wspólna dla wszystkich procesów IPPC i został mu poświęcony osobny BREF pt. "Monitoring Emisji", w którym przedstawiono informacje ogólne na temat próbek i analiz. Oba Dokumenty Referencyjne, dla LVOC i Monitoring Emisji powinny być czytane razem.

Monitoring jest czynnością niezbędną w procesach LVOC, jednak często jest drogi i czasochłonny, dlatego cele monitoringu powinny być z góry jasno opisane w procedurach procesu. Monitoring technologii może dostarczyć informacji na następujące tematy:

-Kontrola i optymalizacja procesu: Monitoring jest stosowany do kontroli procesów poprzez sprawdzanie istotnych parametrów fizycznych i chemicznych. Poprzez kontrole procesu rozumie się zastosowanie takich warunków, w których proces przebiega bezpiecznie i ekonomicznie. Parametry procesu zmieniają się gwałtownie, co zmusza do stałej obserwacji za pomocą odpowiednich punktów kontrolnych

-Monitoring emisji: Emisje do powietrza i wody (oraz powstawanie odpadów stałych) są tak scharakteryzowane i policzone, aby być w zgodzie z wymaganiami zezwolenia (lub innymi środkami mierzenia produkcji). Raporty na temat emisji pozwalają sprawdzić, czy zezwolenie zawiera wszystkie emisje (włączając również emisje pochodzące z wody chłodzącej i deszczówki). Gdzie jest to możliwe, dane powinny być zebrane w celu umożliwienia obliczenia całkowitej emisji. Należy również zwrócić uwagę na monitorowanie hałasu i zapachu.

-Jakość otaczającego środowiska: można monitorować substancje indykatoryjne w celu oszacowania wpływu procesu na lokalne środowisko (włączając w to zanieczyszczenia powietrza, wody, gruntu i wody gruntowej)

-Kontrola jakości: częste kontrole ilości i jakości surowca wprowadzanego do procesu (np. zawartość siarki w oleju opałowym, jakość wody procesowej) w celu przeprowadzenia porównania z założeniami dla danego procesu technologicznego

-BHP: testy do identyfikowania ryzyka krótko- i długoterminowego, na jakie mogą być narażeni pracownicy na instalacji

-adresowanie problemów: krótkie intensywne spotkania/ warsztaty są zalecane w celu rozwiązywania specyficznych problemów

Program monitorowania dla każdego wyżej wymienionego tematu powinien zawierać: częstotliwość, miejsce i metodę zarówno pobierania próbek jak również ich analizy. Monitoring oznacza zazwyczaj dokładną analizę ilościową i jakościową, ale proste obserwacje operatora procesu (wizualne lub zapachowe) odgrywają również znaczącą rolę w detekcji nieprzewidzianych emisji. Wyniki programów monitorowania powinny być przechowywane.

Wyniki będą pomocne przy opracowaniu analiz kierunku emisji/diagnostyki.

6.0. NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI

Uznaje się, iż ogólny BAT przedstawiony w Dokumencie Referencyjnym BREF dla LVOC należy traktować jako punkt odniesienia, według którego należy oceniać obecne działanie istniejącej instalacji lub przygotować projekt nowej instalacji. W ten sposób technologie BAT będą pomocne w oszacowaniu "opartych na BAT" warunków dla instalacji lub w ustanowieniu ogólnych reguł wiążących zgodnie z artykułem 9(8). Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być zaprojektowane tak, że mogą one działać lepiej niż to określa BAT. Uznaje się również, że istniejące instalacje powinny aspirować do ogólnych warunków BAT, lub nawet do osiągnięcia lepszych poziomów, oczywiście pod warunkiem wzięcia pod uwagę technicznych i ekonomicznych możliwości tych instalacji.

BAT sektorowy odnosi się do sektora jako całości niezależnie od procesu czy produktu. Najlepsze dostępne techniki dla poszczególnych procesów LVOC są ustalane po rozważeniu trzech poziomów BAT w następującej kolejności:

1. BAT dla procesu produkcji (o ile został określony)
2. BAT sektorowy
3. BAT dla procesów stosowanych powszechnie (szczególnie BREF dla ścieków i gazów odlotowych, magazynowania i przetwarzania, chłodni przemysłowych, monitoringu)

Rozważania nad stosowanymi technikami produkcji dla określenia BAT obejmują:

- *systemy zarządzania* – uznawane za decydujące w procesie minimalizacji wpływu na środowisko LVOC, instalacja osiąga najlepsze wyniki środowiskowe, jeżeli pracuje w oparciu o najlepszą technologię, a eksploatacja jest prowadzona w sposób efektywny i sprawny
- *zapobieganie emisji* – dyrektywa IPPC preferuje stosowanie technik zapobiegania przed metodami ograniczania emisji
- *ograniczanie emisji zanieczyszczeń powietrza* – zanieczyszczenia powietrza w procesach produkcji LVOC to głównie lotne związki organiczne, występuje też znaczna emisja gazów palnych, gazów kwaśnych i cząsteczek stałych (pyłów).

6.1. Metody oceny technologii

Ocenę technologii i emisji w powiązaniu z technologią ocenia się na podstawie:

- identyfikacji głównych kwestii środowiskowych dla danego sektora
- badania technologii najbardziej odpowiednich do rozwiązania tych kwestii
- identyfikacji najlepszych zachowań / praktyk, w oparciu o dane dostępne w UE i na świecie
- sprawdzenie warunków, w których osiągnięto najlepsze zachowania / praktyki; takie jak: koszty, wzajemny wpływ, przyczyny zastosowania danej technologii
- wybór najlepszej dostępnej techniki (BAT) oraz związana z nią emisja i/lub poziom zużycia dla danego sektora w ogólnym sensie, wszystko według artykułu 2(11) i aneksu IV dyrektywy IPPC

W niektórych przypadkach może się zdarzyć, że jest technologicznie możliwe osiągnięcie lepszych poziomów emisji i zużycia, jednak, w związku z kosztami związanymi, nie są one uznane za BAT dla całego sektora. Jednakże takie poziomy mogą być zastosowane w specyficznych przypadkach. Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być brane pod uwagę wraz ze wszystkimi specyficznymi warunkami odniesienia.

Koncepcja "poziomów związanych z BAT" powinna być odróżniona od terminu "osiągalnego poziomu" stosowanego w Dokumencie Referencyjnym BREF dla LVOC). Tam gdzie poziom jest

zdefiniowany jako "osiągalny" przy użyciu specyficznej technologii lub połączenia różnych technologii, powinien być on rozumiany jako poziom, którego należy oczekiwać w znacznym przedziale czasowym, na dobrze utrzymanej i prowadzonej instalacji przy użyciu danych technologii.

6.2. Systemy zarządzania

Sprawne i efektywne systemy zarządzania są ważnym elementem osiągnięcia wysokiej skuteczności ochrony środowiska.

BAT dla systemów zarządzania środowiskiem jest kombinacją lub wybraną jedną z technik:

1. sformułowanie strategii środowiskowej i postępowanie zgodnie z określonymi procedurami
2. przejrzyste struktury organizacyjne w celu zapewnienia, iż odpowiedzialność za sprawy środowiskowe jest wpleciona w proces podejmowania decyzji przez każdego pracownika
3. pisemne procedury dla wszystkich elementów ważnych środowiskowo, np. projektowanie wytwórni, eksploatacja (działanie), konserwacja, oddanie do użytku, zamknięcie
4. systemy audytu wewnętrznego w celu sprawdzenia zastosowania procedur środowiskowych i zweryfikowania zastosowania się do tych procedur z treścią samych procedur i wymagań prawnych
5. systemy księgowania, które zawierają pełne koszty surowców (wraz z energią) oraz składowania /przerabiania odpadów
6. długoterminowe planowanie finansowe i techniczne dla inwestycji środowiskowych
7. wzięcie pod uwagę "ekologii przemysłowej", tzn. wpływu danego procesu na otoczenie i możliwości lepszego i wydajniejszego działania środowiskowego

6.3. Projekt procesu technologicznego

Na etapie projektowania procesu technologicznego należy uwzględnić następujące techniki BAT:

1. Zweryfikowanie wpływu na środowisko wszystkich surowców, półproduktów i produktów
2. Identyfikacja i charakterystyka wszystkich zaplanowanych i niezaplanowanych emisji na zewnątrz
3. Dzielenie odpadów na miejscu (aby umożliwić ich lepsze przetwarzanie i ponowne użycie)
4. Przetwarzanie strumieni odpadów na miejscu (aby wykorzystać silną koncentrację / nisko płynne strumienie)
5. Zastosowanie buforowania przepływu i ładowania
6. Instalacja dodatkowych systemów osłabiania (jeżeli wymagane)
7. Klauzule umożliwiające lub ułatwiające działanie technologii opisane w technikach BAT dla eksploatacji instalacji

6.4. Eksploatacja instalacji

Wybór BAT dla procesów LVOC podczas eksploatacji instalacji polega na zwróceniu uwagi na następujące techniki w odpowiedniej kolejności:

1. Zastosowanie systemów kontroli (oprogramowanie i sprzęt) dla zarówno procesów głównych jak i sprzętu kontroli zanieczyszczeń w celu zapewnienia ciągłości działania, wysokiej wydajności i dobrych osiągnięć środowiskowych we wszystkich trybach operacyjnych
2. Zastosowanie systemów zapewniających świadomość środowiskową operatorów instalacji oraz odpowiednie szkolenia
3. Zdefiniowanie zachowań w nienormalnych sytuacjach

4. Możliwość stałego kontrolowania / monitorowania danych krytycznych parametrów środowiskowych w celu szybkiego wykrycia nienormalnych warunków / emisji, oraz zastosowanie odpowiednich systemów w celu szybkiej reakcji, jeżeli takie warunki /emisje nastąpią
5. Zastosowanie inspekcji zachowawczej i jeżeli trzeba reaktywnej oraz zastosowanie konserwacji instalacji w celu optymalizacji działania technologii i sprzętu
6. Wzięcie pod uwagę konieczności przetwarzania emisji powstałych w czasie opróżniania, czyszczenia sprzętu w systemach osłabiania zanieczyszczeń wodnych lub powietrznych.
7. Zastosowanie systemu oczyszczania ścieków, który zawiera ciągłą minimalizację ścieków w celu identyfikowania i zastosowania technologii, które ograniczają emisje i zużycie surowca

6.5. Zapobieganie/minimalizacja zanieczyszczeniom

Wybór BAT dla procesów LVOC dla wszystkich czynników środowiskowych polega na zwróceniu uwagi na następujące techniki w odpowiedniej kolejności:

1. Eliminacja powstawania jakichkolwiek strumieni odpadów (gazowych, ciekłych lub stałych) poprzez odpowiednie zaprojektowanie i modernizację technologii, a w szczególności zapewnienie wysokiej selektywności reakcji przez właściwy dobór katalizatora,
2. Redukcja strumieni odpadów u źródła poprzez zintegrowane zmiany w procesie: dobór surowców, urządzeń, procedur eksploatacyjnych,
3. Zawrót i powtórne użycie strumieni odpadów (recykling/odzysk)
4. Odzysk wartościowych składników ze strumieni odpadów
5. Oczyszczanie i usuwanie odpadowych strumieni przy pomocy technik „końca rury”

Tabela 35 Techniki minimalizacji odpadów

Techniki minimalizacji odpadów				
Redukcja źródła			Recykling (na miejscu i poza terenem)	
Zmiany produktu -zastąpienie produktu -zachowanie produktu -zmiany w składzie produktu	Kontrola źródła			
	Zmiany surowca -oczyszczanie surowca -zmiana surowca	Zmiany technologii -zmiany procesu -zmiany w układzie, urządzeniach lub orurowaniu -dodatkowa automatyzacja -zmiany w ustawieniach operacyjnych	Działania operacyjne godne zapamiętania -środki proceduralne -zapobieganie stratom -praktyki zarządzania -oddzielenie strumienia odpadów -udoskonalenia w obchodzeniu się z materiałami / surowcem -planowanie produkcji	Zastosowanie w procesie -zawrót do procesu -surowiec dla innego procesu Odzyskiwanie -przetwarzanie w celu odzyskania surowców -przetwarzanie jako produkt uboczny

Przy rozważaniu BAT w ramach zaprojektowania nowych procesów LVOC lub do znacznych modernizacji już istniejących procesów stosuje się jedną z niżej podanych technik lub kombinację kilku z nich:

1. Stosowanie procesów ciągłych i zamykanie obiegów w węzłach reakcji chemicznych oraz rozdział produktów.

2. Strumienie odpadowe /zanieczyszczeń należy użyć powtórnie lub zregenerować, spalić w spalarniach z oczyszczaniem spalin lub spalić w inny sposób
3. Zminimalizowanie użycia energii i maksymalizowanie odzysku energii
4. Zastosowanie związków charakteryzujących się niskim ciśnieniem oparów
5. Uwzględnienie zasad "zielonej chemii" (pkt 8)

6.5.1. Ograniczenie zanieczyszczeń wody z surowców, produktów i odpadów

Ograniczenie zanieczyszczeń wody z surowców, produktów i odpadów poprzez:

1. Wykonanie instalacji i systemu zbierania ścieków z materiałów odpornych na korozję w celu zapobieżenia wyciekom i redukcji rozpuszczania się metali w ściekach
2. Niebezpośrednie systemy schładzania (chyba, że wymaga tego proces)
3. Czysty surowiec i reagenty pomocnicze
4. Nietoksyczne lub nisko toksyczne dodatki do wody chłodzącej
5. Składowanie w beczkach na twardej powierzchni, która ma spust do miski zbiorczej
6. Materiały do usuwania wycieków w strategicznych punktach instalacji
7. Procedury działania w razie wycieku
8. Metody czyszczenia na sucho
9. Regularna kontrola instalacji pod względem wycieków i szybka naprawa
10. Oddzielenie systemów zbierania zanieczyszczonych substancji płynnych, ścieków, niezanieczyszczonej wody i płynów zawierających olej mineralny
11. Nieskażone spusty
12. Miejsca zbierania wody pożarowej
13. Betonowe powierzchnie w miejscach załadunku i rozładunku z krawężnikami i garbami ograniczającymi prędkość ze spustem do miski zbiorczej
14. Systemy zbierania substancji płynnych (rury i pompy) umieszczone powyżej gruntu albo w specjalnych miejscach, dostępnych dla inspekcji i służb remontowych, szczelne kanały ściekowe (np. spawane HDPE, GRP)
15. Zbiornik zaporowy w instalacji oczyszczania ścieków
16. Zwiększanie zawrotu wody odpadowej poprzez:
 - Zdefiniowanie najniższej jakości wody, która może być użyta w procesie
 - Zidentyfikowanie opcji ponownego użycia wodnych ścieków
 - Zastosowanie zbiorników magazynowania wodnych ścieków w celu wyrównania okresów wytwarzania i zapotrzebowania na taką wodę
 - Zastosowanie separatorów w celu zbierania substancji nierozpuszczalnych w wodzie
16. Zwiększanie odzysku (zatrzymanie substancji z roztworów w celu ponownego użycia) substancji, które nie nadają się do ponownego użycia poprzez optymalizację procesów, szczególnie przez polepszenie wsadu do reakcji.

6.5.1.1. Ograniczenie zanieczyszczenia wody gruntowej

Ograniczenie zanieczyszczenia wody gruntowej zasługuje na specjalną uwagę. BAT w tym celu jest jedną z niżej podanych technik lub kombinacją kilku z nich:

1. Zbiorniki magazynowania i sprzęt do załadunku /rozładunku są zaprojektowane w taki sposób, aby zapobiec wyciekom i zanieczyszczeniu gruntu i wody przez takie wycieki
2. Systemy wykrywania przepełnienia zbiorników (alarmy lub automatyczne odcięcie)
3. Zastosowanie materiałów nieprzepuszczalnych przy gruncie na terenie instalacji i przy misce zbiorczej
4. Brak celowych wycieków do gruntu lub wody gruntowej
5. Systemy zbierania gdzie mogą wystąpić wycieki (np. tace do kapania, szyby wylapujące)
6. Sprzęt zapewniający pełne opróżnienie instalacji przed jej otwarciem

7. System wykrywania wycieku i program konserwacji dla wszystkich zbiorników (szczególnie podziemnych) i spustów
8. Monitorowanie jakości wody gruntowej

6.5.2. Ograniczenie zanieczyszczeń powietrza

Wybór BAT dla ograniczenia zanieczyszczeń powietrza wymaga analizy następujących danych: rodzaj zanieczyszczeń, stężenie wlotowe, natężenie przepływu gazu, obecność innych zanieczyszczeń, dopuszczalne stężenie w gazach odlotowych, bezpieczeństwo, koszt inwestycyjny i eksploatacyjny, położenie instalacji, dostępność czynników procesowych. Czasami przy dużych stężeniach wlotowych stosuje się kombinację kilku technik, gdy skuteczność jednej techniki jest mała.

Ogólny BAT dla zanieczyszczeń powietrza jest jedną z technik podanych w tabeli 36 dla LVOC, a w tabeli 37 dla innych zanieczyszczeń procesowych.

Tabela 36 Wartości związane z BAT dla odzysku lub ograniczenia lotnych związków organicznych

Technika	Wielkości związane ¹ z BAT	Uwagi
Rozdział selektywny Membranowy	Odzysk 90-99% VOC < 20 mg/m ³	Wskazane zastosowanie: 1-10g VOC/m ³ Sprawność zależy od takich czynników jak: korozyjność produktów, zapylenie gazu, temperatura gazu w pobliżu punktu rosy
Kondensacja	Odzysk 50 – 98% + dodatkowe ograniczenie	Wskazane zastosowanie: 1-10g VOC/m ³ Sprawność zależy od takich czynników jak: korozyjność produktów, zapylenie gazu, 20 mbar do 6 bar
Adsorpcja ²	Kriokondensacja ² 95 – 99,95% odzysku	
	Odzysk: 95 – 99,9%	Wskazane zastosowanie adsorpcji z regeneracją: przepływ 100 do 100000 m ³ /h 0,01-10g VOC/m ³ , 1–20atm Adsorpcja bez regeneracji: przepływ 10-1000 m ³ /h; 0,01 do 1,2 g VOC/m ³
Skruber ²	Ograniczenie 95 – 99,9%	Wskazane zastosowanie: przepływ 10 -50000 m ³ /h; 0,3 do 5g VOC/m ³
Dopalenie termiczne	Ograniczenie: 95 – 99,9% VOC ² < 1-20 mg/m ³	Wskazane zastosowanie: przepływ 1000–100.000 m ³ /h; 0,2- 10g VOC/m ³ Zakres od 1- 20 mg/m ³ na podstawie pomiaru i

Utlenianie katalityczne	Ograniczenie: 95 – 99% VOC < 1 – 20 mg/m ³	granicznych emisji Skuteczność ograniczenia emisji w regeneracyjnych lub rekuperacyjnych dopalaczach może być niższa niż 95 do 99% ale może osiągać < 20mg/Nm ³ Wskazane zastosowanie: przepływ 10-100000 m ³ /h; 0,05 - 3g VOC/m ³
Pochodnie	Pochodnie wysokie > 99% Pochodnie niskie > 99,5%	

¹Stężenia odnoszą się do wartości półgodzinnych dla suchych gazów w 0°C, 101,3 kPa i zawartości 3% obj. O₂ (11% dla katalitycznego utleniania)

²Technika ma określone uwarunkowania, które należy uwzględnić w rozważaniu wyboru.

Tabela 37 Wartości związane z BAT dla ograniczenia zanieczyszczeń innych niż lotne związki organiczne

Zanieczyszczenie	Technika	Wielkości związane z BAT ¹	Uwagi
Pyły	Cyklon	ograniczenie do 95 %	Silna zależność od wielkości cząstek. Z reguły BAT stanowi powiązanie z elektrofiltrem lub filtrem tkaninowym
	Elektrofiltr	5 – 15 mg/Nm ³ 99-99,9%	Silna zależność od właściwości cząstek
	Filtr tkaninowy	< 5 mg/Nm ³	
	Dwustopniowy filtr tkaninowy	~ 1 mg/Nm ³	
	Filtr ceramiczny	< 1 mg/Nm ³	
	Filtr absolutny	< 0,1 mg/Nm ³	
Substancje zapachowe	Filtr HEAF	Krople i aerozol ograniczenie do 99%	
	Demister	Krople i aerozol ograniczenie do 99%	
SO ₂ i kwaśne gazy	Adsorpcja	95– 99% dla substancji zapachowych i VOC	Wskazane zastosowanie: 10000 – 200000 JZ/Nm ³
	Biofiltr		
	Mokra metoda wapniakowa	ograniczenie 90-97% SO ₂ < 50 mg/Nm ³	Wskazane zastosowanie dla SO ₂ < 1000 mg/Nm ³ w gazach przed oczyszczeniem
			stężenia podano na

Tlenki azotu	Skruber	$\text{HCl}^2 < 10 \text{ mg/Nm}^3$ $\text{HBr}^2 < 5 \text{ mg/Nm}^3$	podstawie stężeń dopuszczonych w Austrii
	Metoda półsucha wtrysku sorbenta	$\text{SO}_2 < 100 \text{ mg/Nm}^3$ $\text{HCl}^2 < 10\text{-}20 \text{ mg/Nm}^3$ $\text{HF}^2 < 1\text{-}5 \text{ mg/Nm}^3$	Wskazane zastosowanie dla $\text{SO}_2 < 1000 \text{ mg/m}^3$ w gazach przed oczyszczeniem
Dioksyny	Selektywna niekatalityczna redukcja	Ograniczenie NO_x 50-80%	Skuteczność może być wyższa jeżeli gaz zawiera wodór
	Selektywna katalityczna redukcja	ograniczenie 85-95% $\text{NO}_x < 50 \text{ mg/m}^3$ $\text{NH}_3 < 5 \text{ mg/m}^3$	
Rtęć	Metody procesowe plus adsorpcja z trzema warstwami katalizatora	$< 0,1 \text{ ng TEQ/Nm}^3$	W miarę możliwości unikać tworzenia się dioksyn w procesie
Amoniak i aminy	Adsorpcja	$0,05 \text{ mg/Nm}^3$	Na podstawie pomiaru w spalarni odpadów w Austrii, filtr z węglem aktywnym
Siarkowodór	Skruber	$< 1\text{-}10 \text{ mg/Nm}^3$	kwaśny skruber
	Adsorpcja (skruber alkaliczny)	$1 - 5 \text{ mg/Nm}^3$	99% absorpcja jako alternatywa adsorpcja w etanoloaminie i odzysk siarki

¹ Stężenia odnoszą się do wartości półgodzinnych dla suchych gazów w 0°C, 101,3 kPa i zawartości 3% obj. O₂.

² Wartości półgodzinne dla $\text{HCl} < 30 \text{ mg/m}^3$ i $\text{HBr} < 10 \text{ mg/m}^3$

6.5.3. Zapobieganie i ograniczanie emisji zanieczyszczeń do wody

BAT dla zapobiegania i ograniczania emisji zanieczyszczeń do wody jest jedną z niżej podanych technik lub kombinacją kilku z nich:

-Zidentyfikowanie wszystkich źródeł emisji zanieczyszczeń do wody i scharakteryzowanie ich jakości, ilości i częstotliwości

-Ograniczenie zużycia wody w procesie poprzez:

1. Bezwodne techniki oczyszczania i tworzenia próżni
2. Systemy oczyszczania raczej przeciwprądowe niż współprądowe
3. Stosowanie rozpylaczy wody a nie strumieni wody
4. Zamknięty obieg wody chłodzącej
5. Zadaszenie minimalizujące ingerencje deszczówki (zgodnie z BHP)
6. Narzędzia zarządzania takie jak maksymalne zużycie wody, przejrzysty kosztorys zużycia wody
7. Mierniki zużycia wody w celu zidentyfikowania miejsc największego zużycia

6.5.4. Zapobieganie i minimalizowanie odpadów

BAT w celu zapobiegania i minimalizowania tworzenia się osadów i odpadów:

1. Zapobieganie tworzeniu się odpadów u źródła

2. Ograniczenie odpadów, których powstawania nie da się uniknąć
3. Zwiększenie recyklingu odpadów

6.5.5. Zapobieganie i ograniczanie emisji niezorganizowanej

BAT dla zapobiegania i ograniczania emisji niezorganizowanej jest jedną z niżej podanych technik lub kombinacją kilku z nich:

1. Zastosowanie formalnego programu do wykrywania i napraw wycieków (LDAR) w celu skoncentrowania się na punktach instalacji, w których może nastąpić wyciek. Program taki ma dostarczyć najwyższy czynnik redukcji emisji na jednostkę kosztów.
2. Stopniowana naprawa przecieków polegająca na wyborze i naprawie znacznych przecieków a pomijanie przecieków o nieistotnej emisji. Ustalenie progowego poziomu przecieków, powyżej którego przecieki są natychmiast usuwane. Poziom progowy zależy od położenia instalacji w terenie i sposobu naprawy,
2. Reperowanie wycieków w stadiach, najpierw natychmiastowe małe naprawy (jeżeli możliwe) na elementach ciekących na niższym progu, a jeżeli wyciek nastąpił na wyższym progu, zastosowanie szeroko pojętej akcji naprawczej. Oszacowanie odpowiedniego progu wycieku będzie zależało od rodzaju instalacji i wymaganych prac naprawczych
3. Wymiana obecnej armatury na inną, lepszej jakości, w wypadku dużych wycieków, które inaczej jest trudno kontrolować
4. Zainstalowanie nowego sprzętu zbudowanego według ścisłych specyfikacji do kontroli emisji niezorganizowanej
5. Tam gdzie wymieniono armaturę i nową zainstalowano BAT jak poniżej:
 - zawory: zawory o niskiej częstotliwości wycieku z podwójną uszczelką lub o podobnych parametrach
 - pompy: podwójne uszczelnienie cieczowe lub gazowe lub pompy bez uszczelnień (z napędem magnetycznym) lub podobnie działający sprzęt
 - sprężarki i pompy próżniowe: z podwójnym uszczelnieniem cieczowym lub gazowym lub pompy z napędem magnetycznym albo pojedyncze uszczelnienie z równoważnym poziomem przecieków lub podobnie działający sprzęt
 - kołnierze: zminimalizować ich ilość, stosować skuteczne uszczelki
 - otwarte wyloty: stosować zaślepki, kurki, zatyczki, stosować zamknięcia cieczowe na króćcach poboru próbek, ograniczać czas poboru próbek
 - zawory bezpieczeństwa: mając na uwadze bezpieczeństwo stosować środki redukcji (na wylotach płytki, system kontroli emisji do powietrza)
6. Stosować następujące środki, jeżeli są konieczne:
 - podwójna izolacja w każdym punkcie wysokiego ryzyka wycieku
 - unikanie otwierania zbiornika poprzez zmiany w projekcie lub w systemie działania
 - zamknięte systemy zbierania ciekłych substancji
 - monitorowanie wody chłodzącej na obecność substancji organicznych
 - w zależności od częstotliwości wycieku przeniesienie wycieków i oparów z uszczelnień kompresora do systemu o niższym ciśnieniu (zamknięty obieg działający pod niższym ciśnieniem) do ponownego użycia lub spalania w pochodni

6.6. Magazynowanie, manipulowanie, przesyłanie

BAT dla operacji magazynowania, manipulowania, przesyłania obejmuje następujące techniki (dodatkowe wymienione są w BREF „Magazynowanie”):

1. Zbiorniki z dachem pływającym z drugim uszczelnieniem (za wyjątkiem bardzo niebezpiecznych substancji).
2. Zbiorniki z dachem stałym z wewnętrzną pływającą pokrywą z uszczelnieniem obwodowym (dla bardzo lotnych cieczy),
3. Zbiorniki z dachem stałym z wewnętrzną poduszką gazu obojętnego (np. kiedy jest to konieczne z powodu bezpieczeństwa - magazyny ciśnieniowe dla bardzo niebezpiecznych lub zapachowych substancji)
4. Zbiorniki magazynowe połączone ze sobą systemem odpowietrzeń
5. Obniżanie temperatury magazynowania (choć może to mieć wpływ na lepkość i utwardzenie substancji)
6. Oprządkowanie i procedury zapobiegania przełaniu zbiornika
7. Szczelny zewnętrzny zbiornik o pojemności 110% największego zbiornika
8. Odzysk lotnych związków organicznych (VOC) z wydechów (kondensacja, absorpcja, adsorpcja) przed spaleniem w piecach energetycznych, spalarniach lub pochodniach
9. Ciągłe monitorowanie poziomu cieczy w zbiornikach
10. Króćce do napełniania zbiorników powinny sięgać poniżej poziomu lustra cieczy
11. Napełnianie zbiorników od dołu dla unikania rozbryzgu
12. Ramie załadownicze z czujnikiem wykrywającym niewłaściwą pozycję
13. Samouszczelniające połączenia węży
14. Zapory i systemy zabezpieczeń przed przypadkowymi zdarzeniami przy przeładunkach spowodowanymi ruchem pojazdów

6.7. Ograniczenie energii

BAT ograniczenia energochłonności procesu jest jedną z niżej podanych technik lub kombinacją kilku z nich:

1. Optymalizacja strat energii (np. poprzez izolację cieplną instalacji)
2. Zastosowanie systemów księgowania, które ściśle przypisują koszty zużycia energii każdemu elementowi instalacji
3. Częste przeglądy zużycia energii
4. Optymalne połączenia międzyoperacyjne strumieni cieplnych (gdzie jest to możliwe również poza instalacją) poprzez połączenie miejsc tworzenia ciepła i utraty ciepła
5. Minimalizacja systemów chłodzenia
6. Zaadoptowanie systemu połączonego ciepła i mocy (CHP) tam gdzie jest to ekonomicznie i technicznie wykonalne

6.8. Ograniczanie hałasu

BAT w celu zapobiegania i minimalizacji hałasu i wibracji jest jedną z niżej podanych technik lub kombinacją kilku z nich:

1. Na etapie projektowania należy uwzględnić bliskość potencjalnych receptorów
2. Wybór urządzeń o niskim poziomie hałasu i wibracji
3. Anty-wibracyjny montaż sprzętu
4. Odłączenie źródeł wibracji
5. Stosowanie pochłaniaczy dźwięku i wykonanie obudowy źródeł dźwięku
6. Regularne sprawdzanie poziomu hałasu i wibracji

7.0. NOWE TRENDY W ROZWOJU NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK, DO KTÓRYCH BĘDZIE SIĘ DĄŻYĆ W PRZYSZŁOŚCI

Wprowadzanie różnego rodzaju rozwiązań integracyjnych w procesach technologicznych LVOC można uznać za trend w rozwoju najlepszych dostępnych technik. – umożliwia to zaoszczędzenie energii i surowców. Integracja może polegać na wzajemnym związku pomiędzy doбором surowca, procesem a nawet skalą produkcji – takie powiązania istnieją już w świecie. Bardzo szybki rozwój produkcji MTBE stwarza możliwość powiązania produkcji metanolu z różnych surowców a rafineryjną produkcją benzyn wysokooktanowych oraz węglowodorów aromatycznych i olefin. Zintegrowana produkcja styrenu i tlenku propylenu daje w niektórych warunkach lokalnych korzyści ekonomiczne w porównaniu z odrębnym realizowaniem tych syntez. Projektowanie procesów skojarzonych tam, gdzie jest to ekonomiczne (np. skojarzona wytwórnia chlorku winylu i rozpuszczalników chloroorganicznych).

Wykorzystanie możliwości integrowania różnych reakcji chemicznych w celu przeprowadzenia ich w sposób eliminujący wytwarzanie niepożądanych produktów ubocznych, jak np. w produkcji chlorku winylu metodą zbilansowanego chlorowania i oksychlorowania etylenu.

Racjonalizacja wykorzystania półproduktów i produktów ubocznych, jak np. w syntezie metanolu użycie jako surowca gazu syntezowego tworzącego się w produkcji acetylenu metodą utleniającej pirolizy metanu.

Problemy organizacji transportu i różnych sposobów magazynowania olefin i innych węglowodorowych surowców do syntez organicznych uważa się obecnie za istotny element procesu technologicznego. Rurociągi umożliwiające elastyczną dystrybucję tych surowców będą w przyszłości odgrywać istotną rolę w optymalizacji produkcji.

Bardziej przyjazne dla środowiska procesy utleniania to jest wyzwanie dla nowych technologii jak również wykorzystanie w procesach reakcji wspomaganych fotochemicznie lub promieniowaniem mikrofalowym

Duże zagrożenie dla środowiska naturalnego stanowią rozpuszczalniki organiczne, stosowane w wielu syntezach stosowanych w produkcji LVOC. Dostają się one do środowiska w wyniku parowania (VOC) oraz wycieków. Emisja tych związków jest często bardzo duża, ponieważ w wielu syntezach ilości stosowanych rozpuszczalników znacznie przekraczają ilości reagentów. Nowe technologie syntez organicznych chemikaliów zmierzają do wyeliminowania w ogóle rozpuszczalników lub zastąpienia związków z grupy VOC nieszkodliwymi dla człowieka i środowiska tanimi mediami, W tabeli poniżej pokazano nowe, już stosowane, lub proponowane media, spełniające powyższe wymagania.

Tabela 38 Nowe media reakcyjne

Woda	
Układy jednofazowe -woda /rozpuszczalnik /reagent -układy mikroheterogeniczne: roztwory micelarne - mikroemulsje:woda /olej, olej/woda	Układy dwu- i wielofazowe -woda /ciekła faza organiczna -woda /ciało stałe -woda /ciekła faza organiczna /ciało stałe
Płyny w stanie nadkrytycznym ¹⁾	

CO ₂ w stanie nadkrytycznym	
Układy jednofazowe -scCO ₂ /reagent -mikroemulsje: woda /sc CO ₂	Układy dwufazowe -woda /sc CO ₂ -ciało stałe (katalizator) / sc CO ₂
Woda w stanie nadkrytycznym (scH ₂ O)	
Ciecze jonowe	

- 1) Płynami w stanie nadkrytycznym nazywamy ciecze i gazy o temp i ciśnieniu wyższym od ich temperatury krytycznej i ciśnienia krytycznego. Powyżej punktu krytycznego zanika granica faz: ciecz-para a utworzona faza wykazuje właściwości pośrednie pomiędzy właściwościami cieczy i gazu. Wysoka ściśliwość płynów nadkrytycznych w pobliżu ich punktu krytycznego powoduje, że można łatwo sterować ich gęstością i zdolnością rozpuszczania substancji poprzez niewielką zmianę temperatury i ciśnienia, dzięki czemu ciecze nadkrytyczne posiadają zdolność rozpuszczania wielu związków, różniących się masą cząsteczkową i polarnością.

Spośród wielu płynów w stanie nadkrytycznym zastosowanie jako media reakcyjne znalazły CO₂ w stanie nadkrytycznym (scCO₂) i woda w stanie nadkrytycznym (scH₂O).

scCO₂ wzbudza najszerze zainteresowanie jako potencjalne medium reakcyjne. Jest on niepalny, łatwo dostępny (ze źródeł naturalnych, z energetyki) i tani. Jego punkt krytyczny jest łatwy do osiągnięcia ($T_{kr}=31,1^{\circ}\text{C}$, $P_{kr}=73,8$ bar) jest łatwy do osiągnięcia, a ponieważ CO₂ ma małe ciepło parowania jego zastosowanie powoduje znaczne oszczędności energii. scCO₂ ma zdolność rozpuszczania związków niepolarnych i niektórych polarnych (np. metanol, aceton) porównywalną z rozpuszczalnikami fluorowęglowymi.

scCO₂ może zastąpić perchloroetylen stosowany do czyszczenia odzieży, może znaleźć zastosowanie w reakcjach polikondensacji; prowadzonych w fazie stopionej (synteza poliestrów, poliwęglanów i poliamidów)

8.0. UWAGI KOŃCOWE

W ramach działania Sekretariatu ds. Dyrektywy IPPC (agenda Komisji Europejskiej z siedzibą w Seville) zaplanowano dalszy rozwój prac nad dokumentami referencyjnymi przygotowywanymi przez poszczególne Grupy Robocze. Dlatego konieczne będzie przygotowywanie kolejnych edycji poradnika tak, aby czytelnik w rozsądnym czasie miał możliwość zapoznania się z najbardziej aktualnymi informacjami.

Wdrożenie formuły BAT w przemyśle chemicznym, a więc i w sektorze wielkotonażowych związków organicznych na pewno przybliży „Zieloną Chemię”. Termin ten został użyty po raz pierwszy przez P.T. Anastasa w powołanym do życia w 1991r. przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska Programu Zielonej Chemii.

Zielona Chemia dotyczy nowego podejścia do zagadnienia syntezy, przeróbki i wykorzystania związków chemicznych związane ze zmniejszeniem zagrożenia dla zdrowia i dla środowiska.

Anastas i Warner zdefiniowali Zieloną Chemię, a w swojej monografii zaproponowali 12 zasad, które stanowią swego rodzaju drogowskaz dla nowych procesów i produktów chemicznych, można je również uwzględnić przy modernizacji instalacji. Zasady te obejmują wszystkie etapy procesu technologicznego (Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practise*, Oxford University Press: New York, 1998,30):

1. Zapobieganie (Prewencja)

Lepiej jest zapobiegać wytwarzaniu odpadów niż prowadzić obróbkę lub utylizację po wytworzeniu.

2. Oszczędzanie surowców

Metody syntezy winny być zaprojektowane w ten sposób, aby możliwe było maksymalne wykorzystanie i włączenie do produktu finalnego wszystkich materiałów używanych w procesie.

3. Ograniczanie zużycia niebezpiecznych związków chemicznych

Jeśli jest to możliwe, metody syntezy powinny być tak zaprojektowane, aby używane były (jako substraty) i wytwarzane jedynie takie substancje, które nie są toksyczne bądź tylko w niewielkim stopniu oddziałują niekorzystnie na środowisko i organizmy żywe.

4. „Projektowanie” bezpiecznych produktów chemicznych

Produkty chemiczne powinny być projektowane i używane w ten sposób, aby spełniały swoją funkcję przy minimalizacji ich toksyczności.

5. Używanie bezpiecznych rozpuszczalników i odczynników chemicznych tam gdzie to jest możliwe lub zapewnić by nie stanowiły zagrożenia podczas ich stosowania.

6. Efektywne wykorzystywanie energii

Zapotrzebowanie na energię niezbędną do prowadzenia procesów chemicznych powinno być rozpatrywane przy uwzględnieniu aspektów środowiskowych i ekonomicznych. Jeśli jest to możliwe reakcje chemiczne powinny być prowadzone w warunkach otoczenia (temperatura, ciśnienie).

7. Wykorzystywanie surowców ze źródeł odnawialnych

Surowce i materiały używane w procesach wytwarzania chemikaliów powinny raczej pochodzić ze źródeł odnawialnych niż ze źródeł nieodnawialnych wszędzie tam gdzie jest to możliwe z technologicznego i chemicznego punktu widzenia.

8. Ograniczanie wykorzystywania procesów derywatacji

Należy ograniczyć lub unikać niepotrzebnych procesów derywatacji (wykorzystanie grup blokujących, grup ochronnych /procesów usuwania grup ochronnych, procesów czasowej modyfikacji fizykochemicznej). Procesy te wymagają dodatkowych odczynników oraz mogą stanowić dodatkowe źródło odpadów.

9. Wykorzystywanie katalizatorów w procesach i reakcjach chemicznych.

Wytwarzanie produktów chemicznych na drodze katalitycznej (z użyciem katalizatorów o możliwie dużej selektywności) jest korzystniejsze niż prowadzenie reakcji w warunkach stechiometrycznych.

10. Poszukiwanie możliwości degradacji

Produkty chemiczne powinny być zaprojektowane w ten sposób by po okresie ich użytkowania nie stanowiły trwałych zanieczyszczeń środowiska i by możliwa była ich bezpieczna degradacja.

11. Wprowadzenie analityki procesowej w czasie rzeczywistym

Konieczny jest rozwój procedur analitycznych, które umożliwiają kontrolę przebiegów procesów technologicznych w czasie rzeczywistym (ze względu na możliwość tworzenia się niebezpiecznych substancji w trakcie niekontrolowanego przebiegu procesu wytwórczego).

12. Zapewnienie właściwego poziomu bezpieczeństwa chemicznego

Substancje i forma fizyczna substancji używanych w procesach chemicznych powinny być dobrane w ten sposób, aby zminimalizować niebezpieczeństwo wypadków chemicznych wliczając w to wybuchy, pożary oraz wycieki.